

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO  
PROGRAMA DE FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

**Estudos dosimétricos da hidroxiapatita por ressonância  
paramagnética eletrônica e termoluminescência**

Luiz Carlos de Oliveira

Ribeirão Preto, SP  
2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO  
PROGRAMA DE FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

**Estudos dosimétricos da hidroxiapatita por ressonância  
paramagnética eletrônica e termoluminescência**

Luiz Carlos de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada à Banca Examinadora do Programa de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor.

Orientador: Oswaldo Baffa Filho

Ribeirão Preto, SP  
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE DOCUMENTO, POR MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

108 p. Oliveira, L. C.  
Estudos dosimétricos da hidroxiapatita por ressonância paramagnética eletrônica e termoluminescência.  
Luiz Carlos de Oliveira  
– Ribeirão Preto/ SP, 2010.

Orientador: Oswaldo Baffa Filho.  
Tese (doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

Datação, Hidroxiapatita, Ressonância Paramagnética Eletrônica  
Decomposição de espectro, Termoluminescência .

Título em Inglês: Hydroxyapatite dosimetric studies by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence  
Palavras-chave em Inglês: Dating, Thermoluminescence, Electron Paramagnetic Resonance, Hydroxyapatite, Spectrum deconvolution

# Resumo

Oliveira, L.C. **Estudos dosimétricos da hidroxiapatita por ressonância paramagnética eletrônica e termoluminescência.** Tese (Doutorado)–Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

Estudos dosimétricos em hidroxiapatita (HAp) podem ser utilizados para a determinação da dose absorvida em tecidos duros em diversas situações, tais como acidentes radiológicos, controle de processos de esterilização e datação arqueológica. Essa tese apresenta estudos da resposta à dose de radiação tanto do sinal de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) quanto de termoluminescência (TL) para HAp.

A fauna de mamíferos fósseis encontrada na Planície Costeira do Rio Grande do Sul é conhecida desde o final do século XIX, porém ainda pouco se sabe sobre seu contexto bio e cronoestratigráfico. Neste trabalho foram datadas, por RPE, onze amostras de dentes de mamíferos extintos, coletados no Arroio Chuí e ao longo da praia, proveniente do sul da costa do Rio Grande do Sul. As idades obtidas para essas amostras contribuem para um melhor entendimento da origem dos depósitos fossilíferos.

Em um segundo momento do trabalho, é proposto um novo procedimento de decomposição de espectros complexos de RPE, voltados para a dosimetria e datação. O método consiste na utilização de funções do pacote de funções do software "Easyspin", que é gratuito, associadas a métodos de minimização de funções. Após a validação, o método foi aplicado na decomposição de espectro de duas amostras de dentes de *Stego-mastodon waringi*, provenientes do nordeste do Brasil. A decomposição visa verificar o efeito que tem as componentes sobrepostas ao sinal dosimétrico sobre o cálculo da dose acumulada e mostrou-se útil para melhorar a precisão na determinação da dose. Por fim, hidroxiapatita sintética carbonatada do tipo-A e hidroxiapatita natural extraída de dentes fósseis foram caracterizadas por TL. Os resultados obtidos por essa técnica mostrou que esses dois tipos de amostra são capazes de responder a radiação ionizante. Contudo, esses mesmos resultados também revelaram a impossibilidade de se fazer dosimetria por termoluminescência com fins à datação, para esse tipo de amostra.

**Palavras-chave:** Datação, Termoluminescência, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Hidroxiapatita, Decomposição de espectro.

# Abstract

Oliveira, L.C. **Hydroxyapatite dosimetric studies by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence.** Thesis (PhD)–Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

Dosimetric studies on hydroxyapatite (HAp) can be used to determine the absorbed dose in hard tissues in several situations, such as radiologic accidents, control of sterilization process and archaeological dating. This PhD thesis presents studies about radiation dose response assessed by electron paramagnetic resonance (EPR) as well as thermoluminescence in HAp.

The fossil mammalian fauna from the Coastal Plain of Rio Grande do Sul State has been known since the late XIX century; however, its biostratigraphic and chronostratigraphic context is still poorly known. The present work describes the results of electron spin resonance (ESR) dating on teeth of extinct mammals collected along the Chuí Creek and coastline. The ages obtained for these samples contribute to a better knowledge about the origin of these fossils. In a second stage of this work, we propose a new EPR spectrum deconvolution (or decomposition) procedure aimed to dosimetry and dating. The method uses the EasySpin (a freeware software) set of functions associated with minimization procedures. After validation, the method was applied in spectrum deconvolution of two *Stegomastodon waringi* enamel samples, originated from northeast of Brazil. The spectrum deconvolution is aimed to verify the superposed components effects on the dosimetric signal over the accumulated dose calculation. The results have shown to be helpful in improving the dose calculation accuracy.

In the last stage of this work, synthetic carbonated A-type hydroxyapatite and natural one were investigated by Thermoluminescence. The obtained results show that the two samples respond linearly to the ionizing radiation dose. However, the short thermoluminescent glow-peak lifetime suggests that it's inadequate for dating purpose.

**Keywords:** Dating, Thermoluminescence, Electron Paramagnetic Resonance, Hydroxyapatite, Spectrum deconvolution.

# Agradecimentos

Ao meu orientador e amigo, Prof. Oswaldo Baffa, pela orientação nesse trabalho e também pela confiança depositada em mim. A minha admiração e respeito por sua pessoa me motivou a buscar horizontes ainda mais distantes.

À Profa. Angela Kinoshita pela grande ajuda nos trabalhos, principalmente quando eu iniciei minhas primeiras medidas.

Ao prof. Eduardo Yukihiro da "Oklahoma State University-US", por ter viabilizado a minha ida ao seu Departamento onde pude realizar as medidas de termoluminescência.

Aos técnicos de laboratório, Carlão, Lourenço e Aziane por me darem o seu apoio técnico quando precisei.

Às secretárias Nilza Marina e Inês, pela sua dedicação e eficiência.

À minha noiva e à minha família pelo apoio incondicional durante esta jornada.

Aos bons amigos da república citados em ordem alfabética, David, Evandro A., Evandro N., Quintino, Sabrina, Sidney pela amizade e apoio nas horas de angústia.

Aos colegas e amigos do departamento, especialmente ao Diogo Porfírio, pelas constantes ajudas em problemas envolvendo programação, e também ao Jorge Gomez por suas sugestões.

Aos demais colegas e amigos da pós-graduação, Gisene, Tiago, André, Sérgio, José e Marcelo, pelas críticas e sugestões.

Ao CNPq pela bolsa e a FAPESP pelo apoio financeiro.

*À minha noiva Elisângela, aos meus pais, irmãos e tios*

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentação teórica</b>	<b>10</b>
2.1 Princípios de RPE . . . . .	10
2.1.1 O fator g . . . . .	12
2.1.2 Saturação do sinal RPE e relaxação . . . . .	13
2.1.3 Estrutura hiperfina . . . . .	15
2.1.4 Espectrômetro de RPE . . . . .	16
2.2 Termoluminescência . . . . .	17
2.3 Sistema de dosimetria termoluminescente . . . . .	19
2.3.1 Curva de emissão termoluminescente . . . . .	20
2.4 Modelos de termoluminescência . . . . .	21
2.4.1 Cinética de primeira ordem . . . . .	21
2.4.2 Cinética de segunda ordem . . . . .	22
2.4.3 Cinética de ordem geral . . . . .	23
2.4.4 Dosimetria termoluminescente (TLD) . . . . .	23
2.5 Dosimetria e datação por RPE . . . . .	24
2.6 Princípios básicos da dosimetria . . . . .	25

---

<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>28</b>
3.1	Amostras naturais . . . . .	28
3.1.1	Amostras de Alagoas . . . . .	28
3.1.2	Amostras do Rio Grande do Sul . . . . .	28
3.2	Preparação das amostras naturais . . . . .	29
3.3	Medidas de RPE das amostras FURG . . . . .	30
3.4	Medidas de RPE das amostras de Alagoas . . . . .	30
3.4.1	Medidas no espectrômetro de banda-X . . . . .	30
3.4.2	Medidas no espectrômetro de banda-K . . . . .	31
3.5	Análise do sinal de RPE . . . . .	32
3.6	Correção da linha de base . . . . .	33
3.7	Medida do fator $g$ . . . . .	34
3.8	O método das doses aditivas e o cálculo de $D_e$ . . . . .	34
3.9	Determinação da taxa anual de dose e idade . . . . .	36
3.10	Amostras de HAp sintética . . . . .	39
3.10.1	Medidas de TL . . . . .	40
3.10.2	Medidas de RPE . . . . .	41
3.11	Análise da curva de emissão TL . . . . .	41
3.11.1	Método da subida inicial . . . . .	42
3.11.2	Curva $T_m - T_{STOP}$ . . . . .	42
3.12	Decomposição de espectro em suas componentes . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>49</b>
4.1	Datação das amostras FURG . . . . .	51
4.2	Método Numérico . . . . .	57
4.3	Sobreposição de sinais e estimativa da $D_e$ . . . . .	65
4.4	Medidas de Termoluminescência . . . . .	73
4.4.1	Resposta à dose . . . . .	74
4.4.2	Estudo do decaimento . . . . .	75

---

4.4.3	TL das amostras naturais . . . . .	83
4.5	Correlação dos sinais de RPE com os de TL . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>90</b>
5.1	Das datações das amostras FURG . . . . .	90
5.2	Sobre o método numérico e a datação das amostras de Alagoas . . . . .	91
5.3	Das investigações das HAp sintética e natural por TL e RPE . . . . .	92
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>93</b>
<b>A</b>	<b>Apêndices</b>	<b>102</b>
A.1	Rotinas utilizadas para o ajuste de espectros . . . . .	102

# Lista de Figuras

2.1	Desdobramento Zeeman para $L = 0$ e $S = 1/2$ na condição de ressonância . . .	12
2.2	Espectro para diferentes simetrias do fator $g$ . . . . .	13
2.3	Desenho esquemático de um espectrômetro de banda-X. . . . .	17
2.4	Esquema de excitação e estimulação térmica em um material que exhibe TL . . .	18
2.5	Curva de resposta TL de um material de um material em função da exposição .	19
2.6	Esquema simplificado do sistema leitor termoluminescente. . . . .	20
2.7	Curva de emissão TL típica do LiF (TLD100). . . . .	21
2.8	Espectro de RPE do esmalte . . . . .	26
3.1	Amplitude do sinal RPE em função da raiz quadrada da potência de microondas	31
3.2	Diversas maneiras de se determinar a amplitude do sinal de RPE . . . . .	32
3.3	A influência da linha de base na dosimetria . . . . .	33
3.4	Determinação da dose ( $D_e$ ) usando o método das doses aditivas . . . . .	35
3.5	Exemplos de amostras para as quais o ajuste linear parece a melhor opção . . .	36
3.6	As diferentes componentes das radiações naturais extenas . . . . .	38
3.7	Elementos possíveis de serem determinados por ativação com Nêutrons. . . . .	39
3.8	Protocolo experimental de determinação da dose, $D_e$ . . . . .	40
3.9	Esquema das curvas $T_m - T_{stop}$ . . . . .	43
3.10	Figuras que explicam como o processamento matemático foi efetuado . . . . .	47
3.11	Fluxograma mostrando a dinâmica de funcionamento do programa . . . . .	48
4.1	Espectros de RPE de algumas das amostras estudadas sem doses aditivas . . . .	52
4.2	Curva de calibração de uma das amostras do Arroio Chuí . . . . .	53

4.3	Espectro de RPE em banda-X (B) e banda-K (A) da amostra AL2 . . . . .	58
4.4	Espectro de RPE de banda-K da amostra AL1 . . . . .	60
4.5	Ajuste numérico do espectro de RPE de banda-K da amostra AL2 . . . . .	62
4.6	Espectros de RPE de uma amostra à diferentes ângulos na cavidade . . . . .	63
4.7	Espectro de RPE experimental e ajustado da amostra AL2 . . . . .	64
4.8	Gráfico mostrando os resultados obtidos pelos diversos métodos . . . . .	68
4.9	Curvas de calibração . . . . .	69
4.10	Gráfico mostrando o método do platô . . . . .	70
4.11	Doses obtidas usando as diversas linhas presentes no espectro da amostra AL1.	71
4.12	Doses obtidas usando as diversas linhas presentes no espectro da amostra AL2.	72
4.13	Curva de emissão TL das amostras carbonatada (cal 4) e não carbonatada (cal L)	74
4.14	Variação da intensidade TL da amostra cal 4 em função da concentração de $\text{CO}_2^-$	75
4.15	Decaimento isotérmico do pico TL da amostra cal 4 . . . . .	76
4.16	Gráfico da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura, ( $T_m^2\beta$ versus $1/T$ .)	79
4.17	Curva com a variação da energia de ativação com a temperatura . . . . .	80
4.18	Ajuste dos dados experimentais usando o modelo de ordem geral . . . . .	81
4.19	Curva dose resposta da amostra cal 4 . . . . .	82
4.20	Ajuste linear pelo método da subida inicial . . . . .	83
4.21	Curva de emissão TL da amostra LGP-T0001 . . . . .	85
4.22	Curva de emissão TL da amostra LGP-T0001 . . . . .	86
4.23	Espectro de RPE (integrado) da amostra cal-4h . . . . .	88
4.24	Espectro de RPE da amostra cal-4 . . . . .	89

# Lista de Tabelas

2.1	Taxas de dose do U e Th gerados pela cadeia de decaimento, e K . . . . .	27
3.1	Tabela com o teor de $CO_2^-$ nas amostras de HAp sintética. . . . .	40
4.1	Concentração de radioisótopos presente nas amostras. . . . .	53
4.2	Concentração de radioisótopos presentes nos sedimentos. . . . .	53
4.3	Taxa anual das doses interna e externa usadas no cálculo das idades . . . . .	54
4.4	Dose arqueológica e idades obtidas . . . . .	55
4.5	Tabela com a distribuição das idades dos fósseis . . . . .	57
4.6	Parâmetros obtidos com o ajuste numérico . . . . .	63
4.7	Concentração de radioisótopos presentes nas amostras alagoas . . . . .	73
4.8	Tabela com as taxas anuais de dose e as idades das amostras AL1 e AL2 .	73
4.9	Parâmetros obtidos através da simulação usando o modelo . . . . .	80
4.10	Parâmetros obtidos por meio do ajuste da curva de absorção por gaussianas . .	88

# Lista de Abreviações e Símbolos

HAp	-	Hidroxiapatita
RPE	-	Ressonância Paramagnética Eletrônica
TL	-	Termoluminescência
PCRS	-	Planície Costeira do Rio Grande do Sul
$D_e$	-	Dose acumulada
DA	-	Dose arqueológica
TLD	-	Dosimetria por termoluminescência
$\beta$	-	Taxa de aquecimento
$1\text{Gy} = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$	-	Gray
$g$	-	fator de desdobramento espectroscópico, $g=2,00023$ para o elétron livre

# Capítulo 1

## Introdução

Os métodos de datação envolvem a medida de alguma propriedade do material em estudo que varia com o tempo. O método do carbono-14, por exemplo, mede a quantidade desse radioisótopo instável e através dessa medida pode-se inferir a idade da amostra em análise. No entanto, esse método é eficiente somente para amostras ricas em carbono, como é o caso de amostras biológicas. Já o método de datação por termoluminescência (TL), a luz emitida pelos cristais, quando aquecido, é o indicador da idade.

De modo geral, podemos imaginar o processo de datação como a leitura do tempo em um relógio, ligado a cada processo físico. Para que esse relógio possa funcionar como um indicador de idade ele deve conter um mecanismo de disparo, uma base de tempo e um mostrador. O mecanismo de disparo será em geral algum processo físico, químico ou biológico que define o início da contagem de tempo ou o "tempo zero". Por exemplo, quando um determinado ser vivo morre cessa a absorção de carbono em geral e em particular do C-14. Será essa quantidade de C-14 que irá decair com o passar do tempo e permitirá encontrar a idade. Uma medida da concentração de C-14 presente na atmosfera, passível de ser incorporado pelos seres vivos é fundamental nesse método. No caso da TL quando uma cerâmica é levada ao forno para a sua queima, as temperaturas atingidas nesse processo fazem com que todos os pares elétron-buraco se recombinem e a luz total resultante desse processo seja emitida, cancelando qualquer informação dessa natureza previamente armazenada. O mesmo acontece quando um mineral é cristalizado a partir de uma solução saturada. Logo, com o passar do tempo a radiação ionizante

à que a amostra está exposta no ambiente irá criar o mesmo mecanismo para a produção de luz medida na TL e de radicais livres utilizados na datação por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Conhecido o mecanismo de disparo do nosso relógio, vamos agora discutir a nossa base de tempo. A base de tempo aqui é algo equivalente ao pêndulo do relógio, que ao executar um movimento periódico pode ter suas oscilações contadas e fornecer uma indicação do tempo transcorrido entre dois eventos. No caso da datação arqueológica precisamos de uma base de tempo adequada à grandeza do período que queremos medir. Os decaimentos radioativos têm constantes de decaimento ou meia-vida da ordem de milhares de anos e são usualmente empregados como base de tempo para as datações. O mostrador nessa analogia é a propriedade física que estamos medindo, radioatividade ou concentração de C-14, luz emitida ou a concentração de espécies paramagnéticas, como medido na espectroscopia por RPE.

A Espectroscopia de RPE tem sido extensamente aplicada na determinação de dose acumulada em dentina de amostra paleontológicas e/ou arqueológicas como também em dosimetria retrospectiva de acidentes radiológicos [1–6].

A Datação por RPE, de modo geral, cobre uma ampla faixa de tempo estendendo-se desde centenas até milhões de anos [7]. Merece destaque o período entre 40.000 e 200.000 anos que está além do período que pode ser datado pela técnica de C-14 e é muito recente para o período em que pode ser empregada a técnica  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . [8–10].

A datação por RPE, assim como a datação por TL baseia-se nos efeitos da radiação ionizante sobre o material. Elétrons desemparelhados ou buracos são produzidos pela radiação ionizante em materiais sólidos e ficam aprisionados por impurezas ou defeitos da rede, originalmente presentes ou induzidos pela radiação. A radiação natural é emitida por elementos radiativos como o Urânio ( $^{238}\text{U}$ ), Tório ( $^{232}\text{Th}$ ), Potássio ( $^{40}\text{K}$ ) presentes no ambiente e no material, além da radiação cósmica. A idade é obtida dividindo-se a dose acumulada no material pela taxa de dose anual da radiação externa (ambiental) e interna (devido aos radioisótopos presentes no próprio material). A concentração de elétrons desemparelhados é determinada pela Espectroscopia por RPE, o qual é posteriormente convertida em dose acumulada, também chamada de Dose Arqueológica (DA). Esta conversão é realizada pelo método denominado de Doses Aditivas [11]. A idéia do método é de que, se podemos conhecer a concentração de defeitos no futuro, podemos

também estimar o tempo decorrido até a presente concentração. Dessa forma, doses aditivas conhecidas são aplicadas no material para produzir defeitos adicionais e os valores das intensidades dos espectros de RPE são usados para construir a curva dose - resposta e assim determinar a AD. Em outras palavras, a irradiação "artificial", feita no laboratório usualmente por fontes radiativas de  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{60}\text{Co}$  são usadas como uma espécie de "máquina do tempo" para produzir uma concentração de spins que existiria no futuro. A intensidade do sinal de RPE aumenta em função da dose absorvida da irradiação artificial. A DA é determinada a partir do crescimento da intensidade do sinal.

Na datação por RPE, a idade do material é dada pela concentração de elétrons desemparelhados em defeitos e alguns eventos podem "zerar" a idade. Dentre estes, o processo de cristalização e a exposição ao calor são os mais frequentes. Em espeleotemas, a intensidade do sinal é praticamente zero na superfície, enquanto que em seu interior os carbonatos apresentam um sinal bastante intenso. Este fato deve-se ao constante processo de cristalização, sendo que, na superfície a dose acumulada é sempre menor. Comportamento semelhante é encontrado em materiais biológicos como conchas, corais, onde esse processo de cristalização também ocorre. A ação do calor em argilas, utilizadas em cerâmicas, anula os defeitos existentes em quartzo e feldspatos. Com isso, o tempo é "zerado" pela ação do calor e os centros detectados por RPE são aqueles gerados pela radiação após esse evento. Com isso, a datação por RPE pode ser aplicada em rochas e minerais aquecidos pelo homem ou por eventos geotérmicos como erupção vulcânica [11]. A taxa de dose proveniente de elementos radioativos presentes no solo e no próprio material pode ser calculada através da concentração de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ . Estas concentrações podem ser determinadas, por exemplo, pela técnica de Ativação Neutrônica (NAA). A taxa de dose anual devido aos raios cósmicos é de aproximadamente 0,25 mGy/ano [12].

Entre as principais vantagens da dosimetria/datação por RPE pode-se apontar a não destruição da dose acumulada da amostra durante a medida. Em casos em que as amostras arqueológicas são muito valiosas e a pulverização não é aceitável, seus fragmentos podem ser utilizados, em vez da forma pulverizada.

Historicamente, a primeira aplicação importante do uso de RPE a problemas de datação foi no trabalho de Ikeya [13] na caverna de Akiyoshi, no Japão. O sucesso desse estudo feito em

calcita da estalagmite conduziu a uma série de outras investigações usando os carbonatos de cálcio em várias formas. Aos poucos, a datação por RPE tem sido aplicada em vários outros materiais, algumas revisões [7, 14] mostram o crescimento do seu uso.

Desde a década de 1980, a datação de esmalte de dentes fósseis por RPE tem sido extensamente empregada (e.x. [15]). Nesses estudos, o sinal dosimétrico com os fatores giromagnéticos em torno de  $g=2.0018$  e  $1.9977$  [16, 17] foi tratado como um sinal devido a um tipo de defeito com simetria anisotrópica, e a amplitude de pico a pico do sinal derivado foi usado na determinação da dose acumulada, usualmente referida como:  $D_e$ . No entanto, logo surgiram evidências de que esse sinal era composto [18]. A utilização do espectro de RPE dos tecidos calcificados na determinação de dose exige o conhecimento do comportamento das espécies que são produzidas pela irradiação destes materiais. Nestes sistemas biológicos este sinal sofre a superposição de outras linhas associadas a outros radicais, que introduz incerteza na determinação da dose, principalmente no caso de baixas doses (dosimetria de acidentes).

Recentemente, várias tentativas têm sido feitas para isolar o sinal de datação [19–21]. Contudo, mais estudos são necessários para que se tenha um maior entendimento do comportamento dos centros paramagnéticos responsáveis pelo sinal dosimétrico. Além do estudo do sinal por espectrômetros de maior frequência, estudos utilizando modelos teóricos são também de grande importância na busca de um maior entendimento das influências de sobreposição de picos sobre o cálculo da dose.

Vários softwares são destinados a simulação de espectros de RPE, mas a maioria deles apresenta limitações substanciais. Essas limitações se dão devido ao fato desses programas serem destinados a aplicações especiais e/ou sistemas de spins. Eles não podem ser estendidos ou modificados facilmente. Capacidade de visualização é raramente incluída [22], e se disponível, elas são restritas a situações especiais. Programas com interface gráfica, embora muito bons como o Simfonia [23], por exemplo, tem a desvantagem de serem muito inflexíveis frente a possibilidade de novas aplicações.

Recentemente Stoll [24] desenvolveu um pacote de funções que simulam espectros de RPE dos mais variados tipos [25, 26] com a proposta de solucionar algumas das limitações acima citadas. Esse software, chamado "EasySpin" é escrito em MATLAB<sup>®</sup> é disponibilizado livre-

mente pelo autor no endereço eletrônico mostrado na referencia[27].

MATLAB é uma linguagem de programação de "alto nível"na qual é possível executar intensivas tarefas computacionais mais rapidamente do que algumas das mais tradicionais linguagens de programação como C, C++ e FORTRAN. Não obstante, mesmo com todas essas propriedades, o Easyspin não tem uma função específica que possibilite o ajuste de espectros com mais de um sistema de spins. Mesmo com as características de flexibilidade e com uma grande variedade de tipos de funções, o easyspin não possui uma função específica que possibilite fazer estudos quantitativos por meio de ajustes numéricos. É intuitivo pensar que se existisse a possibilidade de unir as características de simulação do EasySpin como uma ferramenta de minimização numérica, ter-se-ia uma eficaz ferramenta de análise, que poderia ser aplicada no estudo quantitativo de espectros de RPE complexos.

O fenômeno da termoluminescência já é conhecido há bastante tempo. Em 1663 Robert Boyle já notificava à "Royal Society", em Londres, haver observado a emissão de luz por um diamante, quando este fora aquecido no escuro [28–30]. A partir de então um grande número de cientistas, alguns famosos como Henry Becquerel, passaram a trabalhar com o fenômeno e em 1904 Marie Curie observou que as propriedades TL dos cristais podiam ser restauradas expondo-os à radiação do rádio [30]. Entre 1930 e 1940 Urbach realizou trabalhos experimentais e teóricos com termoluminescência [29, 30]. E em 1945 Randall e Wilkins desenvolveram um primeiro modelo [31] que permitiu cálculos quantitativos da cinética termoluminescente. Posteriormente, foram desenvolvidos outros modelos, baseados no de Randall e Wilkins, na tentativa de ajustar melhor a teoria aos resultados experimentais.

A aplicação da termoluminescência à dosimetria das radiações ionizantes data de 1940, quando o número de trabalhadores expostos a estas radiações aumentou e foram iniciados esforços no sentido de se desenvolver novos tipos de dosímetros [32]. Entre os pioneiros da dosimetria termoluminescente, os mais importantes foram, inquestionavelmente, Daniels, a partir de 1953, e Cameron, a partir de 1961, com suas pesquisas sobre o uso do fluoreto de lítio, LiF, como dosímetro termoluminescente [28–30, 32]. Preferencialmente, o dosímetro deve ser tecido equivalente, isto é, possuir número atômico efetivo próximo ao do tecido biológico que se quer medir a dose absorvida. Os materiais TL mais utilizados na monitoração individual são

o LiF:Mg, Ti, o LiF:Mg,Cu,P e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por possuírem número atômico efetivo próximo aos dos tecidos, e o  $\text{CaF}_2$  e o  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ , por sua alta sensibilidade. O objetivo primário da dosimetria pessoal é a monitoração da dose de radiação recebida pelo trabalhador durante exposição ocupacional de rotina. O intervalo de exposição de interesse é de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}$  Sv, com uma incerteza de 10 - 20%.

No decorrer dos últimos anos, os dosímetros TL vêm substituindo os filmes dosimétricos, principalmente na monitoração individual, uma vez que estes possuem algumas limitações tais como o desvanecimento da imagem, sensibilidade à umidade, reprodutibilidade pobre, intervalo limitado de dose e de sensibilidade, e necessita de sala escura para a sua revelação.

Mais recentemente, vêm sendo desenvolvidos vários processos industriais, os quais envolvem aplicações de doses altas. Na dosimetria de doses altas estão envolvidas medidas de dose da ordem de  $10^2$  -  $10^8$  Gy, isto é, são medidas efetuadas em condições extremas, derivadas das aplicações industriais da radiação tais como a esterilização de material cirúrgico, irradiação de alimentos, cura de tintas e vernizes, irradiação de pedras semipreciosas, polimerização etc. Na natureza existem diferentes materiais termoluminescentes, mas para finalidades práticas, precisam cumprir algumas características importantes, pois devem apresentar:

- resposta linear para um amplo intervalo de dose;
- resposta pouco dependente da energia dos fótons;
- alta sensibilidade mesmo para doses pequenas;
- resposta estável, mesmo sob condições climáticas diferentes;
- boa reprodutibilidade, mesmo para pequenas doses;
- curva de emissão simples com um único pico de emissão.

Naturalmente, nenhum material termoluminescente reúne todas as características supracitadas, portanto, com a finalidade de se obter um dosímetro TL o mais eficiente possível, várias combinações têm sido estudadas para que reúnam a maior quantidade possível dessas características.

Com o fim de se encontrar um dosímetro com propriedades semelhantes aos dos tecidos ósseos, vários autores tem investigado a hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  por meio das técnicas de TL [33, 34] e RPE [7, 11], uma vez que este é o principal constituinte de ossos e dentes. Porém, para que um determinado material seja útil como dosímetro TL é necessário que o mesmo apresente uma curva de emissão com intensidade e sensibilidade apropriadas, de forma a permitir a quantificação da resposta do sinal com respeito às doses recebidas.

Buscando aumentar a sensibilidade do pico TL em  $150^\circ\text{C}$  em HAp sintética, Fukuda [34] dopou amostras de HAp sintética com cobre e verificou que a mesma teve sua intensidade aumentada em 5 vezes, em comparação com a não dopada, quando previamente irradiada com raios-x. Já em seu trabalho, Oliveira [35], verificou que quando a HAp sintética era carbonatada (processo que leva a substituição de sítios  $\text{OH}^-$  e  $\text{PO}_4^{2-}$  por íons carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$ ) a mesma passava a possuir a capacidade de acumular dose.

Em um trabalho publicado em 2007, foi demonstrado que o sinal de luminescência opticamente estimulado (OSL)<sup>1</sup>, em amostras de dentes humano, respondia linearmente à dose [36]. A técnica de OSL usa luz para estimular o sinal de luminescência em amostras previamente irradiadas. Nesse estudo, a detecção mínima foi de 4 a 6 Gy em condições de laboratório. O sinal de OSL das amostras dental foi observado usando luz infravermelha, azul e verde como fonte estimulante. Contudo, luz azul e verde funcionando como fonte estimulante e a luz ultra violeta como detectável mostrou ser a condição mais apropriada.

Em 2008, Meriç e colaboradores [37] tiveram sucesso em fazer dosimetria em amostras antropológicas de osso cortical, osso trabecular e dentes usando OSL estimulada no infravermelho. Nesse trabalho foi mostrado que o sinal induzido pela radiação ionizante respondia linearmente à dose.

Baseado no que foi discutido acima, o presente trabalho tem como eixo central a dosimetria em hidroxiapatita (sintética ou natural) com fins para a datação e investigação de novos materiais para a dosimetria em geral, e se propõe alcançar vários objetivos:

(1) Datar por RPE onze amostras de dentes de mamíferos fósseis provenientes da Planície Costeira do Rio Grande do Sul. Essa fauna de mamíferos fósseis é conhecida desde o final do século

---

<sup>1</sup>Sigla em inglês para optically stimulated luminescence

XIX, porém, ainda pouco se sabe sobre seu contexto bio- e cronoestratigráfico; novos estudos, contudo, têm ajudado a reverter esse quadro. Com essas datações, pretende-se contribuir com a adição de novas informações que possam ajudar nessa tarefa.

(2) Investigar a possibilidade de se descrever o espectro composto de RPE das amostras naturais de hidroxiapatita em termos de suas componentes. Com isso pretende-se investigar a contribuição que tem as várias componentes sobrepostas ao sinal dosimétrico no cálculo final da paleodose. Esse procedimento será feito por meio do uso do programa "EasySpin". Após a validação, a metodologia será empregada na datação de duas amostras provenientes do nordeste. Nessa região do Brasil tem sido documentada uma fauna pleistocênica de mamíferos de grande porte, já extintos, conhecidos como mamíferos da megafauna. As datações por RPE destas amostras serão as primeiras realizadas em mamíferos fósseis do Estado de Alagoas. As idades que serão obtidas por RPE poderão ser utilizadas como informação importante no entendimento das razões que levaram ao desaparecimento desses animais.

(3) Investigar se amostras paleontológicas de dentes podem ser utilizadas na datação por TL. Até o presente momento, a dosimetria por RPE do esmalte é o método de datação mais amplamente utilizada. Partindo do princípio de que as amostras de animais extintos já estão fossilizadas, isto é, sua parte orgânica foi substituída por minério, em princípio essas amostras seria passíveis de serem datadas por TL. Isso traria a vantagem da existência de um método adicional para datação.

(4) Verificar se a HAp sintética do tipo-A (grupos carbonatos ocupando sítios das hidroxilas) apresenta o mesmo efeito de ter sua sensibilidade TL aumentada, como ocorreu nos estudos por RPE, e com isso, verificar as possibilidades de dosimetria por TL desse material. Além desse objetivo, a investigação da HAp sintética teve por função a verificação da potencialidade desse tipo de amostras como material capaz em acumular dose. Isso porque, a termoluminescência é um método destrutivo, isto é, uma vez medida, a amostra perde toda a sua informação. Isso deve ser levado em consideração devido ao valor paleontológico que as amostras possuem.

Esse trabalho foi montado com a seguinte estrutura:

No capítulo 2 é feita uma breve abordagem dos princípios básicos das técnicas de RPE e TL, como também, dos princípios básicos da dosimetria empregado nessas técnicas.

No capítulo 3 é descrito como foi feita a preparação das amostras, quais foram os procedimentos de irradiação e quais foram as condições experimentais empregadas nas medidas de RPE e TL. Além disso, uma descrição resumida do aparato experimental é feita para ambas as técnicas. Também são apresentadas as diversas formas de se analisar o espectro de RPE para se obter a dose acumulada.

No capítulo 4 os resultados das datações das amostras provenientes do Rio Grande do Sul são apresentados e discutidos. Ainda nesta seção, é testado e validado o método numérico de decomposição de espectros de RPE sugerido nesse trabalho. Após a validação, o método numérico é aplicado em duas amostras de dentes de animais extintos. Os resultados são apresentados e discutidos. Por fim, são apresentados os resultados da caracterização por TL da hidroxiapatita sintética do tipo-A.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, e no apêndice são acrescentadas as códigos escritos em MATLAB utilizados na decomposição de espectros das amostras de HAp natural.

# Capítulo 2

## Fundamentação teórica

Os primeiros experimentos em ressonância paramagnética eletrônica (RPE) datam de 1945[38]. Desde então, um extenso e contínuo progresso foi efetuado nesse campo, tornando-o importante para cientistas de diversas áreas, tais como: físicos, químicos, biólogos e médicos.

Esse ramo da pesquisa já tem sua estrutura matemática e teórica bastante desenvolvida, e vários livros já foram escritos a fim de condensar toda a literatura esparsa existente sobre o assunto. Nesse capítulo é feita uma abordagem resumida dos princípios básicos da técnica de ressonância do spin eletrônico (RPE) e de suas aplicações à dosimetria e a datação. Também é feita uma descrição do funcionamento de um espectrômetro RPE, incluindo suas partes principais. Para maiores detalhes sobre os princípios de RPE e suas aplicações, o leitor é encorajado a consultar [39–42].

Neste capítulo também é feita uma revisão do fenômeno da termoluminescência relacionado a aplicações dosimétricas. São dados conceitos básicos usando o modelo "uma armadilha um centro de recombinação". Apesar de sua simplicidade a cinética desse modelo oferece um suporte na interpretação de muitas observações.

### 2.1 Princípios de RPE

A espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica aplicável ao estudo de sistemas que apresentam spin eletrônico diferente de zero, tais como átomos e moléculas.

las com elétrons desemparelhados, radicais livres, íons com camadas eletrônicas incompletas, elétrons de condução e defeitos em sólidos [11, 39]. A cada elétron ligado a um centro paramagnético pode ser associado um momento de dipolo magnético total, expresso em termos do momento angular orbital  $\vec{L}$ , e do spin  $\vec{S}$  do elétron, segundo a equação 2.1.

$$\vec{\mu} = -\beta(\vec{L} + g\vec{S}) \quad (2.1)$$

onde:  $\beta$  é o magnéton de Bohr ( $\beta = eh/4\pi mc$ ) e  $g$  é o fator de desdobramento espectroscópico

A aplicação de um campo magnético externo  $\vec{H}$  levanta a degenerescência entre os estados de energia possíveis para um elétron ( $S = 1/2, m_s = +1/2$  ou  $-1/2$ ). A interação desse elétron com o campo magnético é dada pela Hamiltoniana:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

A solução da equação 2.2, que descreve a interação Zeeman do elétron com o campo externo, fornece as energias dos dois estados de spin do elétron. Para  $L = 0$  e um campo magnético  $H_o$  aplicado na direção  $z$  obtém-se:

$$E(m_s) = m_s g \beta H_o \quad (2.3)$$

onde  $m_s$  são as possíveis projeções do spin ao longo do eixo de quantização  $z$ .

O desdobramento Zeeman dos subníveis de energia é ilustrado na figura 2.1. A diferença de energia entre os subníveis, para um dado campo magnético externo  $H_o$ , é dado pela expressão:

$$\Delta E = g\beta H_o \quad (2.4)$$

O fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica consiste na indução de transições entre os estados de spin eletrônico através da absorção de microondas de frequência incidentes numa amostra sujeita a um campo magnético externo ( figura 2.1). As transições acontecem quando a energia da radiação incidente coincide com a diferença de energia entre os subníveis de spin

(condição de ressonância):

$$h\nu = g\mu H_o \quad (2.5)$$

Os fatores  $g$  das espécies paramagnéticas definem a posição do sinal de absorção de RPE e situam-se próximos do valor de  $g$  para o elétron livre. Assim, para a frequência de microondas de 9,5 GHz (banda-X) e 35 GHz (banda-Q), o espectro de absorção é encontrado em torno de campos magnéticos de 350 e 1200 mT, respectivamente [43].

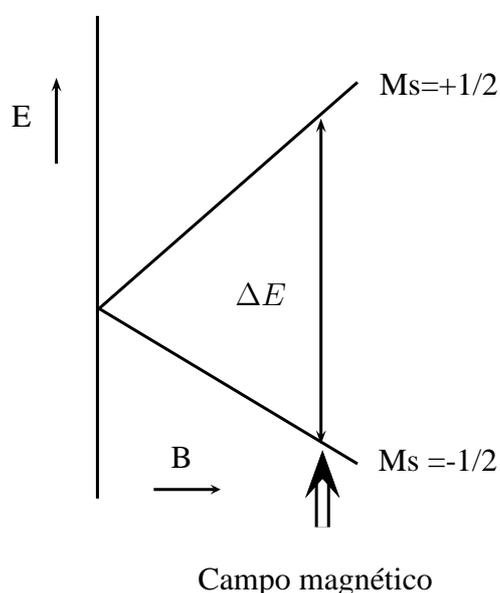


Figura 2.1: Desdobramento Zeeman para  $L = 0$  e  $S = 1/2$ , produzindo um sinal de absorção na condição de ressonância, registrada como a primeira derivada da curva de absorção

### 2.1.1 O fator $g$

Na descrição acima o experimento de RPE foi observado em apenas uma molécula numa direção no campo magnético. O desvio no valor do fator  $g$  medido com relação ao fator  $g$  do elétron livre surge do acoplamento spin-orbita entre os estados fundamental e excitado. Uma vez que os orbitais são orientados na molécula, a magnitude desta resultante é dependente da direção, ou seja,  $g$  é anisotrópico.

Em solução de baixa viscosidade a anisotropia é promediada e temos um valor médio para o fator  $g$ . Todavia, esta não é a situação quando todas as moléculas paramagnéticas estão

fixas, como em um cristal. Desta forma, se a posição de um cristal for mudada em relação ao campo magnético no espectrômetro, o valor de  $g$  deverá variar, devido à anisotropia. Para cada molécula paramagnética existe um único sistema de eixos, denominado "sistema de eixo principal". Os valores de  $g$  medidos ao longo desses eixos são etiquetados de  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ .

A figura 2.2 mostra a absorção e o espectro de RPE para três diferentes classes de anisotropia. Na primeira classe, denominada isotrópico, todos os valores de  $g$  principais são iguais. Na segunda classe, denominada axial, existe um único eixo que difere dos outros dois ( $g_x = g_y \neq g_z$ ). A última classe, denominada rômbrica, ocorre quando todos os fatores  $g$  são diferentes.

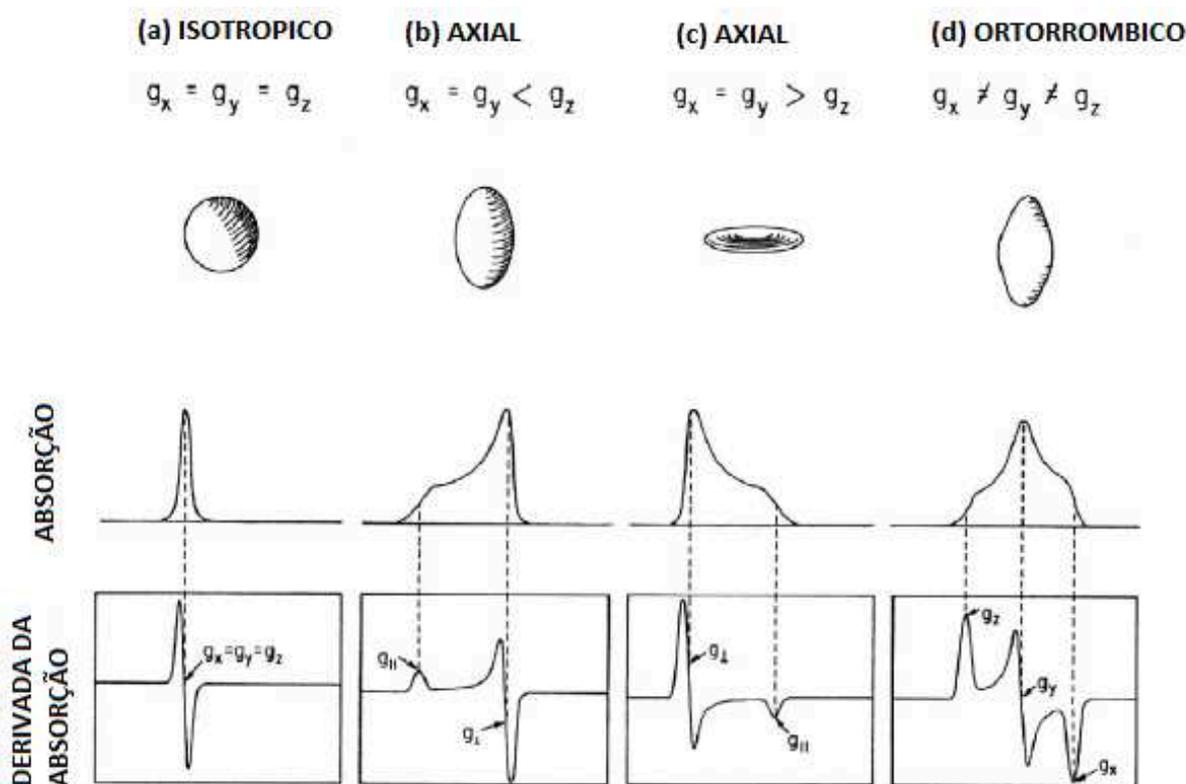


Figura 2.2: Espectro para diferentes simetrias do fator  $g$  para o caso de sistemas paramagnéticos com  $S=1/2$ .

### 2.1.2 Saturação do sinal RPE e relaxação

Para que o sinal de absorção possa ser observado é necessário que seja mantida uma diferença de população entre os dois subníveis de spin. Considerando os spins eletrônicos em

equilíbrio termodinâmico com a rede cristalina e interagindo entre si fracamente, a razão entre as populações dos níveis Zeeman segue uma função distribuição de Boltzmann:

$$N_+/N_- = \exp[-\Delta E/kT] = \exp[-g\mu H_o/kT] \quad (2.6)$$

em que:  $N_+$  e  $N_-$  representam, respectivamente, o número de spins que ocupam o estado  $m_s = +1/2$  e  $-1/2(g\mu_o H)$ , é a diferença de energia entre dois níveis Zeeman sucessivos,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Porém a previsão teórica indica que a diferença de população,  $n$ , entre os Zeemann tende a zero com a absorção de microondas pelo sistema de spins, que resultaria no desaparecimento do sinal RPE, de acordo com as expressões:

$$n = n(0)\exp[-2Pt] \quad (2.7)$$

$$P = dE/dt = nP\Delta E \quad (2.8)$$

aqui  $n = N_- - N_+$  é a diferença de população,  $dE/dt$  é a taxa de absorção de energia do campo de radiação e  $P$  é a probabilidade de transição induzida pelas microondas.

Este resultado conduziria à saturação das linhas de absorção, que seriam observadas apenas por um curto intervalo de tempo. Entretanto, este fenômeno não se verifica devido à existência de mecanismos de transferência de energia do sistema de spins para as vizinhanças (relaxação), que permitem a rápida transferência de spins do estado  $m_s = +1/2$  para o estado  $m_s = -1/2$ , mantendo a diferença de população entre os estados de spins em valores suficientes para a visualização do sinal RPE.

Entre os mecanismos de relaxação destacam-se dois tipos: spin-rede e spin-spin. A relaxação spin-rede se origina da interação entre o spin eletrônico e os campos magnéticos produzidos por vibrações da rede cristalina próximas ao elétron desemparelhado. Estes campos se acoplam ao momento magnético do elétron, produzindo transições entre os estados de spin. A este processo associa-se um tempo de relaxação spin-rede,  $T_1$ , que pelo princípio da incerteza é inversamente proporcional à largura da linha de ressonância.

A relaxação spin-spin surge da interação do spin eletrônico da espécie estudada com campos

magnéticos gerados por outros spins devido a elétrons e núcleos nas vizinhanças. O tempo de relaxação,  $T_2$ , que caracteriza este processo também é inversamente proporcional à largura de linha.

Os tempos de relaxação são característicos de cada espécie paramagnética e estão relacionados ao efeito de saturação do sinal de RPE com o aumento da potência de micro-ondas, de forma que quanto maior o tempo de relaxação, mais rapidamente se obtém a saturação do sinal de RPE. Na análise de espectros complexos, utiliza-se a variação da intensidade das linhas de RPE com a potência de microondas para identificar linhas de ressonância pertencentes a centros paramagnéticos distintos.

### 2.1.3 Estrutura hiperfina

A estrutura hiperfina surge da interação do spin do elétron com o spin nuclear. As interações podem ser de dois tipos: (1) uma interação de contato que é isotrópica e que é originada do deslocamento do elétron desemparelhado sobre o núcleo e (2) a interação dipolar entre spins do elétron e dos núcleos. A interação dipolar é direcional e, portanto anisotrópica.

O resultado da interação hiperfina isotrópica é a produção pelo núcleo de um campo local que atua sobre o elétron. Em geral, haverá  $(2I + 1)$  orientações possíveis do spin nuclear no campo magnético, cada uma correspondendo a uma energia diferente. O spin do elétron desemparelhado "sente" estas diferentes orientações, assim o espectro de RPE é desdobrado em  $(2I + 1)$  linhas de igual intensidade. A magnitude do desdobramento entre as linhas é chamada de constante de desdobramento hiperfino. Para  $n$  núcleos equivalentes, o espectro consiste de  $(2nI + 1)$  linhas cuja intensidade relativas são dadas pelos coeficientes binomial obtidos da expressão  $(1 + x)^n$ .

A equação 2.9 mostra a equação que descreve esse desdobramento. Assim, o efeito da interação hiperfina é adicionar um termo e expressão da energia

$$\Delta E = h\nu = g\beta_o + hAm_I \quad (2.9)$$

Onde o  $A$  é chamada constante de acoplamento hiperfino e  $m_I$  é o número quantum magnético

para os núcleos.

#### 2.1.4 Espectrômetro de RPE

O espectrômetro de RPE consiste basicamente de 4 unidades: unidade de campo magnético, unidade de microondas, a cavidade ressonante e a unidade de detecção, modulação, amplificação e registro de sinal [44]. Um esquema simplificado do equipamento é mostrado na 2.3. O campo magnético é produzido por eletroímãs que geram campos uniformes na região entre os pólos. Um sistema de varredura conectado à fonte possibilita a variação linear do campo magnético entre os pólos do eletroímã.

As microondas são geradas em válvulas eletrônicas especiais, denominada "Klystron", em sistemas mais antigos ou por dispositivos de estado sólido como o "diodo gunn". Por dificuldades instrumentais, os espectrômetros de RPE são construídos para operarem com frequências fixas e variando a intensidade do campo magnético.

A transmissão das microondas a partir do gerador até a cavidade é feita por meio de um guia de onda chamado "circulador", que separa a energia emitida pelo oscilador e a onda refletida pela cavidade, permitindo que apenas a absorção das microondas pela amostra seja registrada pelo detector em uma das extremidades do "circulador". Alternativamente, a energia que alimenta a cavidade pode ser dividida com o sistema de sintonização da amostra pelo "T-mágico".

A frequência das microondas é mantida estável através de um circuito de controle automático de frequência (CAF), que sintoniza a frequência emitida pelo gerador de microondas com a frequência de ressonância da amostra na cavidade.

A cavidade ressonante armazena a energia das microondas em ondas estacionárias produzidas no seu interior, resultando na amplificação do sinal por um fator que varia de  $10^2$  a  $10^4$ . O posicionamento da amostra na cavidade deve ser de forma a ocupar a região de máximo campo magnético e mínimo campo elétrico. As cavidades de espectrômetros que operam com frequência superior aos espectrômetros de banda-X ( $\sim 9,5$  GHz) apresentam variações importantes de sensibilidade com a posição e quantidade de amostra, por isso a dificuldade de sua utilização em medidas quantitativas.

A detecção em fase do sinal de RPE é obtida com a modulação do campo magnético por

meio de bobinas adicionais localizadas nas laterais da cavidade. O sinal de ressonância é modulado com frequência que vai de 10 a 100 kHz e baixa amplitude, melhorando a relação sinal-ruído, como resultado tem-se um sinal DC observado como a primeira ou segunda derivada da curva de absorção. O valor da amplitude de modulação deve atender aos compromissos de maior sensibilidade sem que haja grandes distorções. Valores de modulação em torno de 50% da largura de linha costumam atender a esses compromissos.

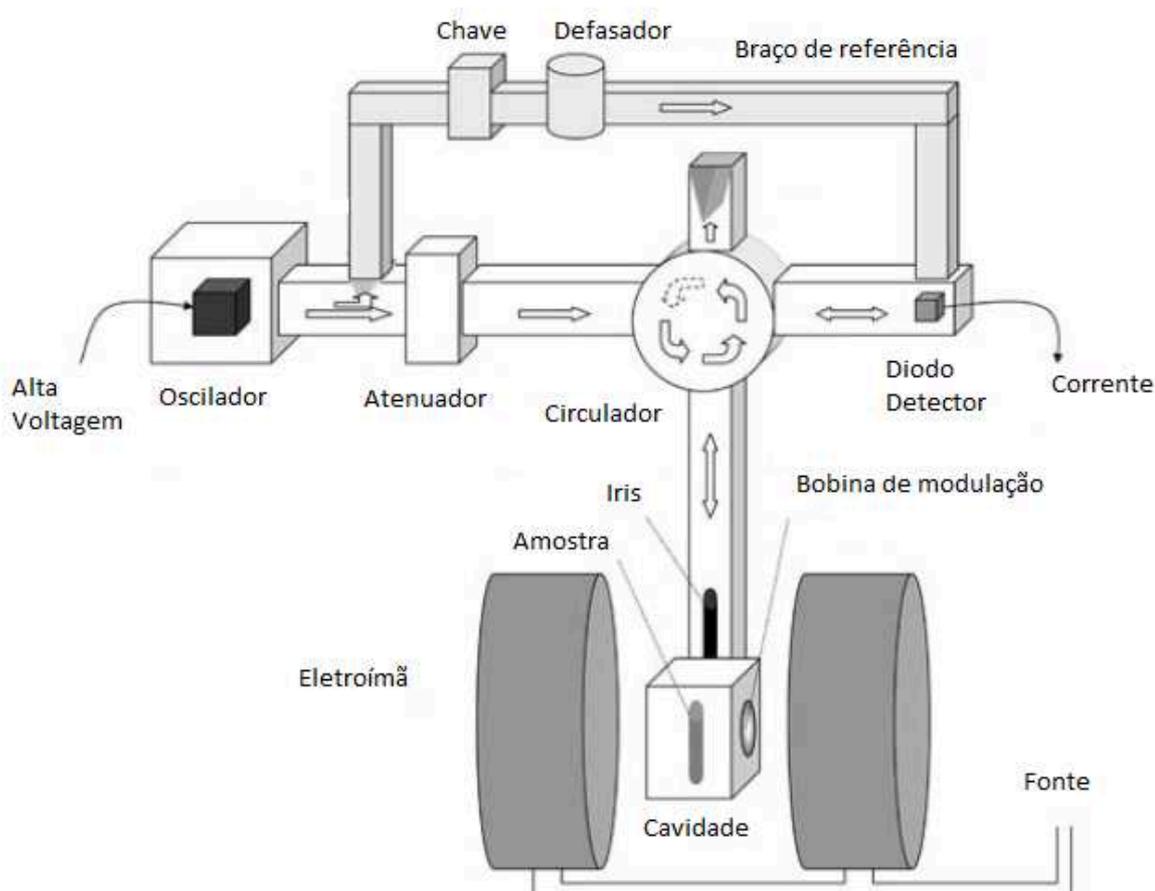


Figura 2.3: Desenho esquemático de um espectrômetro de banda-X.

## 2.2 Termoluminescência

Qualitativamente, o fenômeno de termoluminescência é explicado com a utilização do modelo de bandas para os níveis de energia dos elétrons nos sólidos. Os materiais termoluminescentes são, em geral, policristais, iônicos, nos quais a banda de valência se encontra repleta de

elétrons e a banda de condução vazia, ambas separadas por uma faixa larga de estados energéticos não permitidos aos elétrons e denominados, portanto, banda proibida.

Quando o policristal é exposto à radiação ionizante, são produzidos pares de elétrons e buracos, que migram através do mesmo, até se recombinarem ou serem capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida, denominados armadilhas. Aquecendo-se posteriormente a amostra, os elétrons, ou buracos, conforme o tipo de armadilha, absorvendo energia térmica, escapam das armadilhas, indo os elétrons para a banda de condução e os buracos para a de valência. Sendo as armadilhas de elétrons mais rasas, os elétrons escapam das mesmas antes que os buracos adquiram energia suficiente para se libertarem das suas armadilhas. Esses elétrons vão, então, para a banda de condução e podem movimentar-se livremente no cristal até a recombinação com os buracos aprisionados, eventualmente havendo a emissão de luz. No caso das armadilhas de buracos serem mais rasas, estas são liberadas antes dos elétrons, seguem para a banda de valência e podem movimentar-se com liberdade pelo cristal até se recombinarem com os elétrons aprisionados, podendo, portanto, também, haver a emissão de luz. A liberação simultânea de elétrons e buracos é, ainda, possível, acontecendo a sua recombinação em centros de recombinação, ou centros de luminescência, quando, estão, ocorre a emissão de luz. Um modelo simplificado do fenômeno [45] é mostrado na figura 2.4.

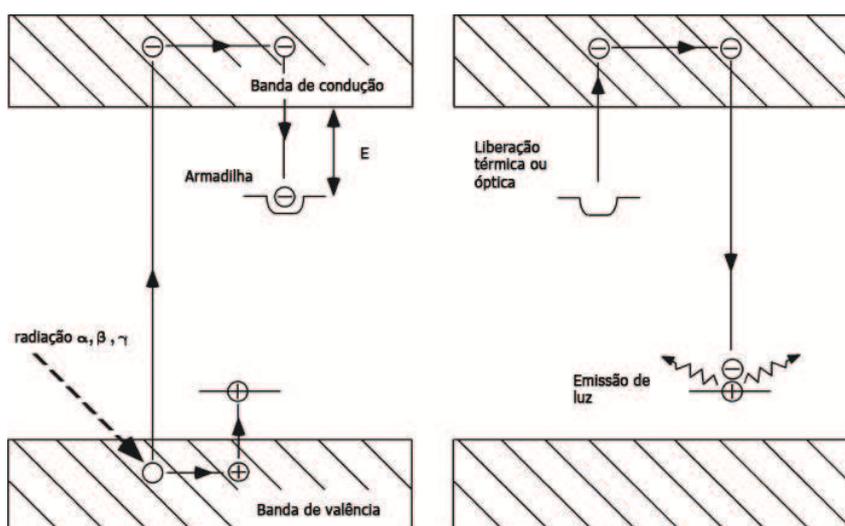


Figura 2.4: Diagrama esquemático de excitação e estimulação térmica em um material que exibe TL [45].

A quantidade de luz emitida é mensurável, aumentando a sua intensidade com a popula-

ção de elétrons ou buracos aprisionados, conforme o tipo de armadilha. Ela cresce com a dose absorvida pelo cristal até atingir um máximo. Desta forma, a luz medida na emissão termoluminescente depende da população de elétrons, ou buracos, que, por sua vez, depende da dose absorvida pelo cristal. Em alguns materiais termoluminescentes a quantidade de luz emitida cresce, de início, linearmente com a dose absorvida de radiação, observando-se posteriormente um crescimento mais rápido do que o linear. A este último comportamento dá-se o nome de supralinearidade, que é representado na figura 2.5.

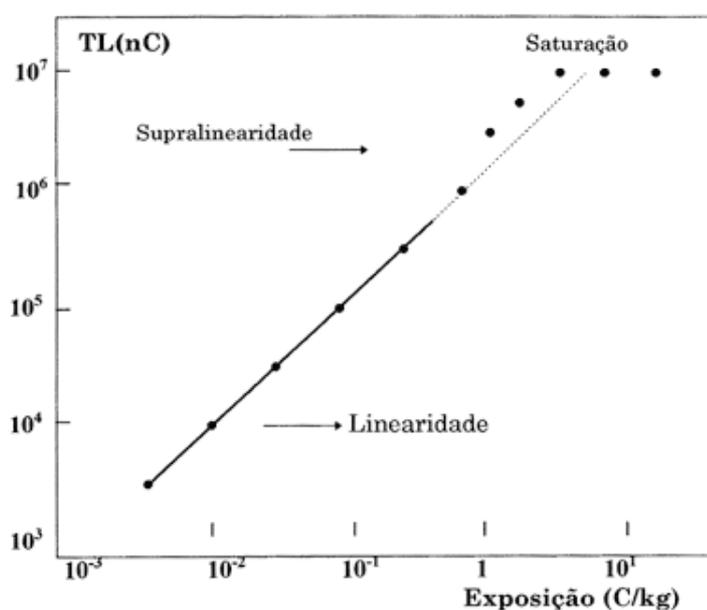


Figura 2.5: Curva típica de resposta TL de um material em função da exposição à radiação

## 2.3 Sistema de dosimetria termoluminescente

A instrumentação necessária para se observar a termoluminescência emitida por materiais é muito simples. Constitui-se de um dispositivo para aquecer o dosímetro e uma fotomultiplicadora para captar a luz por ele emitida. A adoção de filtros permite a discriminação da influência de sinais espúrios e da emissão de luz infravermelha por parte dos elementos submetidos a temperaturas elevadas [45, 46].

Dois métodos são, normalmente, utilizados no aquecimento de um dosímetro TL. O primeiro consiste em colocar o material sobre uma prancheta metálica e fazer o aquecimento atra-

vés da passagem de uma corrente elétrica. No outro, a temperatura da amostra é aumentada submetendo-a a um fluxo de gás inerte aquecido. A maioria dos leitores TL comerciais utilizam o aquecimento em prancheta (figura 2.6).

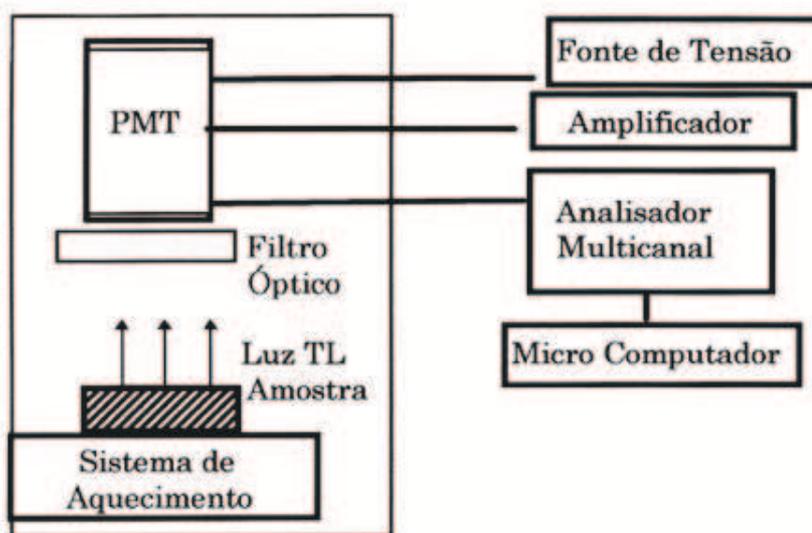


Figura 2.6: Esquema simplificado do sistema leitor termoluminescente.

### 2.3.1 Curva de emissão termoluminescente

A curva de emissão é a melhor forma de caracterizar um material TL. Representa a luz emitida pelo policristal como função da temperatura ou do tempo de aquecimento e consiste, em geral, de vários picos (figura 2.7). Cada um deles está associado a uma determinada armadilha, que pode ser de elétrons ou buracos, de profundidade  $E$ , é caracterizado pela temperatura onde ocorre o máximo de emissão. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron, ou buraco, da armadilha correspondente, ou seja, quando a temperatura do material é menor que a do pico considerado, poucos portadores de carga (elétrons ou buracos) são liberados, e a luz emitida é fraca. Aquecendo-se o cristal, a probabilidade de escape aumenta, causando um aumento da emissão, que é máxima na temperatura do pico. A intensidade decresce, em seguida, devido à redução de portadores de carga aprisionados.

A forma da curva de emissão depende dos tipos de armadilhas e dos centros de luminescência existentes no cristal, da razão de aquecimento e do aparelho detector utilizado. A presença de mais de um pico na curva revela a existência de mais de um tipo de armadilha.

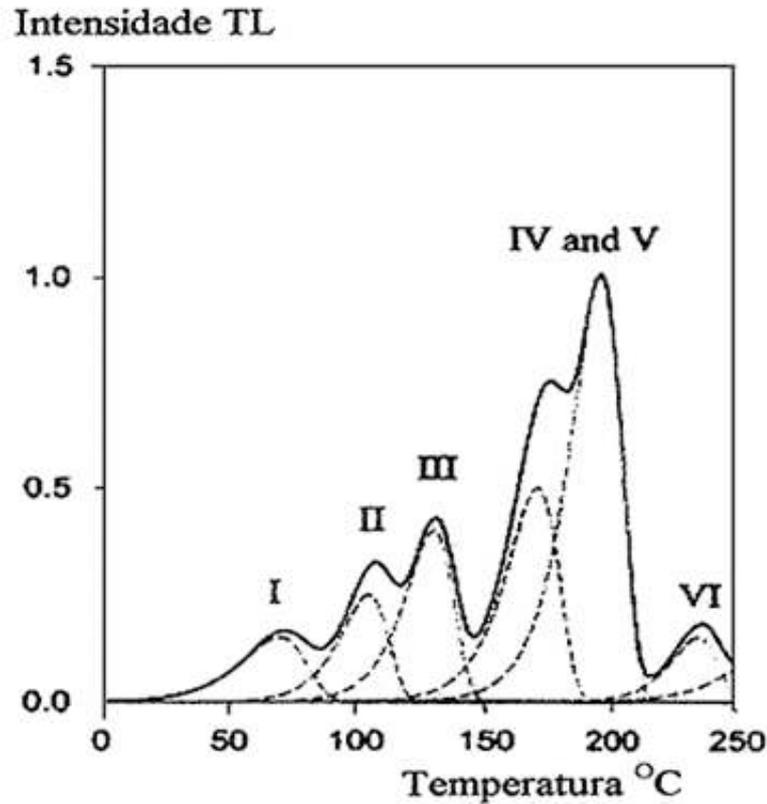


Figura 2.7: Curva de emissão TL típica do LiF (TLD100).

## 2.4 Modelos de termoluminescência

### 2.4.1 Cinética de primeira ordem

Randall & Willkins [31, 47] assumiram que a probabilidade de re-aprisionamento do elétron durante o período de excitação térmica pode ser considerada nula e a intensidade TL ( $I$ ) é proporcional à variação da concentração de elétrons aprisionados ( $n$ ) como o tempo ( $t$ ):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (2.10)$$

A probabilidade  $p$  por unidade de tempo para a excitação térmica de uma armadilha é exponencialmente dependente da temperatura de acordo com a equação:

$$p = s \cdot \exp(-E/kT) \quad (2.11)$$

Onde  $s$  é o fator de frequência,  $E$  é a energia de ativação e  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$

a temperatura absoluta. A variação de  $n$  é definida por:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (2.12)$$

Substituindo 2.11 em 2.12 integrando, obtém-se a equação:

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -s \int_{t_0}^t e^{-E/kT} dt \right\} \quad (2.13)$$

Onde  $n_0$  é concentração inicial de elétrons aprisionados. Seja  $\beta = dT/dt$  a taxa de aquecimento linear e  $T_0 + \beta t$ , substituindo em 2.13 tem-se:

$$I(T) = n_0 s e^{-E/kT} \exp \left\{ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\} \quad (2.14)$$

## 2.4.2 Cinética de segunda ordem

Neste modelo, a probabilidade de reaprisionamento dos elétrons não é nula. Com essa nova condição, a equação 2.12 passa a ser escrita como:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (2.15)$$

Usando a taxa de aquecimento constante  $\beta$ , obtemos para  $n$  a seguinte relação:

$$n(T) = n_0 \left\{ 1 + n_0 s \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\} \quad (2.16)$$

E para a intensidade TL:

$$I(T) = n_0^2 s' e^{-E/kT} \left\{ 1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\} \quad (2.17)$$

Onde se define  $s' = s/N$ . A equação 2.17 é conhecida também como o modelo de Garlik & Gibson [48].

### 2.4.3 Cinética de ordem geral

Em vários casos, pesquisadores constataram que a forma da curva de emissão não se ajustava a nenhum dos casos de cinética, seja de primeira ou de segunda ordem. Este fato levou May & Partridge [49] a sugerirem um caso para uma cinética de ordem geral que pode ser escrito como:

$$I(t) = n^b s' \exp(-E/kT) \quad (2.18)$$

Onde  $b$  é ordem da cinética diferente de 1 e 2. Desenvolvendo esta equação para  $b \neq 1$  produz:

$$I(T) = s'' n_0 \exp(-E/kT) / \left\{ 1 + ((b-1)s''/\beta) \times \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\}^{b/(b-1)} \quad (2.19)$$

Onde  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$ . Esta é, portanto, a expressão para termoluminescência de ordem geral. Esta equação é aplicada nos casos em que a equação 2.14 nem as equações 2.17 são aplicáveis.

### 2.4.4 Dosimetria termoluminescente (TLD)

O princípio da TLD pode ser sumarizado na seguinte expressão [50]:

$$I_{ir} = f I_{vi} \quad (2.20)$$

com :  $I_{ir}$  = intensidade da radiação ionizante incidente no material TL ;  $I_{vi}$  = a intensidade da luz visível emitida pelo cristal TL;  $f$  = função complexa do material TL, da geometria do dosímetro, da história térmica e radioativa do material TLD, do tempo entre a irradiação e a leitura, da dose total, da taxa de dose, e da qualidade da radiação. A dose absorvida  $D$  em qualquer meio de interesse é, então, dada por:

$$D = f_D \cdot I_{ir} = f_D \cdot f \cdot I_{vi} = f_D \cdot f \cdot f_R \cdot R \quad (2.21)$$

onde:  $R$  = leitura do equipamento de medida;  $f_D$  = fator de conversão da radiação detectada pelo dosímetro TL em dose no meio;  $f_R$  = representa todos os fatores que influenciam na cadeia de leitura.

## 2.5 Dosimetria e datação por RPE

A Dosimetria por RPE utiliza centros paramagnéticos como indicadores de dose de materiais irradiados em laboratório ou pela radioatividade natural. Estes centros são produzidos pela radiação incidente, que ioniza os átomos do material gerando elétrons livres que são em parte capturados por impurezas ou defeitos inerentes à rede cristalina [51]. Os elétrons capturados por impurezas ou defeitos da rede originam os centros paramagnéticos detectados por RPE. A vida média desses centros à temperatura ambiente depende da energia de ligação elétron-defeito, e pode variar de milhões de anos a algumas horas ou até menos. Nas aplicações de RPE à datação de materiais geológicos ou arqueológicos é necessário que o radical paramagnético tenha uma vida média de  $10^6$ - $10^7$  anos. Assim, para que um centro paramagnético possa ser utilizado na dosimetria das radiações ionizantes devem-se observar os seguintes aspectos:

- que tenha um tempo de vida muito maior que o tempo entre a irradiação da amostra e a medida de RPE para a aplicação desejada.
- que ao ser produzido pela radiação não sature no intervalo de dose de interesse.

A concentração de radicais paramagnéticos criados durante um processo de irradiação de um material pode ser associada à área sob o sinal de ressonância ou à sua intensidade pico a pico, e aumenta com a dose de radiação absorvida até atingir a saturação (figura 2.5). A determinação da dose absorvida ou dose acumulada (DA) em uma amostra sujeita a qualquer processo de irradiação (industrial, acidental ou natural) pode ser efetuada pelo "método das doses aditivas"[11], conhecendo-se a função analítica que descreve o crescimento do sinal de RPE com a dose. O procedimento para a determinação da dose acumulada consiste em medir-se inicialmente o sinal de RPE da amostra. A seguir, irradia-se a amostra com doses crescentes de uma fonte calibrada, obtendo-se o sinal o sinal RPE após cada irradiação. Com a determinação

da área (ou intensidade) do sinal, constrói-se o gráfico de crescimento do sinal de RPE com a dose do laboratório. Ajustando-se os pontos experimentais, temos a curva de crescimento do sinal com a dose, como ilustrado figura 2.5. Extrapolando-se esta curva até o eixo das doses. O valor do segmento DA representa a dose total absorvida pela amostra antes das irradiações de laboratório.

A precisão deste método depende do conhecimento do espectro da espécie paramagnética utilizada como indicador da dose, das condições de irradiação da amostra em laboratório, e da escolha da função de extrapolação dos dados experimentais. Para o caso em que as doses aplicadas são consideravelmente menores que as doses de saturação do sinal de RPE, o ajuste pode ser realizado através de uma regressão linear. Porém nas irradiações com doses próximas à saturação do sinal, a extrapolação é geralmente efetuada com uma função exponencial [52].

## 2.6 Princípios básicos da dosimetria

Minerais isolantes (como por exemplo, a fase mineral do dente, a hidroxiapatita) possuem dois níveis de energia no qual o elétron pode ocupar: o estado fundamental (banda de valência) e o estado de alta energia, ou banda de condução (figura 2.4). Os elétrons não ficam estáveis na zona de energia proibida, que separa as duas bandas de energia. Isótopos radiativos emitem uma variedade de raios, que por sua vez, ionizam os átomos do cristal. Elétrons são removidos da banda de valência dos átomos e transferidos para a banda de condução deixando uma vacância positivamente carregada na banda de valência. Após um curto período de difusão, a maioria dos elétrons se recombina com as vacâncias que foram criadas na banda de valência, retornando ao seu estágio inicial de neutralidade elétrica. Por outro lado, todo mineral natural contém sítios de defeitos (e.x. defeitos de rede, átomos intersticial etc.), nos quais elétrons e as vacâncias podem ser aprisionados. As armadilhas são caracterizadas pela sua energia de ativação, que é a diferença de energia entre a banda de condução e a armadilha. Os elétrons e vacância aprisionados formam centros paramagnéticos, os quais podem ser detectados por um espectrômetro de RPE. Alternativamente, radiação ionizante pode separar ligações de moléculas resultando na formação de radicais livres (ex.  $CO_3^- \rightarrow CO_2^- + O$ ), que se comportam como um centro

paramagnético [53]. Este último é o que comumente ocorre na dentina e esmalte (figura 2.8).

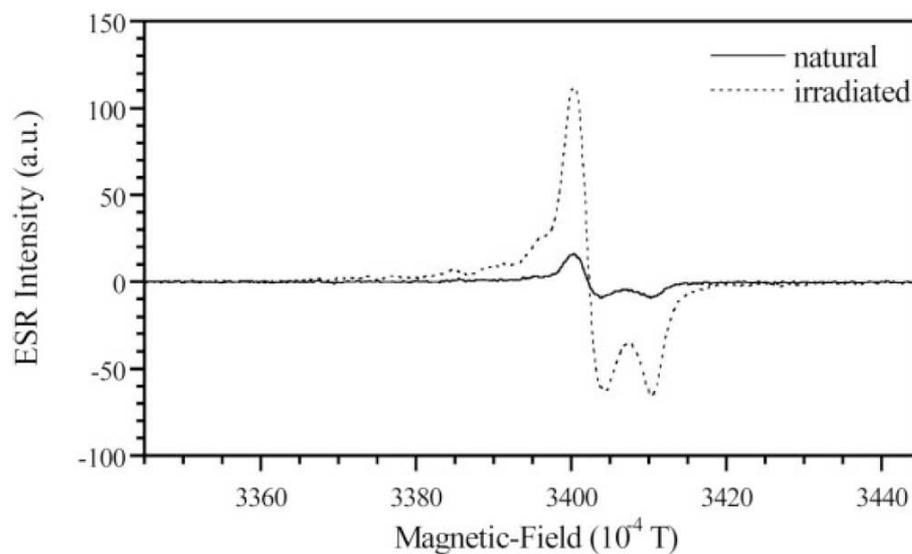


Figura 2.8: Espectro de RPE do esmalte . O espectro é dominado pelo radical . A intensidade do sinal RPE é freqüentemente medida do pico ao vale do sinal. Figura extraída de [51].

Quando o dente é formado, o sinal de RPE, supostamente, tem intensidade nula. As radiações naturais geram radicais livres. O sinal de RPE correspondente crescerá até a amostra ser medida em laboratório. O sinal da amostra é chamado de intensidade natural e depende do número de armadilhas, da quantidade de radioatividade presente (taxa de dose anual) e do tempo. O produto da taxa de dose anual pelo tempo é a dose,  $D_e$ , que a amostra recebeu no passado. A idade,  $T$ , é derivada da simples relação:

$$D_e = \int_0^t D(t)dt \quad (2.22)$$

Se a taxa de dose anual for constante, esta equação pode ser reduzida a:  $De = Dt$ . A determinação do valor de  $De$  é a parte do procedimento que compete à espectroscopia de RPE. A taxa de dose anual é calculada a partir da análise dos elementos radiativos na amostra e no local de onde ela foi retirada. As concentrações dos elementos radiativos são convertidas em taxas de dose por meio de tabelas publicadas, como na Tabela 2.1, ou modelos de transporte de radiação como o programa ROSY [54], que será utilizado nessa tese.

Tabela 2.1: Taxas de dose do U e Th gerados pela cadeia de decaimento, e K [51].

	$\dot{D}_\alpha$	$\dot{D}_\beta$	$\dot{D}_\gamma \mu G/ano$
1 ppm $^{238}U + ^{235}U$	2780	146	113
1 ppm $^{232}Th$	732	27	48
% K	1	782	243

# Capítulo 3

## Materiais e métodos

### 3.1 Amostras naturais

#### 3.1.1 Amostras de Alagoas

No interior do nordeste do Brasil tem sido documentada uma fauna pleistocênica de mamíferos de grande porte, já extintos, conhecidos como megafauna. Tigre-dentes-de-sabre, mastodontes, tatus-gigantes, preguiças gigantes, toxodontes, paleolhama, entre outros, são encontrados principalmente em depósitos de tanques, que são depressões no embasamento cristalino do pré-cambriano, as quais formavam antigas lagoas. Para esse estudo, duas amostras de dentes de mamíferos extintos da espécie *Stegomastodon waringi* foram coletados em sítios paleontológicos provinda do estado de Alagoas, nordeste do Brasil. As amostras foram denominadas de AL1 e AL2 foram separadas em alíquotas e irradiadas com doses de 0, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 500, 600, 800, 1000, 1500, 2000 e 2500 Gy.

#### 3.1.2 Amostras do Rio Grande do Sul

Onze dentes de três mamíferos extintos (*Stegomastodon waringi*, *Hippidion principale*, e *Toxodon platensis*) da coleção paleontológica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (FURG) foram selecionados para a datação por RPE. Sete dessas amostras foram extraídos da costa (profundidade menor que 10 m) e quatro das margens do Arroio Chuí. Além das amostras

fósseis, sedimentos foram coletados para os procedimentos analíticos. No caso dos dentes do Arroio Chuí, duas amostras de sedimentos foram coletadas: uma da camada fossilífera, de onde os espécimes LGP-E0001, LGP-P0004 e MOT0054 foram escavadas, e outra da camada abaixo, onde o espécime MOT0050 foi coletado.

Os sedimentos para a datação dos fósseis dos depósitos submarinhos foram coletados a poucos centímetros de profundidade à beira da praia em uma profundidade de cerca de 1 m abaixo da superfície da água.

Dado que os sedimentos constituintes da linha costeira são essencialmente homogêneos com areia de granulação de media a fina, madura e bem selecionada, e não existindo descargas fluviais próximas, o que poderia trazer sedimentos, é assumido que as amostras são representativas dos depósitos da costa de onde os fósseis são preservados.

## 3.2 Preparação das amostras naturais

O esmalte dental foi removido de cada dente e separado da dentina usando a técnica da expansão térmica. Os dentes foram imersos em nitrogênio líquido por poucos minutos e posteriormente aquecidos a temperatura ambiente. Devido à diferença do coeficiente de expansão térmica dos tecidos, após algumas repetições deste procedimento o esmalte desprende-se da dentina. O remanescente de dentina foi removido mecanicamente com broca diamantada de baixa rotação. Depois de separado, o esmalte foi quimicamente tratado com uma solução de NaOH (30%) em banho de ultra-som para a remoção de remanescente de dentina. Em seguida, as amostras foram postas em uma solução de HCl (1:10) por 2 minutos para remoção de sua camada mais externa (cerca de  $\sim 500\mu m$ ), eliminando-se, desta forma, a contribuição dos defeitos causados pela radiação das partículas alfa. Em seguida, o esmalte foi cuidadosamente pulverizado em pequenas partículas ( $< 0,5mm$ ) e dividido em 14 alíquotas com cerca de 100 mg cada. Para cada amostra uma alíquota foi mantida e as outras foram enviadas ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo, para serem irradiadas com uma fonte de radiação de  $^{60}\text{Co}$  (raios gama). As irradiações foram feitas à temperatura ambiente com taxa de 2,47 kGy/h. Durante a irradiação as amostras foram mantidas entre duas placas de acrílico

com 0,5 cm de espessura para garantir o equilíbrio eletrônico.

### 3.3 Medidas de RPE das amostras FURG

As medidas de RPE foram realizadas à temperatura ambiente 2 ou mais meses após as irradiações, para garantir o decaimento dos sinais instáveis. As medidas foram realizadas com um espectrômetro da Varian E-4 operando em banda-X (9,5). Este espectrômetro é equipado com uma cavidade retangular (TE-102, modelo E-231).

O campo magnético principal foi modulado com um campo magnético oscilante de 100 kHz e com 0,2 mT de amplitude pico a pico. A varredura de 10 mT feita em 60 s e com constante de tempo de 200 ms permitiu uma resolução de 300 pontos. Outros componentes acoplados ao espectrômetro são: lock-in digital (EG&G DSP Lock-in Amplifier modelo 7260) e um contador digital de frequência para microondas (HP 5350B) conferem ao espectrômetro alta sensibilidade e boa precisão na determinação do fator g. Esses instrumentos são controlados mediante uma placa GPIB e a aquisição dos dados é feita por meio de um processador PC-Pentium. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Todas as amostras foram medidas com potência de microondas de 50 mW. Essa potência foi selecionada após o traçado da curva de saturação da intensidade RPE com a raiz quadrada da potência, como é mostrado na figura 3.1. Por meio da referida figura, pode-se constatar que a utilização de uma potência de até 110 mW não causa saturação no sinal da amostra.

### 3.4 Medidas de RPE das amostras de Alagoas

#### 3.4.1 Medidas no espectrômetro de banda-X

As amostras AL1 e AL2 provenientes de Alagoas foram medidas em um espectrômetro da JEOL JES-FA 200 ( $\nu=9.23$  GHz) com modulação de 100 kHz à temperatura ambiente, um ano após a irradiação das amostras. O campo magnético principal foi modulado com um campo magnético oscilante de 100 kHz e com 0.1 mT de amplitude pico a pico. A varredura de 10 mT feita em 60 s. Todas as amostras foram medidas com potência de microondas de 1 mW.

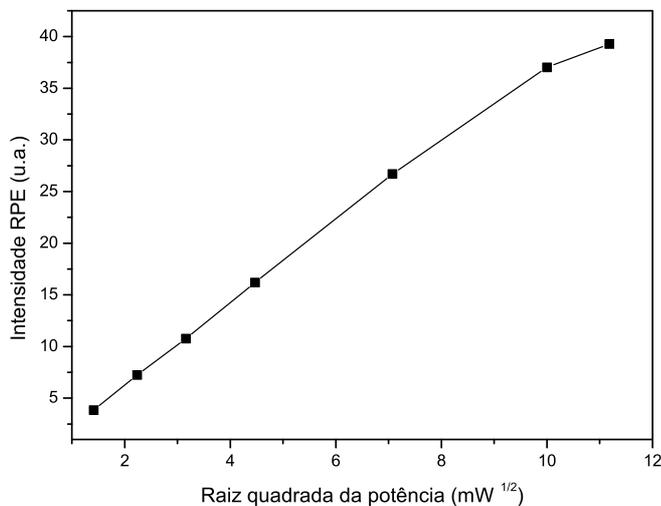


Figura 3.1: Gráfico da amplitude do sinal RPE em função da raiz quadrada da potência de microondas. No eixo x posicionado no topo está a correspondente potência de microondas.

### 3.4.2 Medidas no espectrômetro de banda-K

As medidas das amostras foram feitas dois meses após irradiação. O espectrômetro de banda-K foi montado em nosso laboratório com um eletromagneto de 12 polegadas (Varian), um controlador de campo magnético, uma ponte de microondas e uma cavidade cilíndrica (Bruker), um contador digital de frequência (HP), e um amplificador lock-in (EG& G). Este equipamento é controlado por um microcomputador via conexão GPIB. A aquisição de dados é feita por um programa escrito em plataforma HP-VEE.

Os parâmetros usados no espectrômetro foram campo central de 854 mT, varredura de 10 mT com 1 min de duração 0,5 segundos de constante de tempo, amplitude de modulação de 0,16 mT, potência de microondas de 1 mW, frequência de modulação de 100 kHz e frequência de microondas de 23,9 GHz. Uma acumulação de 5 medidas foi suficiente para cada amostra. Durante as medidas, cerca de 10 mg de amostras na forma de pó (<0,5 mm) foram mantidas em um tudo de quartzo com 3 mm de diâmetro interno.

### 3.5 Análise do sinal de RPE

Existem várias maneiras de se avaliar a intensidade do sinal de RPE. Em dosimetria e/ou datação de amostras de esmalte, a maneira comumente utilizada é o método conhecido como "método de pico a pico". Esse método consiste em avaliar a intensidade do topo da curva até o vale, como indicado na figura 3.2. No entanto, outras formas são possíveis, tais como, as medidas da intensidade do pico ou vale com relação à linha de base. Naturalmente, esses métodos apresentam as desvantagens de utilizarem apenas uma pequena parte do espectro.

Um método que utiliza uma porção maior do sinal dosimétrico é o método do platô. O método do platô consiste no gráfico da dose versus o campo magnético. Idealmente o método do platô exibiria uma extensa região onde os valores da dose são constantes, isto é, o platô. O valor da dose é determinado a partir da observação do gráfico ou através da média ponderada das doses individuais.

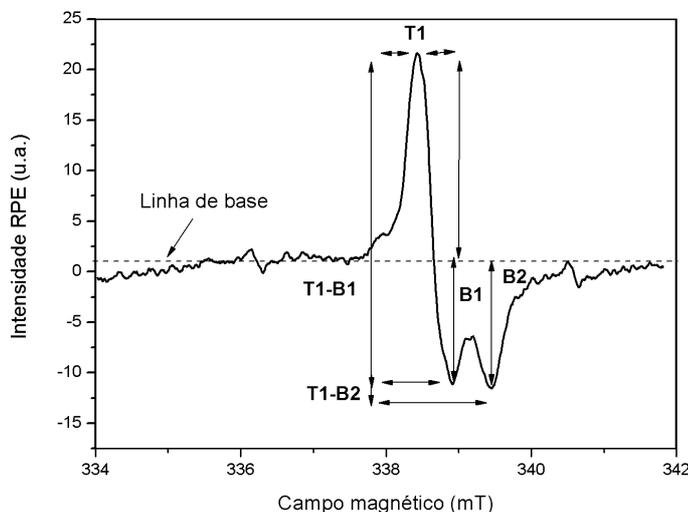


Figura 3.2: Diversas maneiras de se determinar a amplitude do sinal de RPE: para um sinal isolado e sem sobreposição de outros sinais, a amplitude de pico a pico (T1-B1, T1-B2) da derivada do espectro é proporcional a concentração de spin. Em casos onde o sinal de interferência afeta somente parte do espectro, o método do pico a linha de base pode ser usado (T1, B1, B2).

Originalmente este método foi empregado usando a primeira derivada do espectro [55]. Isto tem a desvantagem de produzir uma divisão do platô em duas partes na região central. Na prática, a parte do espectro que produz o platô é bem reduzida. Essencialmente, apenas uma

estreita faixa ao redor dos extremos usado para o método de pico a pico produz o platô.

O equivalente direto do método do platô em luminescência é usar o espectro integrado ao invés da derivada, como demonstrado por Grün e Jona [56] em esmalte dental fósseis. Embora o método do platô seja menos suscetível a interferências locais do que o método de pico a pico, ele não separa a influência dos sinais superpostos de forma clara [57].

### 3.6 Correção da linha de base

Algumas vezes o sinal de RPE vem sobreposto ao sinal da própria cavidade. Isso conduz a erros na medida da intensidade real do sinal. Deve ser notado que a intensidade real  $I$ , deve ser obtida por meio da subtração das componentes do sinal superposto da intensidade aparente  $I_a$ , como mostrado na figura 3.3. Vários métodos podem ser usados para fazer essa correção. Uma das maneiras é realizar medidas com o tubo sem amostra e em seguida subtrair o espectro gerado pela amostra+tubo. Neste trabalho, foi utilizada a função "baseline" do programa Origin 7.5 que realiza essa tarefa de forma fácil e rápida. Outras vezes foi utilizada a função linear para a subtração da linha de base. Na figura 3.3 podemos ver esse procedimento e o efeito no resultado final da dose total/arqueológica,  $TD_a$ , calculada.

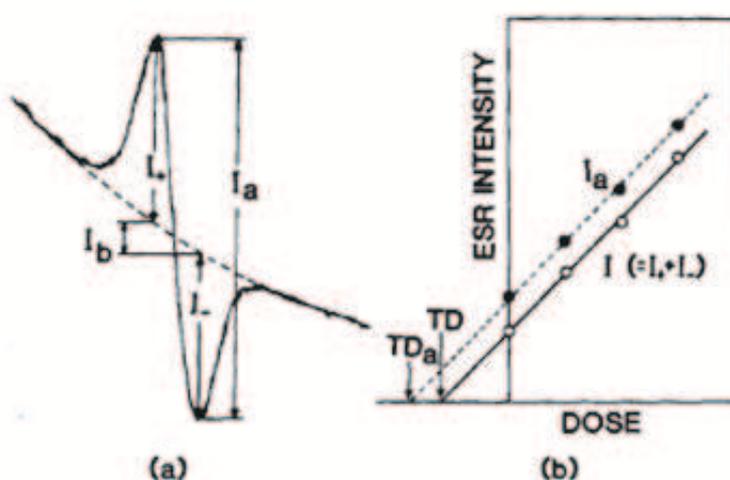


Figura 3.3: (a) A intensidade real do sinal RPE sobreposto por outro sinal deve ser obtido através da subtração das componentes. (b) A dose total obtida pela intensidade aparente  $I_a$  não é correta. figura extraída de [55].

### 3.7 Medida do fator g

A medida do valor absoluto do fator  $g$  requer conhecimento da frequência da microonda e do campo magnético na ressonância. Vários erros sistemáticos podem ocorrer nessa determinação [39]; portanto a medida absoluta raramente é feita. Em vez disso costuma-se empregar uma amostra padrão para o qual o valor do fator  $g$  é bem conhecido. O cálculo do fator  $g$  a partir da frequência e do campo magnético é dado por:

$$g = (h/\mu\beta)\nu/B = 714,4775 \cdot \nu[\text{GHZ}]/B[\text{G}] \quad (3.1)$$

O fator  $g$  de um sinal desconhecido é determinado usando-se um sinal padrão com valor de  $g$  conhecido. Se a ressonância de um sinal padrão com  $g_1$  e um sinal desconhecido com  $g_2$  ocorre em  $H_{o1}$  e  $H_{o2}$ , respectivamente (a separação do campo magnético  $H = H_{o1} - H_{o2}$ ), a condição de ressonância, tem-se:

$$g_1 H_{o1} = g_2 H_{o2} = (h\nu/\beta) \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} g_2 &= g_1 H_{o1}/H_{o2} = g_1 H_{o1}/(H_{o1} - \Delta H) \\ &= g_1/(1 - \Delta H/H_{o1}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Usualmente a amostra de DPPH ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -difenyl- $\beta$ -picrilhidrazil) com fator  $g$  de  $2.0037 \pm 0.0002$  é usada como padrão na correção do campo magnético. Outras amostras padrões são peroxiamina disulfonato ( $g=2.00537$ ), tetracianoxi metano ( $g=2.0026$ ). Outro sinal bastante usado para esse propósito é o sinal do  $\text{Mn}^{2+}$  em uma matriz de MgO

### 3.8 O método das doses aditivas e o cálculo de $D_e$

Para encontrar o valor de  $D_e$ , a amostra pulverizada é irradiada em laboratório para se construir a curva de calibração da intensidade do sinal versus a dose aplicada na amostra. Através da extrapolação da curva de calibração até a intensidade do sinal RPE igual a zero, o valor da  $D_e$  é encontrado do intercepto com o eixo x (figura 3.4).

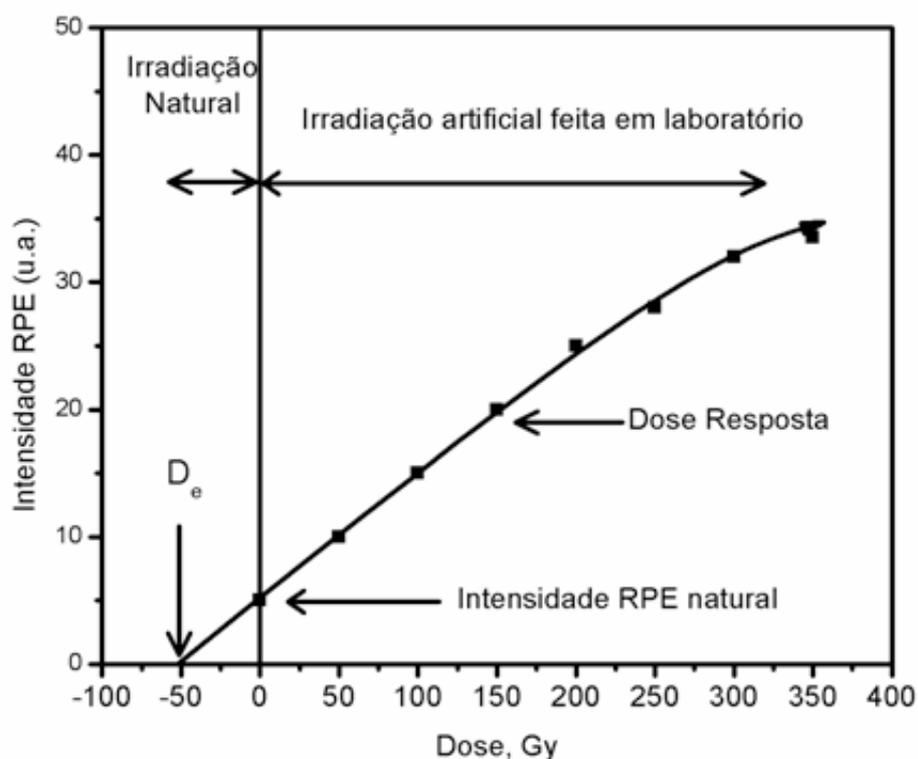


Figura 3.4: Determinação da dose ( $D_e$ ) usando o método das doses aditivas: após a medida da intensidade natural, a amostra é irradiada em laboratório. Isto leva a produção de mais centros paramagnéticos.

A escolha do tipo de função para esse ajuste pode alterar muito a estimativa da idade. Em geral, escolha mais conveniente é um ajuste do tipo exponencial conforme a equação 3.4.

$$I = I_{max} \left( 1 - e^{-(D+D_E)/D_0} \right) \quad (3.4)$$

onde:  $I$  é a intensidade medida  $I_{max}$  é a intensidade de saturação  $D_E$  é a dose a ser estimada  $D$  é a dose artificial e  $D_0$  é a dose característica de saturação, para  $I = I_{max}(1 - e^{-1})$

Nos primeiros trabalhos realizados com essa técnica dosimétrica, para doses muito menores do que a dose de saturação, os dados eram tratados com um ajuste linear. Isso se justificava através do valor adquirido pelo fator de correlação que tendia a 1 para uma dose de até  $0,001 D_0$ . Na figura 3.5 está apresentado um ajuste linear de uma curva de saturação exponencial ideal. Pode-se perceber pela figura D que o nível de correlação começa a diminuir quando a

relação dose/AD é maior do que 0,1.

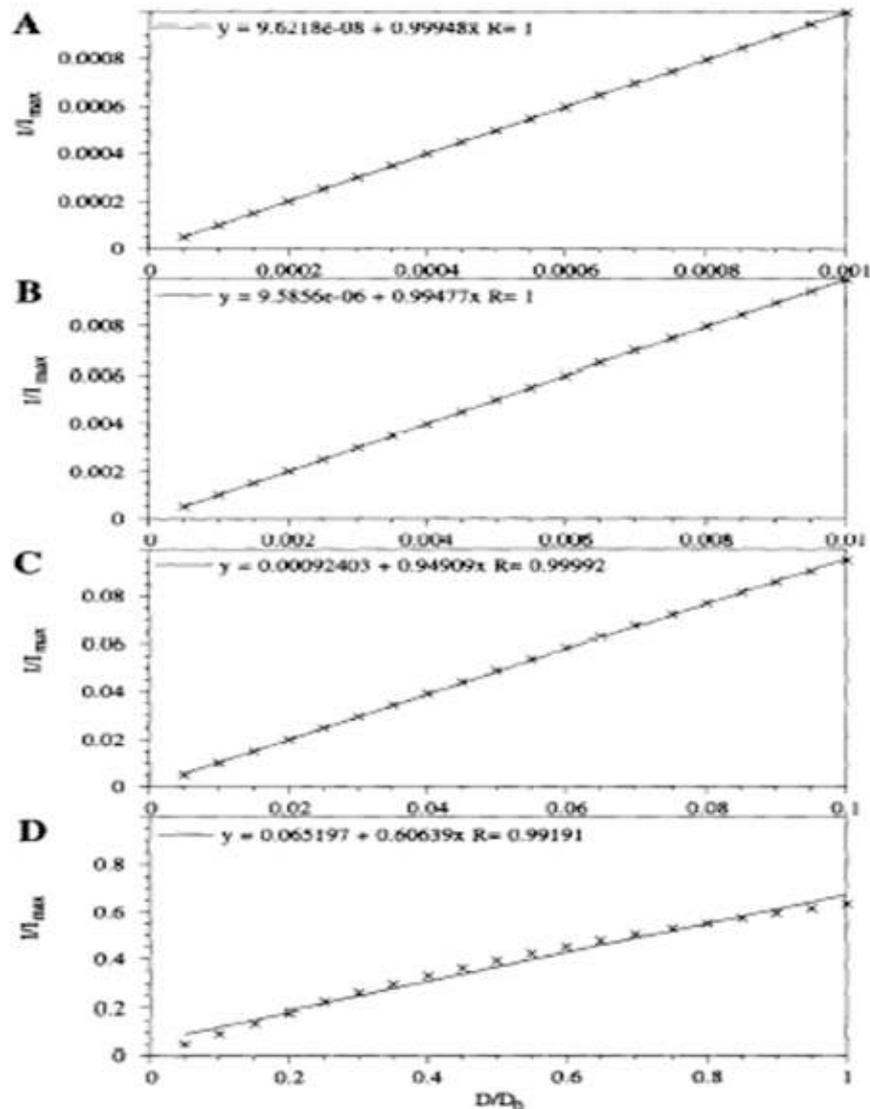


Figura 3.5: Exemplos de amostras para as quais o ajuste linear parece a melhor opção como visto em A e B. Em C a correlação começa a diminuir e em D torna-se evidente que o ajuste linear não é recomendado. figura extraída de [16].

### 3.9 Determinação da taxa anual de dose e idade

A taxa de dose anual é calculada a partir das concentrações dos elementos radioativos,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  presentes na amostra e no ambiente de onde as mesmas foram subtraídas, mais a contribuição da componente de raios cósmicos.

São três as radiações ionizantes emitidas pelos elementos supracitados (veja figura 3.6):

Raios  $\gamma$  que possuem alcance da ordem de 30 cm. Partículas  $\beta$  que possuem alcance de cerca de 2 mm. Partículas  $\alpha$  que tem um alcance bem curto, cerca de 20-40  $\mu\text{m}$ . As concentrações de elementos radioativos dentro da amostra costumam ser bem diferentes das obtidas no meio externo. Por isso, a dose interna e externa da amostra deve ser determinada independentemente. Além disso, é necessário estimar a contribuição dos raios cósmicos, que costuma ser de 300  $\mu\text{Gy/a}$  ao nível do mar e diminui com a profundidade, ver [58] para maiores detalhes.

As idades foram calculadas utilizando o software ROSY. Esse software foi desenvolvido por Brennan [54] e é disponibilizado livremente pelos autores. Para que o programa calcule as idades é necessário entrar com as concentrações do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  juntamente com as suas respectivas incertezas. O valor da taxa de raios cósmicos também deve ser inserido. O valor de 250  $\mu\text{Gy/ano}$  [?] foi assumido nesse trabalho.

Outro parâmetro fundamental que deve ser inserido no programa é o valor da dose arqueológico/paleontológica determinada previamente pelo método das doses aditivas. Os valores das dimensões da amostra, bem como o valor corroído pelo ácido durante o tratamento químico precisam ser levados em consideração.

As concentrações dos materiais radioativos são determinadas pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica (AAN). As análises do solo, da dentina e do esmalte foram feitas no Centro do Reator Nuclear de Pesquisas - CRPq - do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.

O método de AAN consiste basicamente da produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis por meio da irradiação sob um fluxo de nêutrons e medida das radiações emitidas pelos radionuclídeos formados.

Cerca de 70% dos elementos químicos têm nuclídeos que possuem propriedades adequadas para a aplicação do método. Os elementos determinados pela AAN são destacados em vermelho na figura 3.7.

O método apresenta vantagens em relação aos métodos químicos de análise por eliminar o ataque químico às amostras, pela ausência de branco analítico, independência em relação à forma química dos elementos, necessidade de pequena quantidade de amostra, além da precisão, exatidão e sensibilidade, permitindo a determinação dos elementos em concentrações da ordem

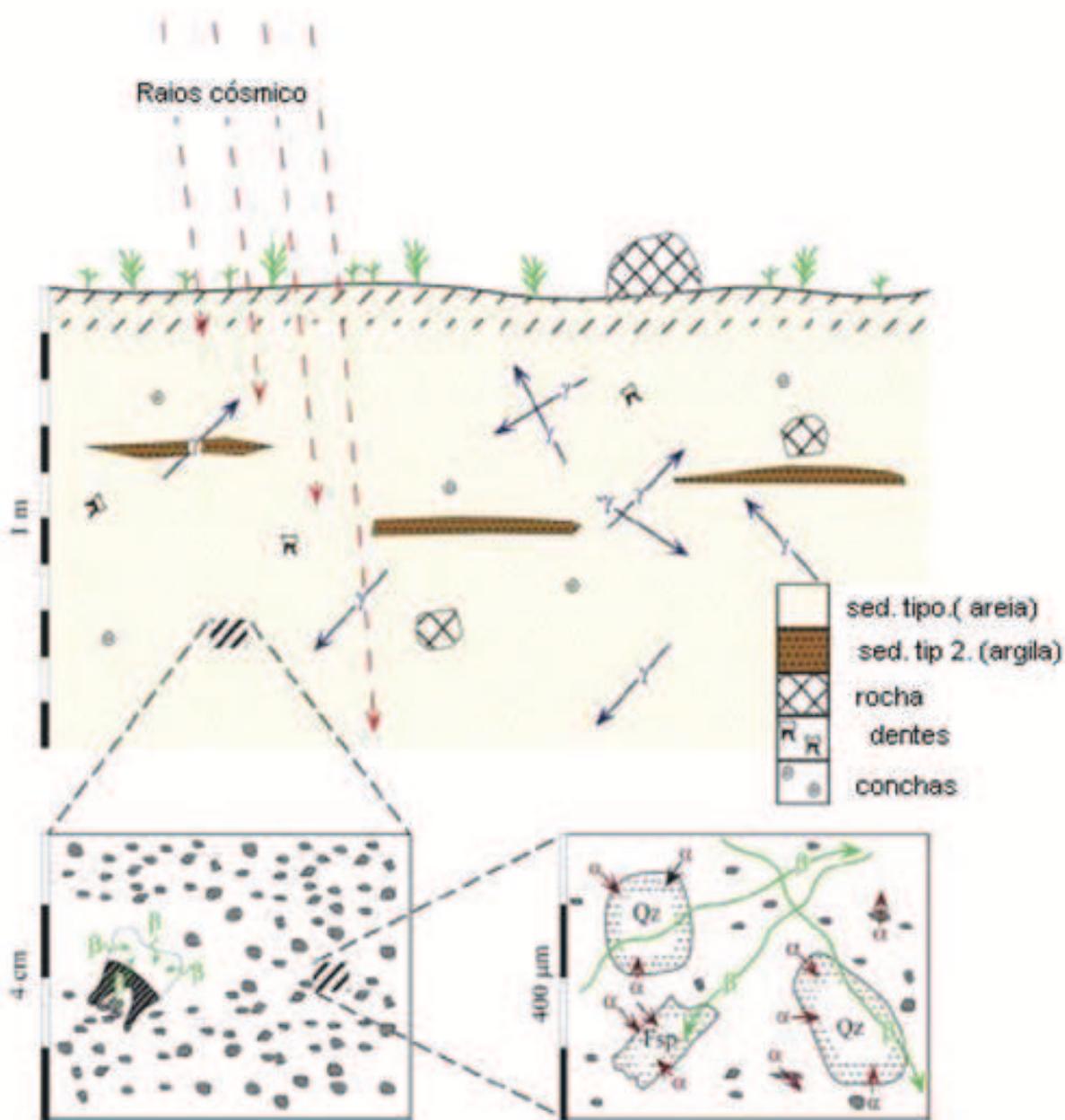


Figura 3.6: Representação esquemática das diferentes componentes externas das radiações naturais relevantes ao cálculo das taxas de dose ( $Qz$ =quartzo,  $Fsp$ =feldespato). A intensidade dos raios cósmicos é atenuada à medida em que se aumenta a profundidade em que as amostras se encontram. Na prática, a taxa de raios cósmicos torna-se desprezível em profundidade da ordem de 20 m. Raios  $\gamma$  têm um alcance de cerca de 30 cm. Partículas  $\beta$  têm alcance médio de uns poucos mm. Pequenas amostras, tais como dentes ou conchas, são completamente penetradas pelas partículas  $\beta$  externas e o volume afetado não pode ser removido. Partículas  $\alpha$  têm alcance médio de umas poucas dezenas de  $\mu$ . Em adição às fontes de dose externas, as amostras recebem uma porção da radiação  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  geradas internamente. figura adaptada de [51].

de parte por bilhão (ppb) até porcentagens do elemento na amostra.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figura 3.7: Elementos possíveis de serem determinados por ativação com Nêutrons.

### 3.10 Amostras de HAp sintética

Foram estudadas quatro amostras de hidroxiapatita sintética carbonatadas do tipo-A (HAp-A). As amostras foram caracterizadas e analisadas por termoluminescência. As amostras de HAp-A foram escolhidas por apresentarem estruturas similares à carboapatita do esmalte dentário.

As amostras de hidroxiapatita foram sintetizadas no laboratório de Materiais Biocerâmicos do CBPF. As amostras são sintetizadas a partir da calcinação de uma hidroxiapatita estequiométrica por duas horas a temperatura de 900°C, para a retirada da água de cristalização presente na estrutura. Em seguida, a amostra foi tratada em atmosfera de CO<sub>2</sub> superseco (pureza de 99,99%) a uma vazão de 1,4 ml/s a temperatura de 900°C por 4 horas. Por fim, o forno é desligado e a temperatura começou a diminuir até atingir a temperatura ambiente. A amostra na forma de pó (<125 μm) foi caracterizada por difratometria de raios x (a=b=9.4722; c=6=6.86446). Maiores detalhes dos procedimentos de síntese da hidroxiapatita e sua carbonatação são muito bem descritos em [59].

Na tabela 3.1 são mostrados o teor de CO<sub>2</sub> nas amostras de hidroxiapatita obtidos a partir dos procedimentos descritos acima.

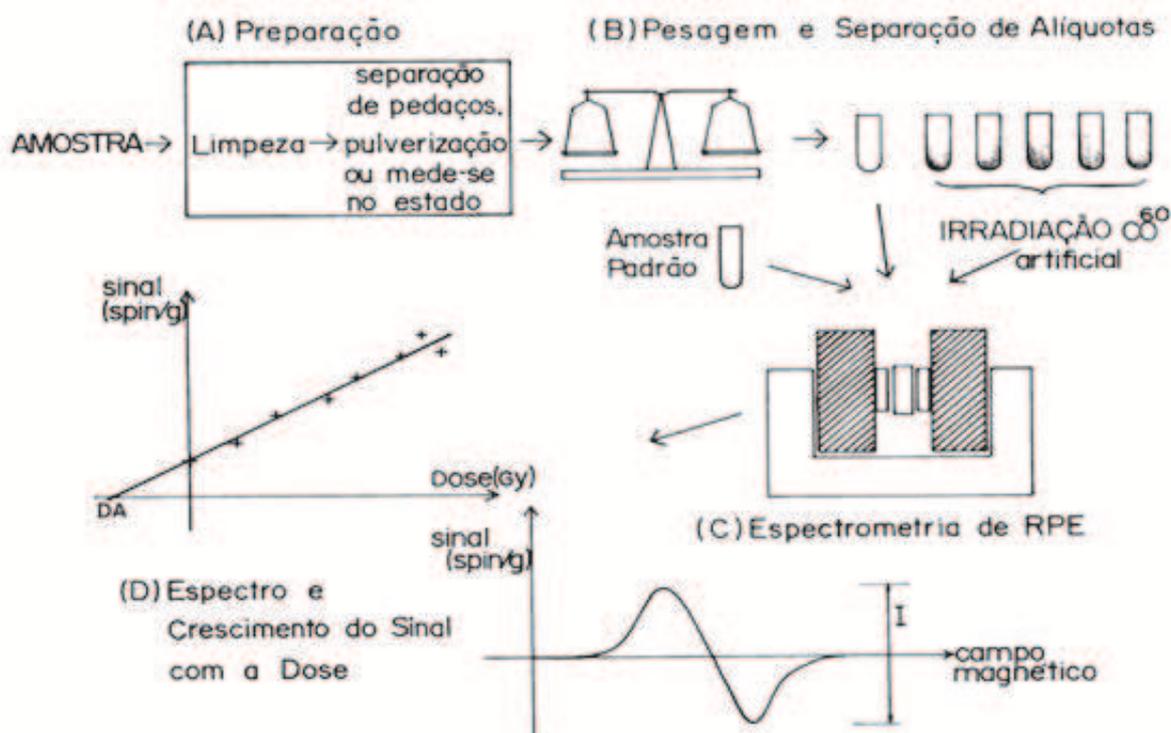


Figura 3.8: A análise do material por RPE envolve vários estágios, inicialmente (A) a amostra deve ser limpa e preparada para ser inserida no espectrômetro. Amostras em forma de pó, cilindros, lâminas, grãos podem ser usadas. Amostras raras podem ser utilizadas como no estado original, sem passar por nenhuma alteração física. A seguir as amostras são pesadas e separadas em alíquotas. Uma parte é irradiada no laboratório com radiação artificial para simular o processo de "envelhecimento" e a seguir medida, a outra parte é medida como está (B). O sinal de RPE é registrado e a partir desse determina-se o número de spins/grama. Um gráfico dessa grandeza versus dose permite a determinação da dose que a amostra recebeu. Conhecendo-se a taxa de dose local pode-se determinar a idade da amostra.

Tabela 3.1: Tabela com o teor de  $\text{CO}_2^-$  nas amostras de HAp sintética.

Amostras	Tratamento	% de $\text{CO}_2^-$
CAL 6	24 h	4.54
CAL -4	12 h	4.25
CAL 11	0 h	1.45
CAL-L	2h a 150° C	0

### 3.10.1 Medidas de TL

Para as medidas de TL, alíquotas de  $8.5 \pm 0.1 \text{ mg}$  foram utilizadas. As medidas foram obtidas em um equipamento da Risø, TL/OSL-DA-15, acoplado a uma fotomultiplicadora (Electron Tubes 9235QB) para a detecção de luz. As irradiações na amostra foram feitas no próprio equipamento em temperatura ambiente, com uma fonte beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , com taxa de dose de 100

mGy.s<sup>-1</sup>. Foi utilizado um filtro de banda larga (Corning BG-39, de 6 mm de largura). As medidas foram tomadas usando taxa de aquecimento de 5°C.s<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 500°C em uma atmosfera de nitrogênio.

### 3.10.2 Medidas de RPE

Para as medidas de RPE foi utilizado 50 ±0.1 mg da amostra, previamente irradiadas com 60 Gy com fonte de raios x. Durante as medidas, a amostra foi mantida dentro de um tubo de quartzo com 4.3 mm de diâmetro interno. As medidas de RPE foram executadas em um espectrômetro operando em banda-X (9.5 GHz) com potência de 4.0 mW, constante de tempo de 0.001 ms em temperatura ambiente e 10 acumulações.

As análises numéricas foram feitas por meio da decomposição do espectro de absorção de RPE. A decomposição (muitas vezes denominada de deconvolução) do sinal de RPE foi realizada por meio da combinação linear de seis gaussianas puras segundo o modelo:

$$f_i(H) = e^{-\frac{(H-H_i^0)^2}{2\sigma_i^2}}, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \quad (3.5)$$

Em que  $H_i^0$  é o campo onde ocorre a absorção e é largura a meia altura da linha  $i$ . Esse número foi escolhido por apresentar o melhor ajuste, o que pode ser confirmado tanto visualmente, como através dos coeficientes de correlação que foi de 0.99931, e também pelo teste do qui-quadrado, o qual apresentou menor valor sob essa configuração. Esse procedimento foi executado usando a função *fit-multi-peaks* do software Origin 8.0 (OriginLab, Northampton, MA). Para esse procedimento foi usado um PC pentium IV com 2,5 GHz de clock, 1GB de memória RAM, trabalhando na plataforma do windows XP.

## 3.11 Análise da curva de emissão TL

Existe um grande número de métodos destinados a determinação dos parâmetros das armadilhas (principalmente E e s). Alguns desses métodos são bastante simples, e outros requerem procedimentos mais complexos, como nos casos que envolvem ajustes de curvas. Embora qual-

quer tratado sobre TL seria incompleto sem uma discussão de tais estudos, este não é o propósito deste trabalho.

### 3.11.1 Método da subida inicial

Este é um dos mais simples, e geralmente aplicável, método de avaliação da energia de ativação de armadilhas de elétrons. Este método pode ser empregado, basicamente, em qualquer tipo de processo termicamente estimulado, isto é, ele é válido para os casos de cinética de primeira ou segunda ordem, por exemplo, desde que o pico esteja isolado. A premissa básica em que esse método se apóia reside no fato de que no início da curva de emissão todas as ocupações relevantes das armadilhas, dos centros de recombinação, e em alguns casos, outros estados interativos, podem ser considerados aproximadamente constante. A medida da intensidade na subida inicial tomada em função da temperatura é, portanto, muito próxima de uma exponencial, assim

$$I(T) = C \exp(-E_t/kT) \quad (3.6)$$

onde a constante C inclui todas as outras dependências sobre os parâmetros e ocupações para um número de diferentes casos. Seguindo Garlick e Gibson a equação pode ser escrita como

$$\ln(I) = C_1 - E_t/kT \quad (3.7)$$

Assim, se  $I$  é posto em um gráfico em função de  $1/T$ , uma linha reta é esperada na porção inicial, como coeficiente angular de  $-E_t/k$ , de onde a energia de ativação é obtida.

### 3.11.2 Curva $T_m - T_{STOP}$

A técnica consiste em aquecer uma amostra previamente irradiada a uma taxa de aquecimento linear até uma dada temperatura,  $T_{STOP}$ , correspondendo a uma posição de temperatura inferior a temperatura de máximo do primeiro pico. Em seguida, a amostra é rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, a partir de onde a amostra é reaquecida, mas desta vez a

curva de emissão TL é completamente registrada. A posição do primeiro máximo é tomada. Todo o processo é repetido (com uma nova alíquota) usando um novo valor de  $T_{STOP}$  ( $T_{STOP}$  é aumentado em 2 ou 3 graus). Tendo em mãos o registro de todos esses dados, o gráfico  $T_m - T_{STOP}$  é feito. A figura 3.9 mostra a forma de curva esperada para picos de cinética de primeira, segunda ordem e para diferentes curvas de emissão TL. Para uma curva de emissão TL contendo picos separados, uma curva na forma de escada é esperada. Cada região plana na curva é devido à presença de um pico individual.

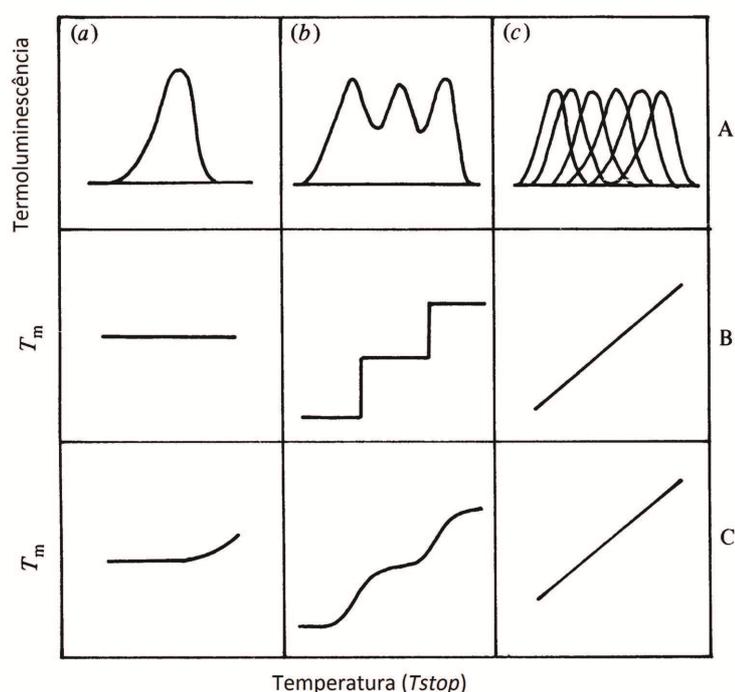


Figura 3.9: Esquema da curva  $T_m - T_{stop}$  para termoluminescência de primeira ordem (linha B) e segunda ordem (linha C). Coluna (a) mostra uma curva de emissão simples e a correspondentes curvas  $T_m - T_{stop}$  para cinéticas de primeira e segunda ordem. A coluna (b) mostra uma curva  $T_m - T_{stop}$  na forma de escada que é o resultado da sobreposição de picos. Uma sobreposição quase contínua, ou distribuição quase contínua de picos (coluna c) produz uma linha reta como coeficiente angular de aproximadamente 1.0. Figura adaptada de [30].

### 3.12 Decomposição de espectro em suas componentes

A decomposição de espectro de RPE em componentes devidos a diferentes centros paramagnéticos, em amostras fósseis que apresentaram sobreposição de pico, foi feita utilizando as propriedades de simulação da função "pepper" do programa "EasySpin"[60]. Essa função

simula o espectro de RPE de estado sólido de pó, de soluções congeladas e cristais. A função *pepper* pode ser chamada com dois ou três parâmetros de entrada e retornar ambos os eixos do campo magnético e o espectro. Um exemplo de utilização bem simples pode ser:

---

```

Sys.S=1/2;           % número total S de spin do sistema
Sys.g=[2, 2, 2.1];  % tensor g com simetria axial, isto é,  $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ 
Sys.lwpp=0.5;       % largura da linha de pico a pico, mT
Exp.mwFreq=9.5;     % frequência da microondas em GHz
pepper(Sys,Exp);    % retorna o eixo com campo e o espectro

```

---

Este código simula e põe no gráfico o espectro RPE de 9,5 GHz de um sistema com  $S=1/2$  e com tensor  $g$  axial. Para ver o gráfico basta copiar e colar na janela de comandos do MATLAB.

Apesar do programa *easyspin* possuir uma função destinada a ajustes de espectros, a função *easfit* só é capaz de simular e ajustar espectros com apenas um tipo de centro paramagnético. Esse também é o caso dos softwares Simfonia da Bruker [23], do software Powfit [61] e do software EPRNMR<sup>1</sup>.

Neste trabalho, o seguinte modelo foi utilizado para simular o espectro de RPE das amostras naturais contendo sobreposição de sinais:

$$\begin{aligned}
 I(H) = & A_1 L_{iso1}(p_{iso1}, H) + A_2 L_{iso2}(p_{iso2}, H) + \\
 & A_3 L_a(p_a, H) + b(p_b, H)
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

Onde:

$I$  é a intensidade do espectro;

$L_{iso}$  é a linha isotrópica do sinal;

$L_a$  é a linha anisotrópica do sinal

$b$  é a linha de base;

---

<sup>1</sup>Program developed by F. Clark, R.S. Dickson, D.B. Fulton, J. Isoya, A. Lent, D.G. McGavin, M.J. Mombourquette, R.H.D. Nuttall, P.S. Rao, H. Rinneberg, W.C. Tennant, J.A. Weil, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 1996.

$p$  são os parâmetros de linha (Gaussiana, Lorentziana, largura de pico a pico);

$A_i$  são as amplitudes das linhas de pico a pico.

Em que,  $L_{iso}$  e  $L_a$  é simplesmente a função pepper com  $g$  isotrópico e anisotrópico.

Este tipo de modelo é não-linear, assim, o método mais confiável para se fazer o ajuste é o de Marquardt-Levenberg [62, 63]. Porém, esse método apresenta a desvantagem de requerer parâmetros iniciais próximos aos parâmetros corretos, pois do contrário, o algoritmo não converge. É importante que a quantidade de componentes seja previamente conhecida, e que os mesmos sejam previamente bem caracterizados no que se refere à largura de linha e simetria, para que o método funcione bem. Neste trabalho, o conhecimento da estrutura do espectro se deu pelo uso de um espectrômetro de maior resolução, no nosso caso, um espectrômetro operando em 24 GHz (banda-K). O conhecimento sobre as componentes constituintes do espectro resultante também pode ser adquirido através do conhecimento da literatura científica. Os procedimentos para o ajuste do espectro consistem nos seguintes passos:

1. Primeiro, o sinal experimental é matematicamente processado. O processamento consiste na:
  - i correção da linha de base por meio da função *basecorr* do *easyspin*;
  - ii redução do número de pontos através de uma interpolação por meio da função *interpl* do próprio MATLAB;
  - iii alinhamento do espectro, utilizando como base as linhas do marcador de manganês;
  - iv subtração matemática do espectro do isopropil do espectro total.
2. A função construída a partir do modelo expresso na equação 3.8, a qual denominamos função "simula", é composta por um sinal com simetria ortorrômbica, representando o sinal dosimétrico de interesse, e dois sinais com tensor  $g$  de simetria isotrópica.
3. O programa principal recebe os parâmetros iniciais para o início dos cálculos. Os parâmetros iniciais são:
  - i intensidade aproximada de cada uma das componentes do espectro total mais o intervalo de variação permitido;

- ii os valores dos respectivos tensores  $g$ , juntamente com o intervalo de variação;
  - iii espectro experimental devidamente processado
4. Em seguida, o programa principal invoca a função *simula* e insere os parâmetros iniciais. A função é avaliada e o teste dos quadrados mínimos é feito e um novo valor é passado como parâmetro. O programa é retroalimentado até que a condição de máxima iteração, previamente definida, é alcançada.

É importante destacar que o prévio processamento (item 1) é essencial para que os ajustes convirjam mais rapidamente e o procedimento seja mais robusto. Por exemplo, a correção da linha de base faz eliminar o último termo da equação 3.8. O procedimento apresentado no item ii faz diminuir a resolução do espectro experimental, o qual era em torno de 4900 pontos. Uma redução dessa resolução para 1024 pontos (padrão da Bruker) são suficientes para permitir uma maior rapidez nas iterações sem comprometimento na qualidade. O alinhamento do espectro experimental (item iii) com a função *pepper* é fundamental para que os valores dos tensores sejam equivalentes. Já a subtração do isopropil (iv) foi também importante para aumentar a estabilidade e a velocidade das iterações, uma vez que diminui em três o número de parâmetros livres a serem ajustados.

Uma vez que o alinhamento (ou sincronização) do espectro experimental com o espectro gerado pela função *pepper* consiste num passo de grande relevância para o presente procedimento, vale aqui dar maiores detalhes. O procedimento para a sincronização consiste em (a) simular as 3ª e 4ª linhas do espectro do manganês com fatores  $g$  já muito bem determinados na literatura. Em seguida (b) se determina a frequência da função, isto é, encontra-se a frequência do parâmetro *Exp.mwFreq* até que os espectros simulado e experimental se sobreponham. Encontrada esta frequência, tem-se que os os fatores  $g$  do espectro experimental e simulados são correspondentes. A figura 3.10 mostra os procedimento do tratamento matemático. Inicialmente o espectro experimental tem sua linha de base corrigida. Em seguida as linhas do espectro de manganês experimental e teórico são alinhadas. Quando os espectros estiverem completamente superpostos têm-se a correta frequência com a qual as rotinas irão trabalhar.

Levando em conta todos os pontos acima discutidos, o ajuste de um espectro leva em torno

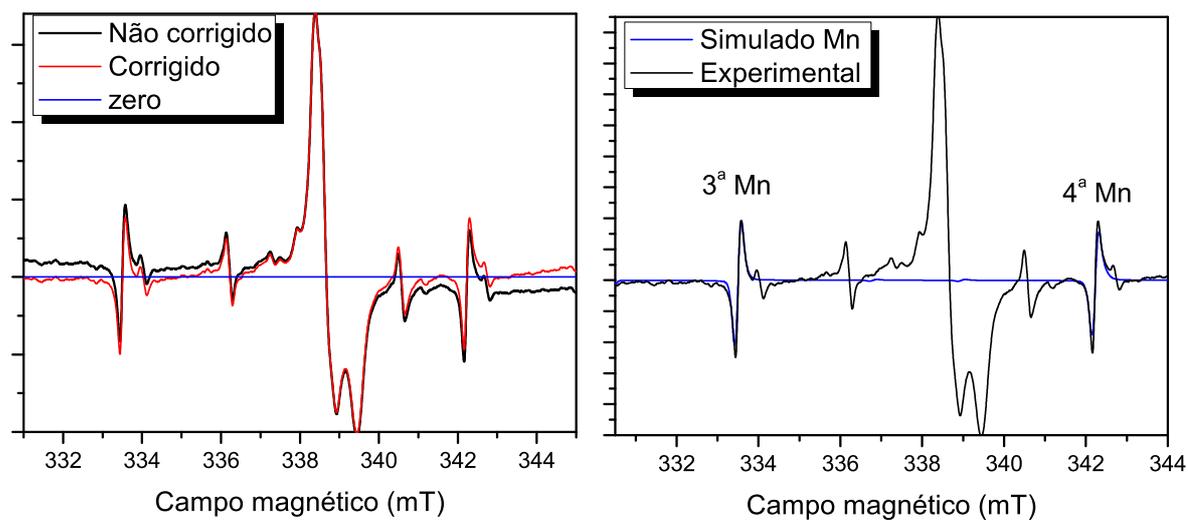


Figura 3.10: Inicialmente o espectro experimental tem sua linha de base corrigida (figura à esquerda). No passo seguinte, as linhas do espectro de manganês experimental e teórico são alinhadas (figura à direita).

de 10 min para executar 1000 iterações, utilizando-se para isso um PC com processador pentium IV, com 2,5 GHz e 1 GB de memória RAM.

O fluxograma representando todo o processo envolvido está esquematizado na figura 3.11. O código foi escrito em MATLAB e está disponível no apêndice A para mais detalhes.

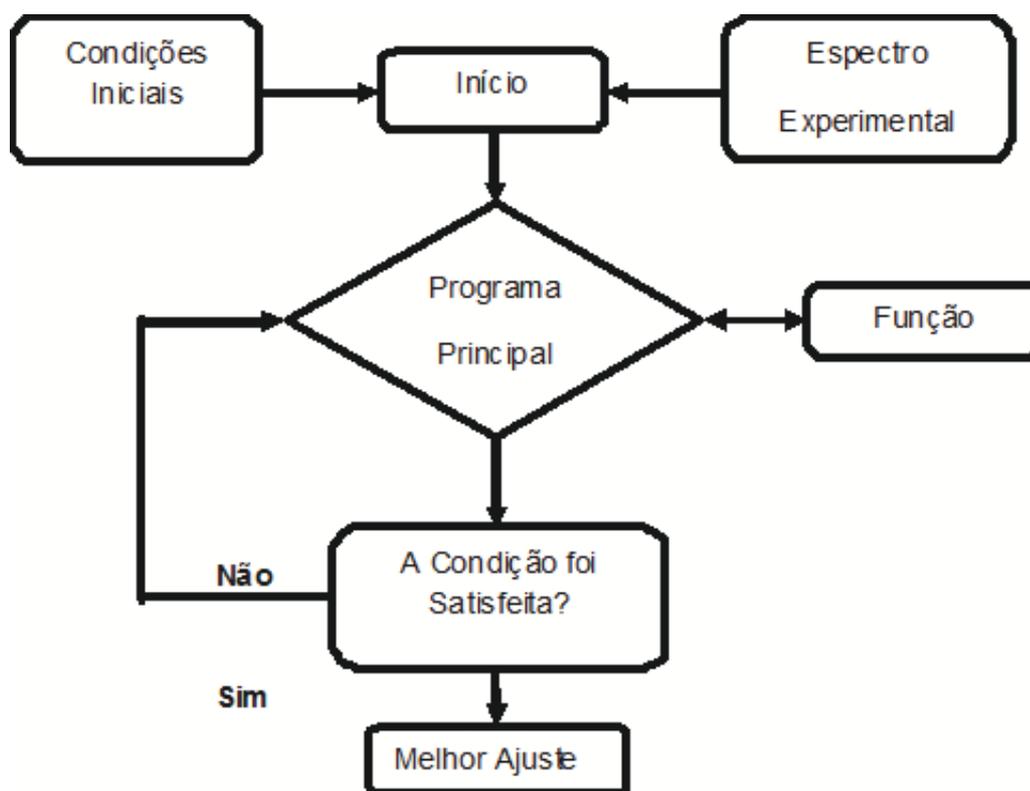


Figura 3.11: Fluxograma mostrando a dinâmica de funcionamento do programa. Inicialmente programa principal recebe os dados do espectro experimental e as condições iniciais para o início do cálculo. Com esses parâmetros, o programa chama a função simulação e calcula os novos parâmetros. A condição de melhor ajuste é testada. Se o número de iterações atingir o valor previamente determinado o programa pára de calcular e os parâmetros são impressos em uma tabela(veja tabela 4.6).

# Capítulo 4

## Resultados e discussões

A Planície Costeira do Rio Grande do Sul (PCRS) é caracterizada por diversos ambientes deposicionais costeiros, onde se encontram depósitos fossilíferos contendo restos de grandes mamíferos extintos pertencentes à megafauna pleistocênica. Na porção sul da costa, os fósseis são mais abundantes e ocorrem em duas áreas principais: nas camadas expostas ao longo das barrancas do Arroio [64] e ao longo da linha de praia, para onde são trazidos desde a plataforma continental pela ação das ondas de tempestade. Embora a ocorrência destes últimos seja conhecida desde o final do século XIX, até hoje não se sabe o contexto em que se encontram preservados na plataforma continental adjacente e nem a época de origem dos depósitos. A falta de materiais datáveis radiometricamente e de microfósseis nos sedimentos constituintes da planície dificultaram por muito tempo o estabelecimento do quadro geológico regional, o que dificultou também o estabelecimento de uma correlação cronológica precisa para os depósitos fossilíferos.

Com efeito, no primeiro levantamento geológico detalhado da PCRS [65], foi atribuído uma idade terciária aos fósseis. Posteriormente, estes foram correlacionados faunisticamente aos fósseis do oeste gaúcho e da Região Pampeana da Argentina, de idade pleistocênica [? ]. Devido à similaridade faunística observada nos fósseis do Arroio Chuí e plataforma cacontinental (cerca de 65% de elementos em comum), atribuiu-se a ambos uma época de origem similar, em torno de 120 ka AP. Na tentativa de estabelecer mais precisamente sua origem cronológica, foram selecionados dentes de mamíferos extintos provenientes desses dois depósitos para aplicação

de datação por RPE.

O esmalte dentário, devido à sua maior resistência a alterações físicas e químicas, é um excelente arquivo de condições ambientais e ecológicas; atualmente os dentes fósseis de mamíferos tornaram-se uma das principais ferramentas dos estudos paleoclimáticos e paleoecológicos em ambientes terrestres [66, 67]. A base do método aplicado a este estudo é a análise de defeitos paramagnéticos presentes no esmalte dos dentes, resultantes da radiação proveniente da matriz sedimentar que envolve os fósseis e de raios cósmicos. A espectroscopia por RPE é usada para determinar a concentração de centros paramagnéticos e a dose de radiação acumulada. Uma vantagem deste método é a possibilidade de aplicação em materiais que não apresentem colágeno suficiente para datação por C-14. Desta forma, nesse capítulo são discutidos os resultados das idades obtidos pela técnica de RPE em dentes de mamíferos extintos coletados ao longo do Arroio Chuí e ao longo da plataforma continental no sul da costa do Rio Grande do Sul.

Num segundo momento desse capítulo é apresentado e discutido os resultados obtidos da análise numérica dos espectros.

Como já mencionado na introdução, o espectro de esmalte dental de amostras fósseis exibe uma simetria axial quando medido em espectrômetro de banda-X. Usualmente, a amplitude de pico a pico deste sinal é usada na determinação da dose acumulada. Contudo, é sabido que vários centros paramagnéticos contribuem para o sinal de RPE nas amostras de dentes [68–71]. A utilização de métodos numéricos para a obtenção de parâmetros de um determinado conjunto de dados experimentais exige a utilização de um modelo matemático adequado ao problema específico. No presente estudo, a modelagem foi feita após as medidas da amostra com um espectrômetro de maior resolução (banda-K). De fato, sabe-se que cada linha do espectro de RPE é caracterizada por seu fator  $g$ . Assim, por meio da equação 4.1 é possível verificar que quando existem duas linhas com fatores  $g_1$  e  $g_2$ , a separação ( $\Delta H$ ) no espectro é proporcional a frequência de microondas  $\nu$ . Isto é:

$$\Delta H = h\nu \left( \frac{1}{g_1\beta} - \frac{1}{g_2\beta} \right) \quad (4.1)$$

Desta forma, o espectro medido em um espectrômetro de RPE operando em banda-K (24

GHz) apresenta quase três vezes maior resolução quando comparado com o mesmo espectro medido em um espectrômetro de banda-X (9,5 GHz).

Tendo o conhecimento do número de linhas que compõe o sinal de RPE dosimétrico das amostras em questão, o espectro foi modelado de acordo com o que foi apresentado na seção 3.12. Neste capítulo é discutido os resultados obtidos pelo método proposto e a sua validação é feita. Em seguida, o método é utilizado como ferramenta para a obtenção da dose/idade de duas amostras provenientes de sítios arqueológicos no estado de Alagoas (veja seção 3.1.1). Os resultados obtidos são comparados com os resultados obtidos pelos métodos tradicionais de análises, tais como: os métodos de pico a pico, pico-linha de base, o método do platô e os métodos que utilizam da amplitude dos vales até a linha de base.

Por último, são apresentados os resultados obtidos por meio das investigações da hidroxiapatita sintética carbonatada do tipo-A e da hidroxiapatita sintética não carbonatada pela técnica da TL. Também são mostrados os resultados obtidos pela utilização da técnica de "glow-curve deconvolution", que consiste na decomposição da curva de emissão TL em suas diversas componentes usando modelos matemáticos.

## 4.1 Datação das amostras FURG

Na figura 4.1 são mostrados os espectros de RPE para amostras com doses acumuladas naturalmente, isto é, sem a aplicação de doses em laboratório. Para efeito de comparação, uma amostra de esmalte dental de bovino foi irradiada com 20 Gy e medida na mesma ocasião. Na figura 4.2 é mostrada a curva de calibração (também conhecida como curva de dose resposta) da amostra LGP-E0001 ajustada usando o modelo exponencial, como discutido na seção 3.8. O mesmo procedimento foi adotado para as outras amostras.

As concentrações de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  obtidas por Análise de Ativação Neutrônica são mostrados na tabela 4.1, para a dentina e o esmalte de cada amostra de dente, e na tabela 4.2 para o solo.

A concentração de  $^{40}\text{K}$  foi determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica e são listadas também na tabela 4.1. As taxas de dose interna e externa são listadas na tabela 4.2, de acordo com os modelos de acumulação dos radioisótopos.

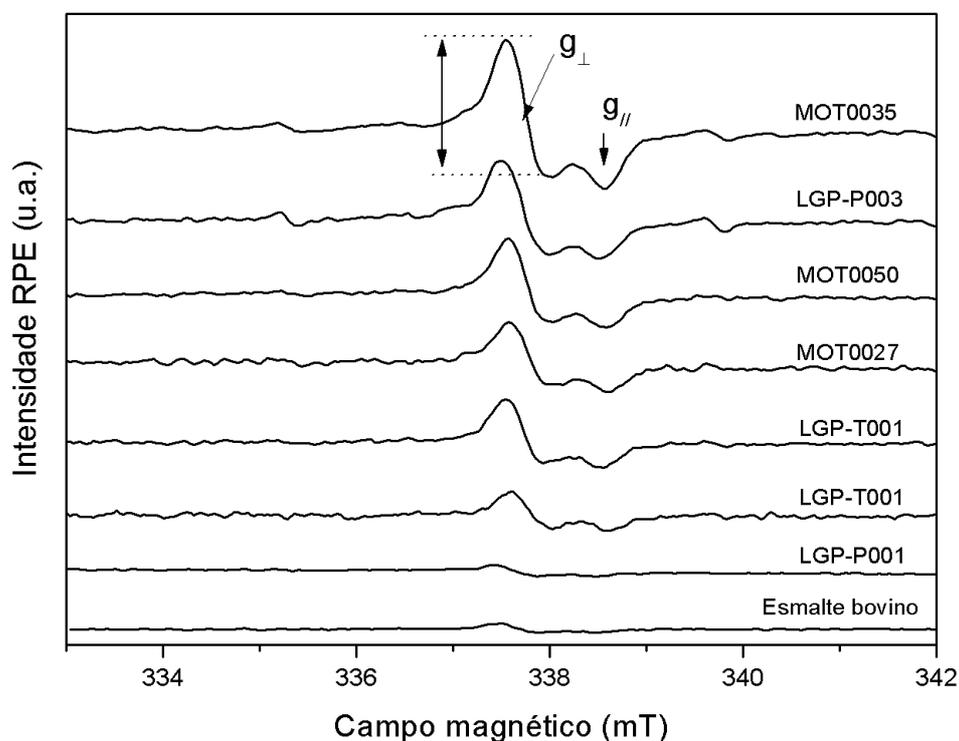


Figura 4.1: Espectros de RPE de algumas das amostras estudadas sem doses aditivas. Uma amostra de esmalte dental de bovino foi exposta a 20 Gy de raios gama para dar um sinal com a mesma ordem de magnitude do sinal das amostras antigas. A medida da intensidade de pico a pico é mostrado na figura.

As doses arqueológicas e também as idades, para os modelos de acumulação dos radioisótopos "Early Uptake", "Linear Uptake" e "Combination Uptake" fornecidas pelo programa ROSY, são mostradas na tabela 4.4.

O modelo de acumulação de radioisótopos "Combination uptake" foi obtido considerando que a acumulação ocorre seguindo processos diferentes para a dentina e o esmalte. Assim, no esmalte foi considerado que o modelo de acumulação é o "Linear uptake" e na dentina o "Early uptake". Este é um modelo plausível para a acumulação de radioisótopos na amostra, por isto é usualmente considerado o mais adequado para a datação.

Amostras de dentes dos espécimes LGP-P0003, LGP-P0004 e MOT0050 foram também enviadas ao laboratório Beta Analytics (Florida, E.U) numa tentativa de utilizar a técnica do C-14 para datar e fazer uma posterior comparação entre as idades obtidas pelos dois métodos.

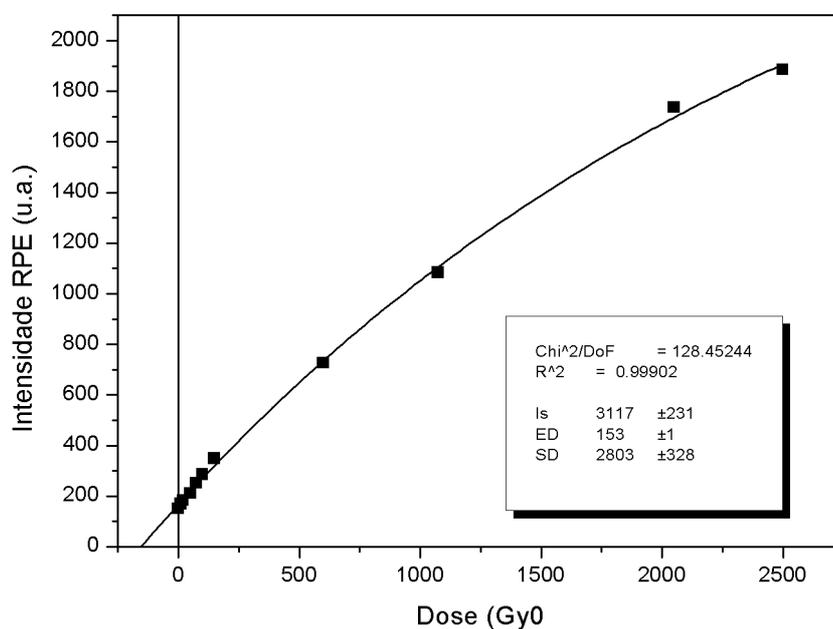


Figura 4.2: Curva de calibração aplicado de uma das amostras estudadas coletadas nos sítios Arroio Chuí e Praias. Os dados experimentais foram ajustados segundo a equação 3.4.

Tabela 4.1: Concentração de radioisótopos presente nas amostras.

Amostras	Dentina			Esmalte		
	U (ppm)	Th (ppm)	K(%)	U(ppm)	Th(ppm)	K(%)
LPG-P001	1,2 ± 0,4	<0,02	<15	5,1 ± 0,5	<0,02	<15
LGP-P004	205 ± 18	<0,02	<15	23 ± 2	<0,02	<15
MOT0050	212 ± 17	<0,02	<15	<0,1	<0,02	<15
MOT0054	129 ± 15	<0,02	<15	7,3 ± 0,7	<0,02	<15
MOT0056	121 ± 15	<0,02	<15	1,8 ± 0,2	<0,02	<15
LGP-P003	33 ± 3	<0,02	<15	<0,1	<0,02	<15
LGP-P002	79 ± 7	<0,02	<15	<0,1	<0,02	<15
LGP-T001	36 ± 3	<0,02	<15	<0,1	<0,02	<15
MOT0035	14 ± 1	<0,02	<15	<0,1	<0,02	<15
MOT0027	20 ± 2	<0,02	<15	<0,1	<0,02	<15
LGP-E001	114 ± 11	<0,02	<15	8,4 ± 0,3	<0,02	<15

Tabela 4.2: Concentração de radioisótopos presentes nos sedimentos.

Amostra	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)
Solo Arroio Chuí - LGP-P004	16,6 ± 0,5	2,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Solo Arroio Chuí	1,50 ± 0,05	6,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1
Solo plataforma continental	<0,05	3,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Tabela 4.3: Taxa anual das doses interna e externa usadas no cálculo das idades.

Amostras	Dext.sed	Early Uptake $\mu\text{Gy/a}$			Linear Uptake $\mu\text{Gy/a}$			Combination Uptake $\mu\text{Gy/a}$		
		Dext.dent	Dint.ena	Dtotal	Dext.dent	Dint.ena	Dtotal	Dext.dent	Dint.ena	Dtotal
LGP-E001	7,65	97,96	2749,00	3104,62	48,92	1770,89	2077,45	47,72	2757,71	3063,08
LGP-P004	78,14	177,89	5556,00	6062,56	90,21	2946,73	3365,10	86,42	5578,81	5993,36
MOT0050	7,65	208,34	100,50	566,48	101,44	76,34	435,43	100,7	103,58	461,93
MOT 0054	7,65	112,78	1820,60	2191,02	57,01	952,33	1266,99	54,7	1834,13	2146,49
MOT0056	2,87	100,18	735,60	1088,90	50,29	370,42	673,54	47,6	746,86	1047,34
LGP-P003	2,64	37,64	58,73	349,03	18,21	25,75	299,61	18,1	59,16	329,87
LGP-P002	2,64	84,53	334,3	381,53	40,95	21,58	315,20	40,6	46,20	339,42
LGP-T001	2,63	32,98	25,90	311,56	15,88	13,01	281,54	15,89	26,35	294,79
MOT0035	2,64	16,24	30,40	299,29	7,89	15,05	275,59	7,87	30,46	290,97
MOT0027	2,87	22,72	30,60	306,19	10,91	15,53	279,31	10,86	30,76	294,50
LPG-P001	3,31	1,25	988,70	1242,77	0,63	505,32	759,28	0,62	988,84	1242,77

*Dtotal*: taxa de dose total incluindo a contribuição vinda dos raios cósmicos.

*Dext.sed*: taxa de dose externa das amostras de sedimento

*Dext.dent*: taxa de dose externa da dentina

*Dint.ena*: taxa de dose interna do esmalte

Tabela 4.4: Dose arqueológica (AD) e idades obtidas para os dentes fósseis dos mamíferos vindo dos depósitos fossilíferos da planície costeira do estado do Rio Grande do Sul, de acordo com os diversos modelos de radioisótopos.

Origen	Amostras	Taxonomia	AD (Gy)	Idade EU (ka)	Idade LU (ka)	Idade CU (ka)
Arroio Chuí	LGP-E001	Hippidion principale	103 ± 8	33 ± 7	50 ± 8	34 ± 7
Arroio Chuí	LGP-P004	Toxodon platensis	104 ± 17	184 ± 9	240 ± 38	226 ± 35
Arroio Chuí	MOT 0054	Toxodon platensis	90 ± 1	41 ± 3	71 ± 4	42 ± 3
P. Continental	MOT0056	Hippidion principale	153 ± 1	140 ± 8	228 ± 12	146 ± 9
P. Continental	LGP-P003	Stegomastodon waringi	153 ± 1	438 ± 8	511 ± 40	464 ± 65
P. Continental	LGP-P002	Stegomastodon waringi	56 ± 1	147 ± 14	178 ± 10	165 ± 28
P. Continental	LGP-T001	Toxodon platensis	61 ± 3	196 ± 26	217 ± 18	207 ± 28
P. Continental	MOT0035	Toxodon platensis	189 ± 1	630 ± 100	686 ± 60	650 ± 100
P. Continental	MOT0027	Toxodon platensis	126 ± 1	412 ± 30	451 ± 32	428 ± 30
P. Continental	LPG-P001	Stegomastodon waringi	22 ± 4	18 ± 3	29 ± 5	18 ± 3

Contudo, essas amostras não foram apropriadas, devido ao baixo conteúdo de colágeno (<1%). Este problema foi também reportado em amostras fósseis de ossos por Tonni [72], e foi atribuído a diagenesis do colágeno. Por isso, as amostras fósseis da PCRS que não continham suficiente colágeno foram datadas por RPE dando idades acima de 30 mil anos, e amostras com 11 mil anos ou menos foram possíveis de serem datadas pela técnica do carbono-14.

Como pode ser verificado pela tabela 4.4, as idades obtidas para os fósseis do Arroio Chuí mostram relativamente pouca variação temporal, entre 33 a 42 ka. A exceção do espécime MOT0050, cuja idade muito discrepante em relação aos outros espécies sugere que sua ocorrência no arroio seja resultado do retrabalhamento de depósitos mais antigos. Isso é reforçado pela posição espacial em que este fóssil foi encontrado, na base da seção exposta ao longo da margem, em um nível inferior aos outros fósseis.

As idades obtidas para os dentes provenientes do depósitos da plataforma continental mostram uma grande amplitude com uma mistura temporal da ordem de  $6 \times 10^4$  anos, indicando a presença de fósseis depositados entre o Pleistoceno Médio e Superior. A mistura desses fósseis em um único grande ambiente deposicional, atualmente correspondente à plataforma continental, parece ser resultado dos sucessivos eventos transgressivos e regressivos marinhos que modelaram a fisiografia da PCRS.

Esse ciclo de deposição, retrabalhamento e redeposição teriam ocorrido sucessivamente em resposta a cada um dos eventos transgressivo-regressivos, resultando na mistura de fósseis de organismos de idades diferentes. Embora a idade mais antiga remonte a cerca de 600 mil anos, correspondente à idade Bonaerense, a presença de três táxons de idade Ensenadense sugere que possa haver elementos mais antigos.

Na tabela 4.5 são dispostas, em forma de tabela de distribuição, as idades obtidas para cada amostra agrupadas de acordo com a localidade de onde elas foram obtidas, isto é, em amostras do Arroio Chuí e amostras da plataforma continental. Nessa tabela vê-se claramente a grande amplitude de distribuição temporal para as idades das amostras provenientes da plataforma continental. O mesmo não ocorre com as amostras do Arroio Chuí, em que a exceção é o espécime MOT0050, cuja idade é bem diferente das idades dos demais espécimes.

Tabela 4.5: Tabela com a distribuição das idades dos fósseis. As idades de cada amostra estão agrupadas de acordo com a localidade de onde elas foram obtidas.

		2 ma	400 ka	130 ka	8,5 ka	1,6 ka
		Ensenadense	Bonaerense	Lujanense	Platanense	
Arroio Chuí	LGP-E0001				○	
	LGP-P0004				▷	
	MOT0054				○	
	MOT0050		●			
Plataforma continental	LGP-P0001				▷	
	MOT0056		○			
	LGP-P0002		▷			
	LGP-T0001		●			
	MOT0027	●				
	LGP-P0003	▷				
	MOT0035	●				

▷ S.waringi   ○ H.principale   ● T plantesis

## 4.2 Método Numérico

A figura 4.3 mostra o espectro de RPE da hidroxiapatita natural extraída da amostra fóssil AL2 medido com espectrômetro de RPE de banda-X e banda-K. O espectro é dominado pelo sinal anisotrópico, atribuído ao radical  $\text{CO}_2^-$ . O espectro B da figura 4.3 também estão presentes as 3ª e 4ª linhas do espectro de manganês utilizado como marcador.

A componente espectral com 7 linhas isotrópicas, atribuída ao radical isopropil, é representada por estrelas (\*). Embora a linha central do espectro do radical isopropil não seja resolvida no espectro de banda-X, ela é intensa e tem fator  $g=2.0032$ , ou seja, na mesma região do espectro onde normalmente é adotada para a estimativa da intensidade do pico.

O sinal obtido no espectrômetro de maior frequência revela algumas das linhas que são ocultas, quando a medida é feita num espectrômetro de banda-X. A partir deste espectro fica evidenciada a componente central do espectro do radical isopropil, o qual é composta por sete linhas isotrópicas. Também fica resolvida a linha isotrópica com fator  $g=2.0006$ , atribuída ao radical  $\text{CO}_2^-$  "tumbling".

É válido ressaltar que, os espectros da figura 4.3 apresentam particularidades importantes além, evidentemente, da resolução. No espectro B da figura 4.3 vê-se que a primeira linha à direita do espectro do isopropil (linha localizada à direita da linha central) está situada apro-

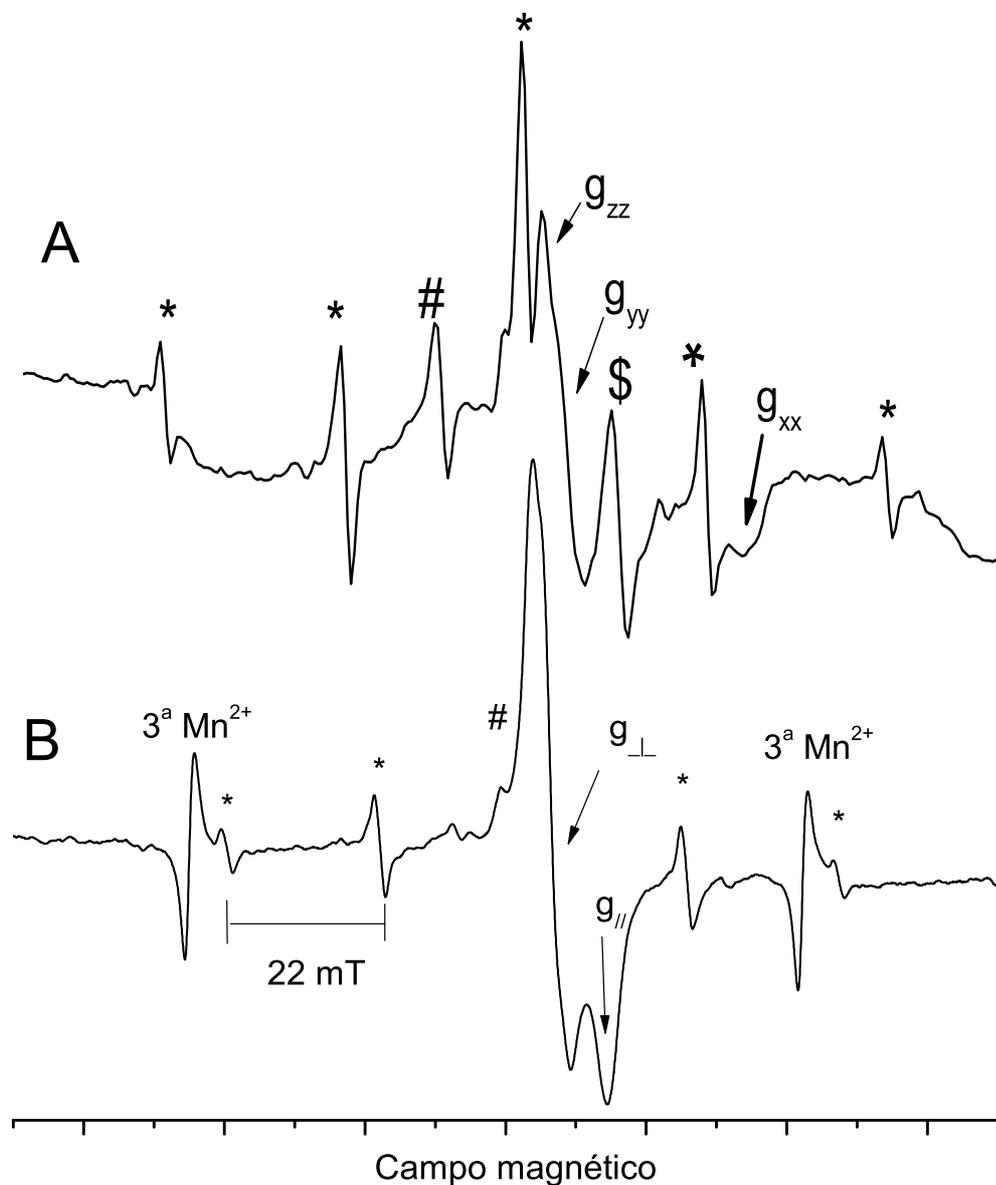


Figura 4.3: Espectro de RPE tomado em espectrômetros operando em banda X (B) e banda K (A) da hidroxiapatita extraída da amostra AL2. Em B o espectro é dominado pelo sinal com simetria axial atribuído ao radical  $\text{CO}_2^-$ . Também são mostradas a 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> linhas do espectro de manganês utilizado como marcador. Em A o espectro é dominado pelo sinal de simetria ortorrômbica representado por  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{zz}$ , atribuído ao radical  $\text{CO}_2^-$ . O espectro de 7 linhas isotrópicas igualmente separadas, e tem seu centro ao topo do maior sinal (\*) é atribuído ao radical  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{R}$  [73]; a linha representada por # é devido ao radical  $\text{SO}_2^-$  [74]. A linha \$ é devido ao  $\text{CO}_2^-$  dinâmico [74].

ximadamente em 341 mT, isto é, em uma posição do campo mais elevado do que o campo em que ocorre a ressonância do  $g_{//}$  ( ou  $g_{xx}$ ) para o espectro em banda-X. Por outro lado, no espectro A da figura 4.3, essa mesma linha está em uma posição de campo inferior a essa mesma componente  $g_{xx}$ . Isso ocorre devido ao fato da frequência do espectrômetro de banda-K ser aproximadamente três vezes maior ( $\sim 24$  GHz) do que a frequência de operação do espectrômetro de banda-X ( $\sim 9.5$  GHz). Desta forma, a ressonância ocorrerá em um campo maior na mesma proporção. Naturalmente, o mesmo não ocorre com a separação entre as linhas do espectro do isopropil, pois elas são devidas a interações hiperfinas, as quais não dependem do campo externo, apenas do campo magnético gerado pelo spin nuclear. Portanto, essa linha não interfere na região em que é feita a avaliação das intensidades do pico quando a medida é feita no espectrômetro de banda-X.

A figura 4.4 mostra o espectro de RPE de banda-K da amostra AL1. Diferentemente do espectro da amostra AL2 a contribuição do espectro de isopropil e do radical  $\text{CO}_2^-$  "tumbling" é bem menos significativa.

A fim de testar a capacidade do modelo matemático em representar o sistema real, o espectro experimental de RPE, medido em um espectrômetro de banda-K, foi ajustado numericamente ao modelo teórico. A função sugerida foi descrita na seção 3.12 e é composta por três componentes espectrais independentes. Duas dessas componentes são de simetria isotrópica, atribuídas ao radical  $\text{CO}_2^-$  "tumbling" e ao radical  $\text{SO}_2^-$ , e a terceira é devida ao radical  $\text{CO}_2^-$  com simetria anisotrópica. Porém, como nota-se pela figura 4.3, o espectro dessa amostra consiste de quatro sistemas de spins, sendo que um deles é o espectro do isopropil.

Uma vez que o espectro do radical isopropil fica completamente determinado a partir do conhecimento das propriedades de umas de suas linhas e da sua constante acoplamento hiperfino, o espectro desse radical foi facilmente simulado e em seguida subtraído do espectro experimental. As propriedades são facilmente determinadas através de qualquer um dos espectros de RPE da figura 4.3. Esse procedimento tem a vantagem de diminuir o número de parâmetros a serem determinados, aumentando dessa forma, a velocidade e a estabilidade do processamento numérico.

A figura 4.5 mostra o sucesso do ajuste obtido com o modelo proposto. Nota-se pela figura

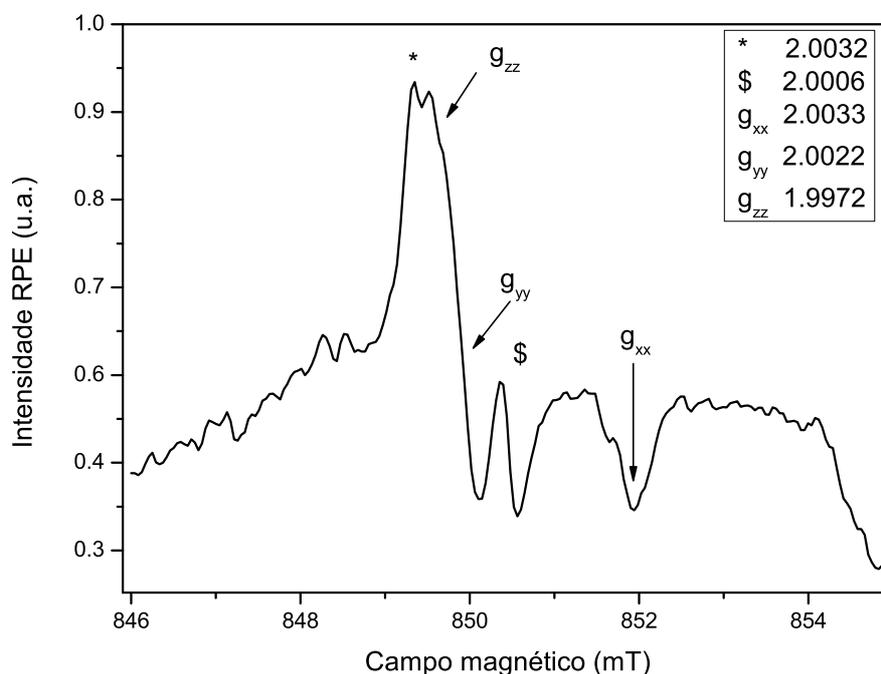


Figura 4.4: Espectro de RPE da amostra AL1 obtido pelo espectrometro operando em banda-K. O espectro é dominado pelo sinal de simetria de interesse dosimetrico de simetria ortorrombica representado por  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{zz}$ , atribuido ao radical  $\text{CO}_2^-$ . O espectro consiste de 7 linhas isotropicas igualmente separadas, e tem seu centro ao topo do maior sinal (\*) e é devido ao radical  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{R}$  [73]; A linha \$ é devido ao  $\text{CO}_2^-$  "tumbling"[74].

que embora o espectro experimental esteja ruidoso e com problemas na linha de base, o espectro teórico ajusta-se bem, provando que o modelo sugerido é adequado. Não obstante, uma observação mais atenta pode levar ao questionamento sobre o porquê do não perfeito ajuste na região de  $g_{xx}$ . Essa indagação é perfeitamente explicada quando se leva em conta o efeito direcional da amostra. Como já comentado, o principal sinal dosimétrico da hidroxiapatita natural possui simetria anisotrópica, portanto, possui dependência direcional, e a presente função não leva em consideração tal característica. Todavia, isso não invalida o modelo, pois ele foi concebido para trabalhar com o espectro de pó. A característica do espectro de pó é conseguida quando a medida é feita no espectrômetro de banda-X, por consequência da elevada quantidade de amostra utilizada, que é da ordem de 100 mg. Esse valor é aproximadamente 10 vezes maior do que a quantidade utilizada no espectrômetro de banda-K (cerca de 10 mg). Naturalmente, outra solução seria a utilização de granulação bem pequena ( $<0,5\text{mm}$ ) para aumentar a dis-

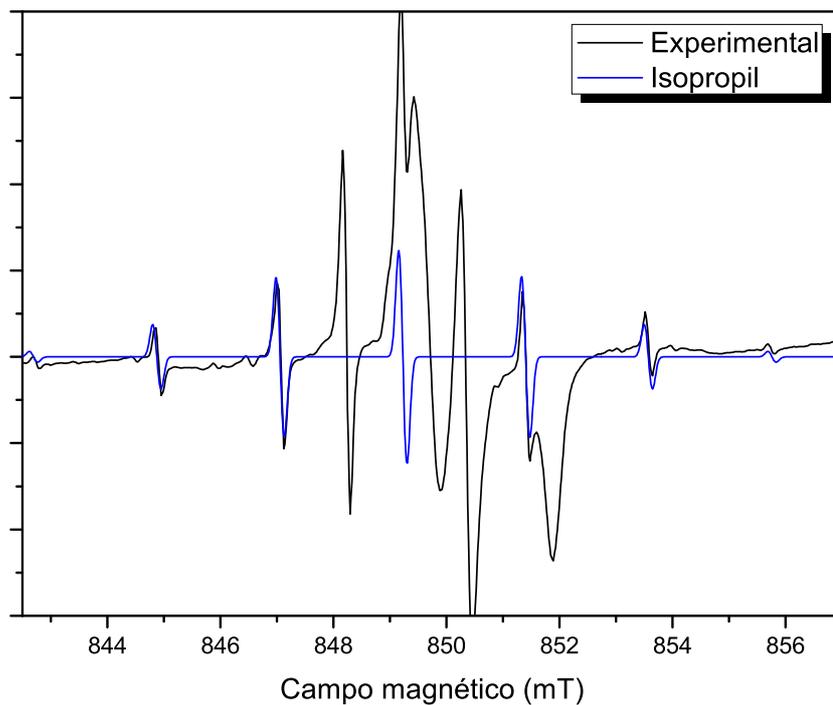
tribuição aleatória das direções, mas isso levaria a outro problema que são os sinais de RPE mecanicamente gerados [75, 76].

A ilustração da relevância do efeito direcional é mostrado na figura 4.6 onde esse comportamento está mais acentuado. Para obter essa figura, um pequeno pedaço de uma das amostras foi cortado em um pequeno paralelepípedo com dimensões de 1 x 2 mm aproximadamente, e em seguida foi inserido na cavidade e medido em quatro diferentes ângulos (0, 90, 180 e 270°). A mudança do ângulo foi feita apenas girando o tubo que continha a amostra. Nota-se pela figura que a direção gera um efeito importante nas intensidades relativas entre as linhas de  $g_{\perp}$  e  $g_{//}$ , isto é, em alguns casos a amplitude B1 é maior do que a amplitude B2 e vice-versa.

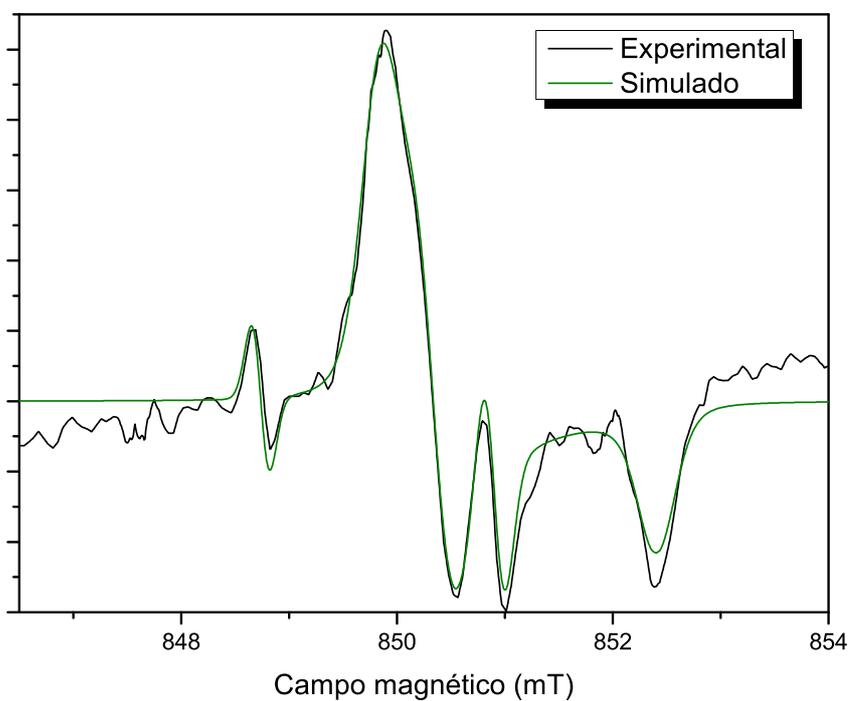
Sabe-se que a comprovação visual de um bom ajuste não significa necessariamente que o modelo matemático escolhido representa adequadamente o problema real. Esse fato faz com que uma classe de pesquisadores mostre certo grau de ceticismo em relação aos métodos numéricos, como sendo uma ferramenta confiável de análise. Com a finalidade de obter um mecanismo de comprovação do sucesso ou insucesso na representação teórica foi gerada uma tabela contendo todos os parâmetros que caracterizam os sinais de RPE do sistema modelado, isto é, contendo os valores da largura de linha, fator  $g$  e simetria, contendo inclusive, o intervalo de confiança de 95% em que esses valores ocorrem. Desta forma, tendo a constatação visual do bom ajuste e, associado com os parâmetros de linha, pode-se julgar de forma mais confiável o sucesso do procedimento. Essas informações passam a ser uma importante ferramenta no que se refere à confiabilidade do método.

Na tabela 4.6 são apresentados os parâmetros obtidos a partir do ajuste do espectro mostrado na figura 4.7. Vale destacar que esses resultados estão em perfeita concordância com os valores consultados na literatura [11, 74]. Pode-se notar que ao contrário do que ocorre na região de  $g_{//}$  da figura 4.5b o ajuste é, visualmente, ainda melhor. Pelo que já foi comentado, isso já era esperado, pois com uma quantidade maior de pó aumenta o grau aleatório das direções dos cristais.

De forma resumida, pode-se afirmar que a confiabilidade da metodologia sugerida recai no uso de um método baseado nos princípios físicos da técnica de RPE nas simulações, associado com métodos numéricos de minimização.



(a)



(b)

Figura 4.5: (a) Espectro de RPE em banda K da amostra AL2 (previamente aquecido) com o espectro simulado do isopropil. Nesta figura vemos mais claramente que o espectro do isopropil é na realidade composto por sete linhas isotrópicas. (b) Ajuste do espectro teórico com o experimental.

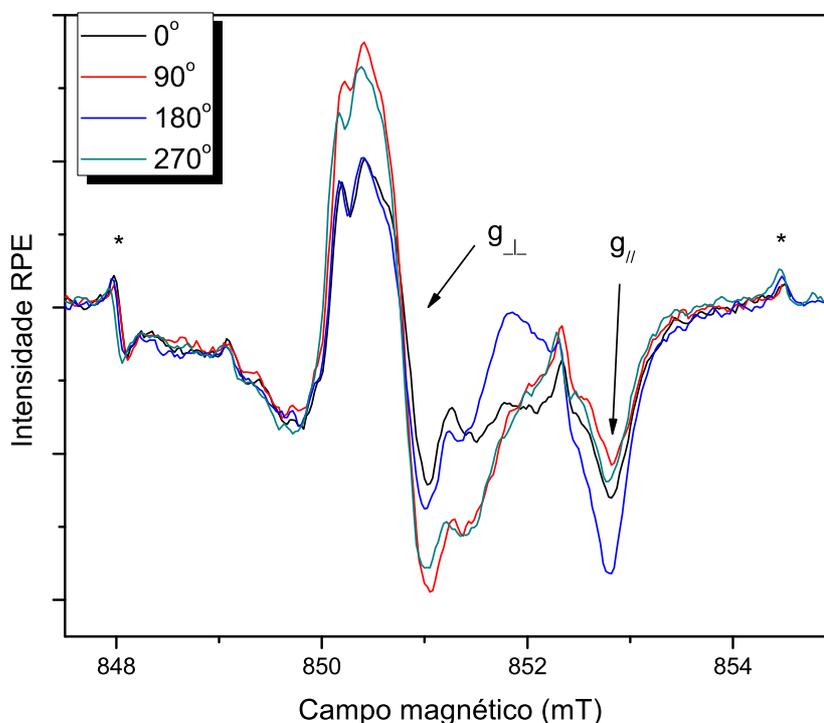


Figura 4.6: Comportamento do espectro de um pedaço amostra de dente quando submetido a diferentes ângulos de rotação com relação ao campo magnético externo. Os espectros foram alinhados utilizando as linhas do espectro do radical isopropil, representada na figura por uma estrela.

Tabela 4.6: Parâmetros obtidos com o ajuste para a hamiltoniana dos três sistemas de spin. A estimativa do erro foi obtida no intervalo de confiança de 95%.

Parâmetros	Ortorrômbico	Isotrópico 1	Isotrópico 2
$g_{zz}$	$2.003255 \pm 0.000030$	$2.000627 \pm 0.000018$	$2.005374 \pm 0.000017$
$g_{yy}$	$2.001938 \pm 0.000024$	$2.000627 \pm 0.000018$	$2.005374 \pm 0.000017$
$g_{xx}$	$1.997115 \pm 0.000029$	$2.000627 \pm 0.000018$	$2.005374 \pm 0.000017$
$lwpp$ [G L]	$[0.050 \ 0.207] \pm 0.028$	$0.179 \pm 0.017$	$0.399 \pm 0.03$
Inten. p-a-p	$10.11 \pm 0.08$	$0.92 \pm 0.08$	$0.93 \pm 0.09$

$lwpp$  [G L]: é a largura de pico a pico com componentes gaussiano e lorentziana.

Inten. p-a-p: é a intensidade de pico a pico.

$g_{zz}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{xx}$ : são as componentes de  $g$  anisotrópico nas direções z, y e z.

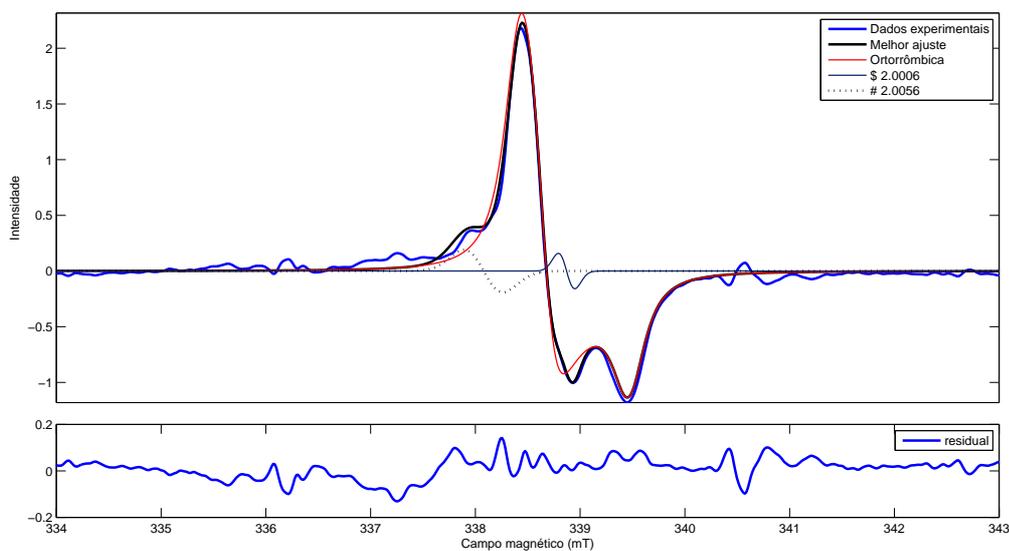


Figura 4.7: Espectro de RPE tomado em banda X da amostra AL2 juntamente com o espectro ajustado. Na parte inferior tem-se a curva residual entre os dados experimentais e o simulado. Vemos que a maior diferença não supera 1% da intensidade.

As rotinas foram escritas de maneira que o método mostrou-se robusto, rápido e confiável. A tabela contendo as propriedades de linha do espectro geradas a partir da otimização numérica e associado com os seus respectivos intervalo de confiança, tornou o método aplicável a análises quantitativas. Além de se utilizar um pacote de funções do EasySpin, que é disponibilizado livremente, o método proposto possui ainda a vantagem de ser escrito em MATLAB. Isso torna-o flexível a modificações e adaptações a problemas específicos.

Essa nova abordagem sugerida nesse trabalho para fazer a decomposição do sinal composto de amostras com fins na dosimetria/datação tem vantagens importantes sobre outros métodos numéricos utilizados na literatura para o mesmo fim, por exemplo,[4, 19, 77, 78]. Entre essas vantagens podemos citar: 1) manipulação do espectro em sua forma diferenciada, 2) o uso do modelo teórico de RPE na simulação dos espectros ao invés de modelos empíricos, 3) flexibilidade das funções do EasySpin associado ao grande poder de visualização do MATLAB. 4) Fácil implementação.

### 4.3 Sobreposição de sinais e estimativa da $D_e$

Foi mostrado na seção 4.2 que o espectro de RPE das amostras em estudo é composto por várias componentes, sendo que algumas delas ficam completamente ocultas. O radical isopropil, por exemplo, apresenta uma linha central em  $g=2.0032$ , ou seja, na região do espectro onde normalmente é tomada para a estimativa da intensidade do pico. Este fato nos leva a questionar qual deve ser o efeito que essa componente causa na determinação da dose acumulada, quando o método tradicional de avaliação da intensidade, isto é, o método de pico a pico é aplicado. É apropriado ressaltar o fato de que, mesmo que essas componentes sejam dependente da dose e tenham tido suas intensidades iguais a zero, no tempo zero do relógio paleontológico (quando a amostra é soterrada), ela deve ser considerada na estimativa da intensidade do sinal, devido à natureza do sinal de RPE. Ao contrário do que ocorre com a TL e OSL, a sobreposição de sinais em medidas de RPE pode diminuir a intensidade do espectro resultante.

Da mesma forma que a componente central do espectro do isopropil não é resolvida no espectro das amostras fósseis em banda-X, o mesmo ocorre com a componente espectral atribuída ao radical  $\text{CO}_2^-$  "tumbling" que possui simetria isotrópica. Essa componente espectral foi resolvida utilizando um espectrômetro banda-K. A figura 4.3 mostra o espectro de RPE em banda-K da amostra AL2. Essa figura deixa evidente a importância, em intensidade, da componente central do espectro do isopropil, e da linha espectral do  $\text{CO}_2^-$  isotrópico (representada pelo símbolo \$). Vemos que a componente \$ está na mesma região espectral de B1 (primeiro vale), o que nos faz questionar ainda mais do método de avaliação da intensidade T1-B1.

Os espectros A e B mostrados na figura 4.3 nos motiva investigar qual o efeito das componentes interferentes exercem no cálculo da dose arqueológica. Para isso, métodos de simulação associados com métodos de minimização numérica foram empregados nessa tarefa.

Para investigar o efeito da linha central do isopropil na estimativa da dose, esse espectro foi primeiro simulado e em seguida subtraído do espectro experimental.

A figura 4.7 mostra o resultado do ajuste do modelo teórico com os dados experimentais. Nessa figura são mostradas as componentes espectrais \$ e #. Visualmente pode-se constatar o bom ajuste. Os parâmetros com as características das diferentes componentes obtidas mostradas

na tabela 4.6. Ainda que não sejam utilizados para o cálculo da dose, os valores de  $g$  e da largura de linhas são utilizados como controle de qualidade do ajuste. No caso em que os valores obtidos para os parâmetros fossem diferentes do esperado [11, 74, 79], isso seria um bom motivo para duvidar da convergência do ajuste.

Vale dizer que um bom alinhamento feito nos espectros antes do ajuste é fundamental para o sucesso do bom ajuste. Para essa tarefa, a 3ª e 4ª linhas do marcador de manganês foram utilizadas. Como é sabido, para que um processo de ajuste se inicie é preciso que um "chute" dos valores seja feito. Evidentemente, quanto mais próximo for esse valor inicial do valor real, mais rápido e mais garantido será a convergência. No presente caso, o conhecimento da natureza do espectro em estudo e o bom alinhamento dos espectros deixaram o programa estável, garantindo resultados confiáveis. Outro razão para a grande estabilidade e rapidez nos cálculos foram as condições iniciais impostas sobre os parâmetros. Assim, as soluções que não representassem soluções reais eram descartadas, os parâmetros de entrada eram limitados a uma faixa de variação pré-definida.

Para a construção da curva de calibração, somente os valores das intensidades de pico a pico foram utilizados. Dessa forma, para cada diferente dose, um novo ajuste é necessário para se obter as intensidades de cada componente.

As figuras 4.8a e 4.8b mostram os resultados das doses obtidas pelo uso de vários métodos para as amostras AL2 e AL1, respectivamente. O resultado conseguido com o método dos ajuste foi usada como controle, bem como o valor da dose obtida pelo método B2. Embora nem sempre seja possível o uso do método B2, por ser muitas vezes de baixa intensidade, no caso da amostra AL2 foi adequado, uma vez que o mesmo possui grande intensidade. Por ser o valor do pico em  $g=1.9973$  bastante distante do valor de  $g$  do elétron livre ( $g=2.0022$ ), essa região é menos suscetível a interferência de outros sinais. Analisando essas figuras, vê-se que a subtração do espectro do isopropil fez com que o método T1-B2 produzisse o mesmo valor para a dose arqueológica que o método B2, como já era esperado, uma vez que o sinal  $\$$  parece interferir apenas na região B1. Por outro lado, o resultado obtido para a dose por meio do método T1-B1 foi inferior aos outros valores de dose. Isso reforça a idéia que o sinal  $\$$  interfere apenas na região B1. O resultado conseguido pelo ajuste numérico também foi igual

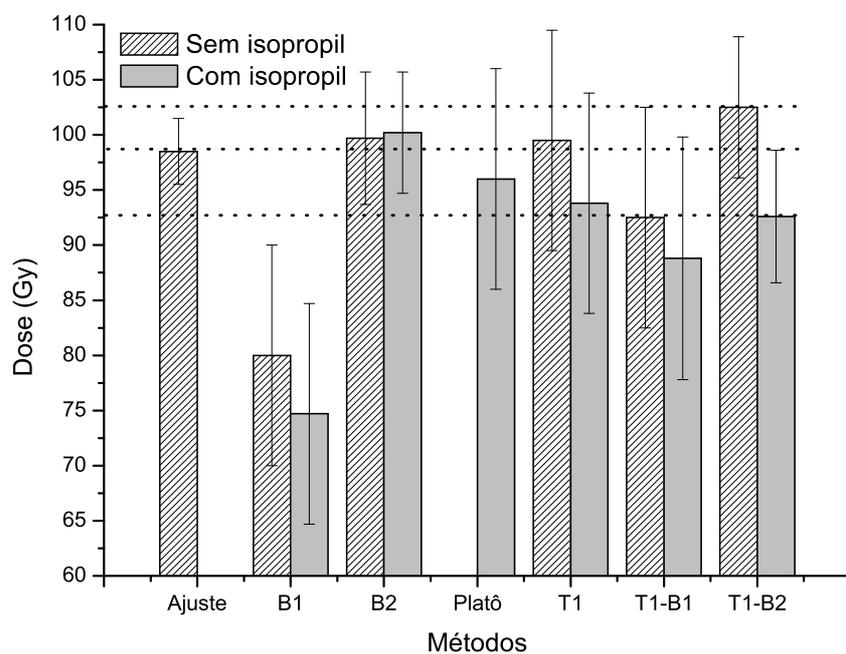
aos resultados obtidos pelos métodos B2 e T1-B2, quando extraído a contribuição do sinal do isopropil.

Também é possível de se observar que o resultado obtido pelo método B1 foi o que produziu valor mais distante do alcançado pelo método das simulações. A eliminação da contribuição do espectro do isopropil não interfere na região B1. Vê-se também que a barra de erro desse método foi também a maior, mas mesmo assim essa barra de erro não se sobrepõe ao resultado considerado correto (o obtido pela simulação ou B2), o que confirma que esse resultado é estatisticamente diferente dos demais. A explicação para essa grande barra de erro é o fato dessa ser uma porção pequena do espectro e estar dentro da região onde há outras componentes interferentes, como por exemplo, os sinais gerados mecanicamente [76], que embora tenha valor desprezível para a porção mais intensa do espectro mostra-se mais relevante nessa porção do espectro.

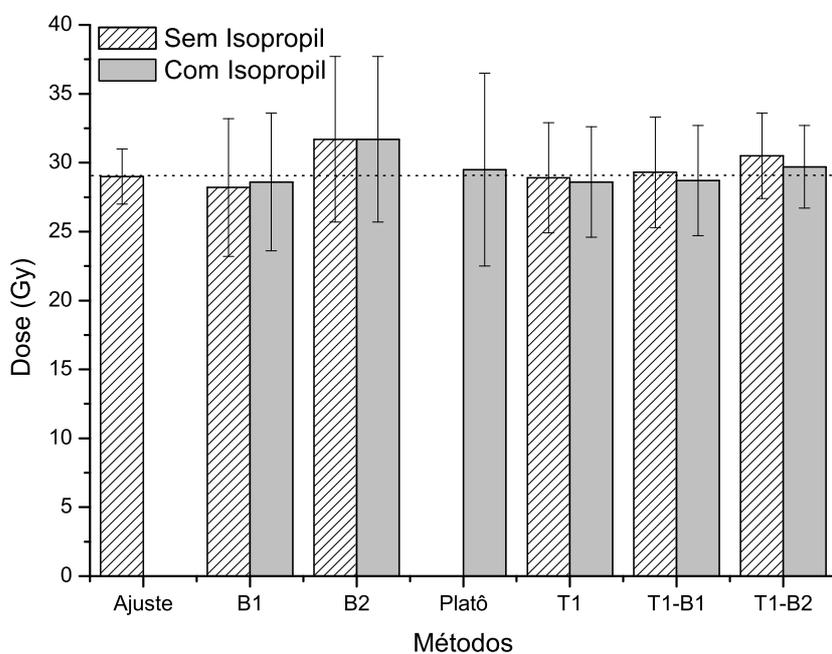
A figura 4.9 mostra as curvas de dose resposta obtidas mediante os métodos empregados nesse trabalho. Vê-se que, embora algumas das curvas apresentem derivadas diferentes, o ponto de intersecção com o eixo das doses é praticamente o mesmo, como esperado.

O método do platô produziu resultado satisfatório para as amostras investigadas. Embora nesse método não se faça a decomposição do espectro, ele acaba retornando resultado satisfatório por utilizar uma região bem extensa do espectro. Portanto, a utilização de uma grande região do espectro, o não uso de subtração de espectros são algumas das vantagens do uso do método do platô. Por outro lado, a sua boa utilização exige um bom alinhamento dos espectros e uma boa correção da linha de base. Outro problema do método do platô é o aparecimento de uma estreita faixa descontínua que surge no ponto de inflexão do espectro, veja figura 4.10. Nesse estudo, alguns desses pontos que apresentaram valores de doses negativas foram removidos. Naturalmente, a remoção desses pontos não afeta muito a dose calculada, pois eles são em número reduzido quando comparados com o número total de pontos utilizados. Foi também possível de se observar que esse método produziu um grande desvio padrão, principalmente para no caso da amostra AL2, devido as fortes interferências. Isso se dá devido a extensa distribuição de valores de dose como é mostrado nos histogramas da mesma figura.

Outros resultados bastante interessantes são os mostrados nas figura 4.11 e 4.12 para as



(a) Amostra AL2



(b) Amostra AL1

Figura 4.8: Gráfico mostrando os resultados obtidos por meio da utilização dos diversos métodos. As barras hachuradas são os resultados obtidos após o espectro do isopropil ter sido subtraído do espectro experimental. As barras preenchidas são os resultados obtidos pelos diversos métodos sem prévio tratamento matemático.

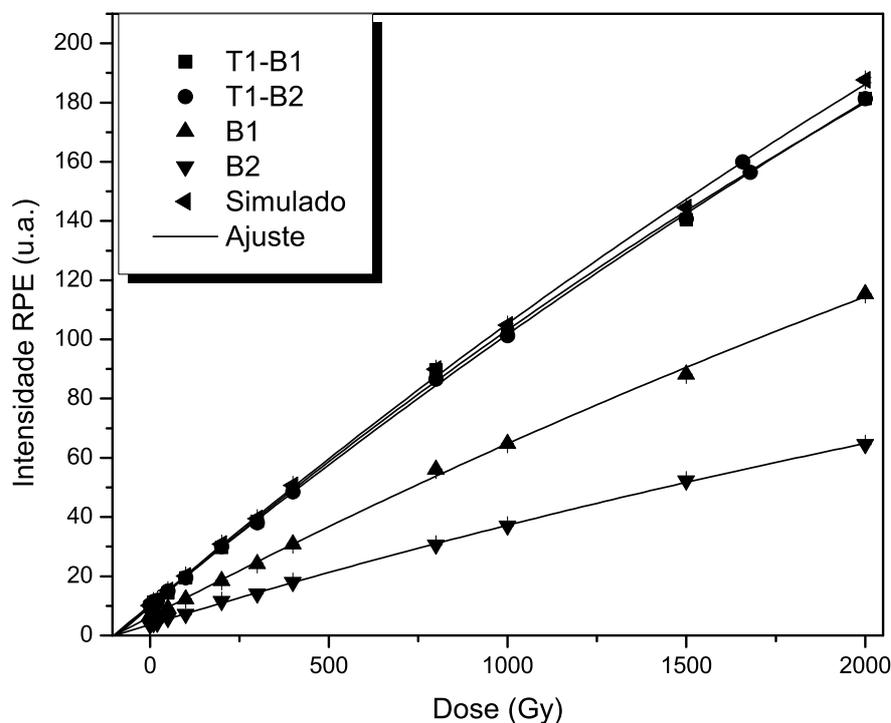


Figura 4.9: Curvas de calibração obtidas a partir do uso de vários métodos de estimativa da intensidade do espectro. Vemos na figura que a pesar de as curvas terem inclinações diferentes o ponto de intersecção com o eixo das doses é o mesmo.

amostras AL2 e AL1, respectivamente. Essas curvas foram montadas a partir das intensidades de cada componente do espectro obtidas após a decomposição. Os valores obtidos para as doses foram estatisticamente iguais aos obtidos pelos métodos convencionais, com exceção do valor de dose obtida pela componente devida ao radical  $\text{SO}_2^-$ , que foi diferente para ambas as amostras. A obtenção desses valores de dose estatisticamente iguais a partir das componentes gerada pelos radicais  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{CO}_2^-$  "tumbling" é mais um indicador do sucesso do modelo, principalmente devido ao fato de Kinoshita [80] ter mostrado a capacidade de se fazer dosimetria com o radical  $\text{CO}_2^-$  "tumbling", usando para isso um espectrômetro de banda-K.

Além do método B2, que nem sempre produz o melhor resultado, após a subtração do espectro de isopropil, o método T1 foi o que produziu valor mais próximo para  $D_e$  obtida quando comparado com o método numérico. Embora recomendado, o método T1-B2 exige uma boa correção da linha de base. Espectros de linhas largas também podem influenciar mais

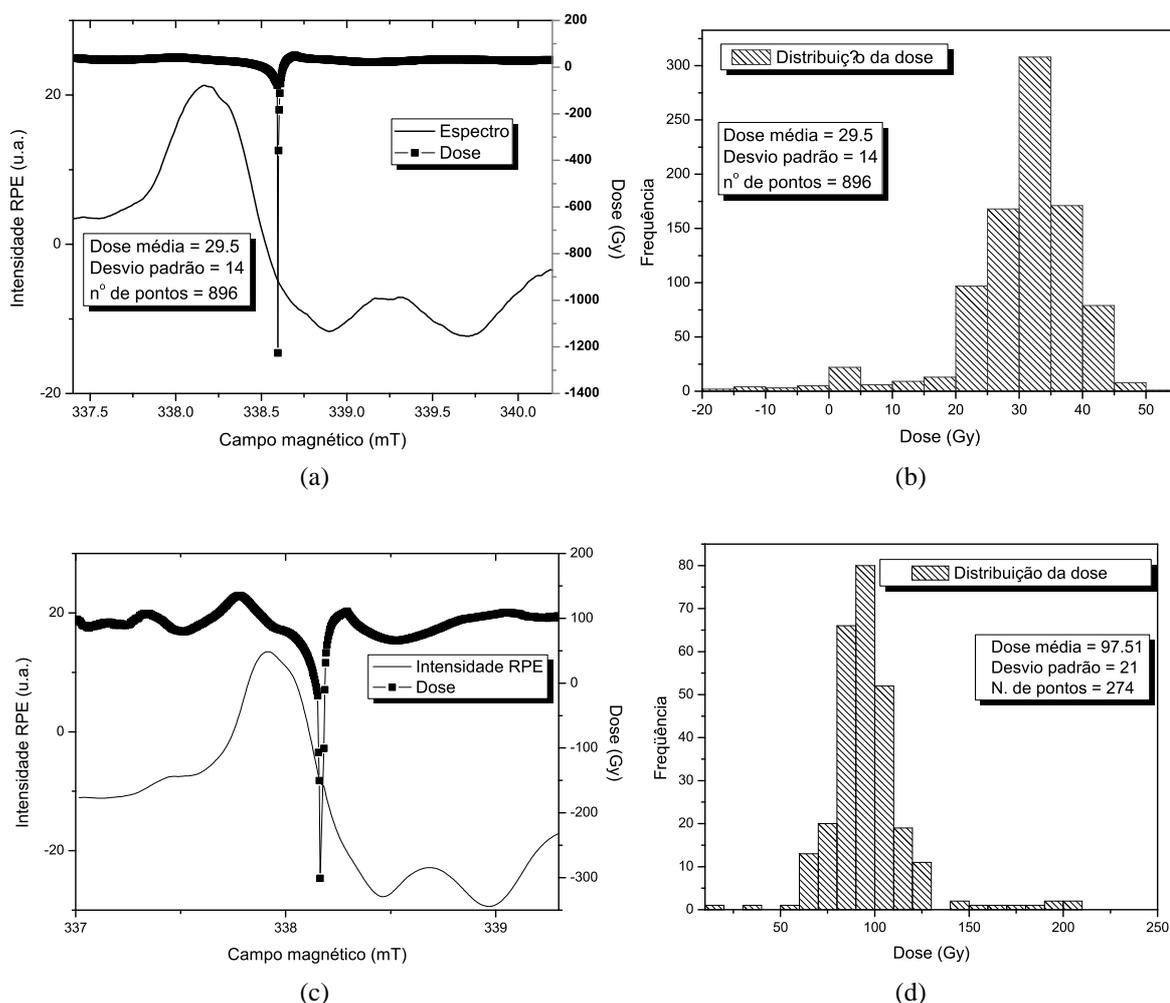


Figura 4.10: (a) e (c) O platô obtido no domínio de campo magnético onde ocorre o sinal dosimétrico para as amostras AL1 e AL2, respectivamente. Vemos que na região onde o sinal muda de sentido o método do platô produz uma descontinuidade. Em (b) e (d), histograma mostrando a distribuição das doses obtidas com o uso do método do platô sobre a amostra AL1 e AL2. O valor da dose média e do desvio padrão obtidos são também mostrados.

o método T1-B2 do que T1-B1 ou mesmo T1 devido a distâncias entre os pontos de referência, como discutido na seção materiais e métodos. Por essas razões, a maneira mais desejável é a utilização de métodos numéricos para fazer a decomposição do espectro em suas componentes.

Outro aspecto que merece ser mencionado se refere as flutuações entre os valores das doses mostrados nas figuras 4.11 e 4.12 para as amostras AL1 e AL2, respectivamente. Vê-se que as flutuações nos valores das doses são bem pequenas para a amostra AL1 e bem mais importantes para a amostra AL2. Outro aspecto é o fato do sinal  $\delta$  não ter influenciado muito no resultado da dose, como aconteceu para o caso da amostra AL2. Uma possível explicação para isso pode ser o efeito de sua intensidade que são bem diferentes nos dois casos, isto é, para a amostra

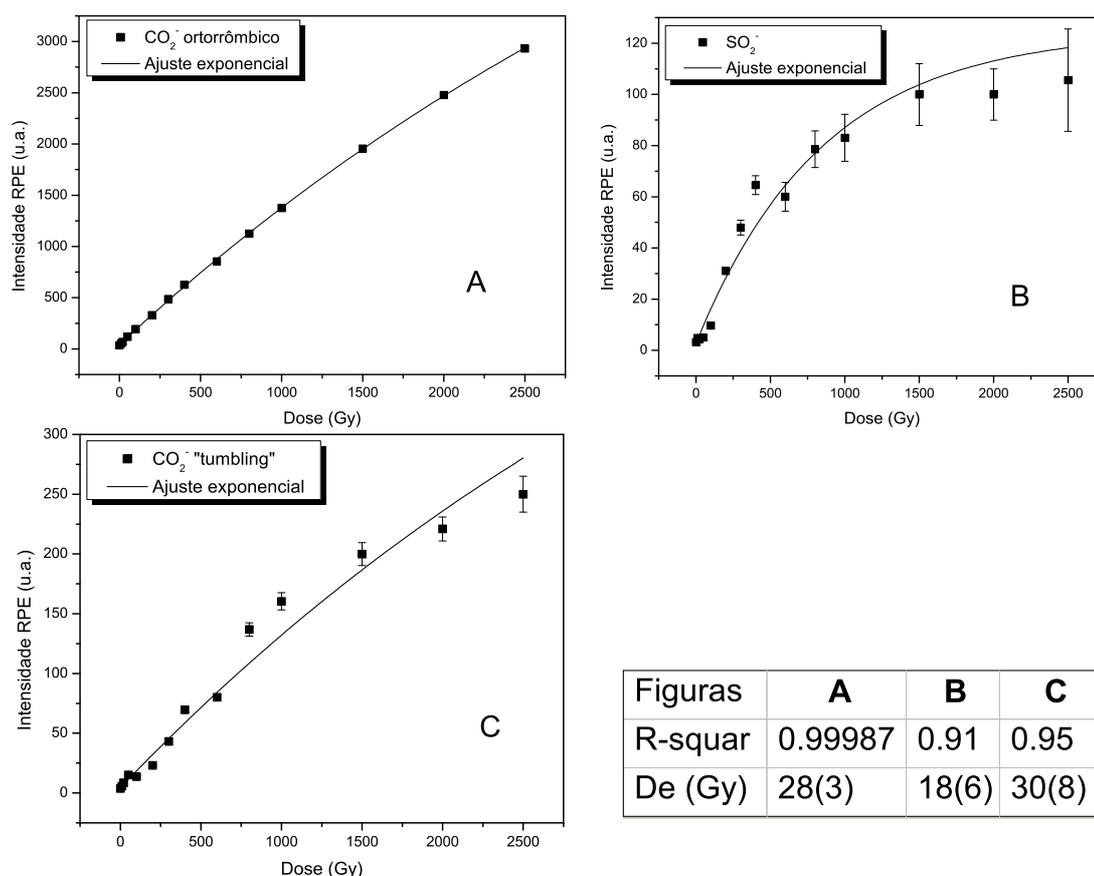


Figura 4.11: Doses obtidas usando as diversas linhas presentes no espectro da amostra AL1.

AL1 e AL2. Observamos que no espectro da amostra AL2 a linha \$ corresponde a quase 60% da intensidade do sinal ortorrômico, do pico do sinal ortorrômico ao primeiro vale, enquanto que no espectro da amostra AL1 ele corresponde a somente 30%. Evidentemente, essas proporções podem não ser as mesmas quando a medida é feita em espectrômetro de banda-X, devido à natureza anisotrópica do sinal dosimétrico em estudo, mas eles nos dão uma idéia de valores. Assim, é esperado que o espectro em banda-X, as proporções do radical \$ sejam menores comparados ao sinal ortorrômico, pois quando medido em banda-X, a quantidade de amostra utilizada é tal que o efeito de orientação da amostra é praticamente nulo, o que não ocorre nas medidas feitas em banda-K. Costumeiramente, a quantidade de amostra que se usa em um espectrômetro de banda-K é da ordem de 10 vezes menor do que a utilizada em um espectrômetro de banda-X.

Com base nos resultados mostrados até aqui pode-se afirmar que o modelo foi capaz de descrever com sucesso o espectro experimental. Os valores obtidos de g, para todos os sistemas

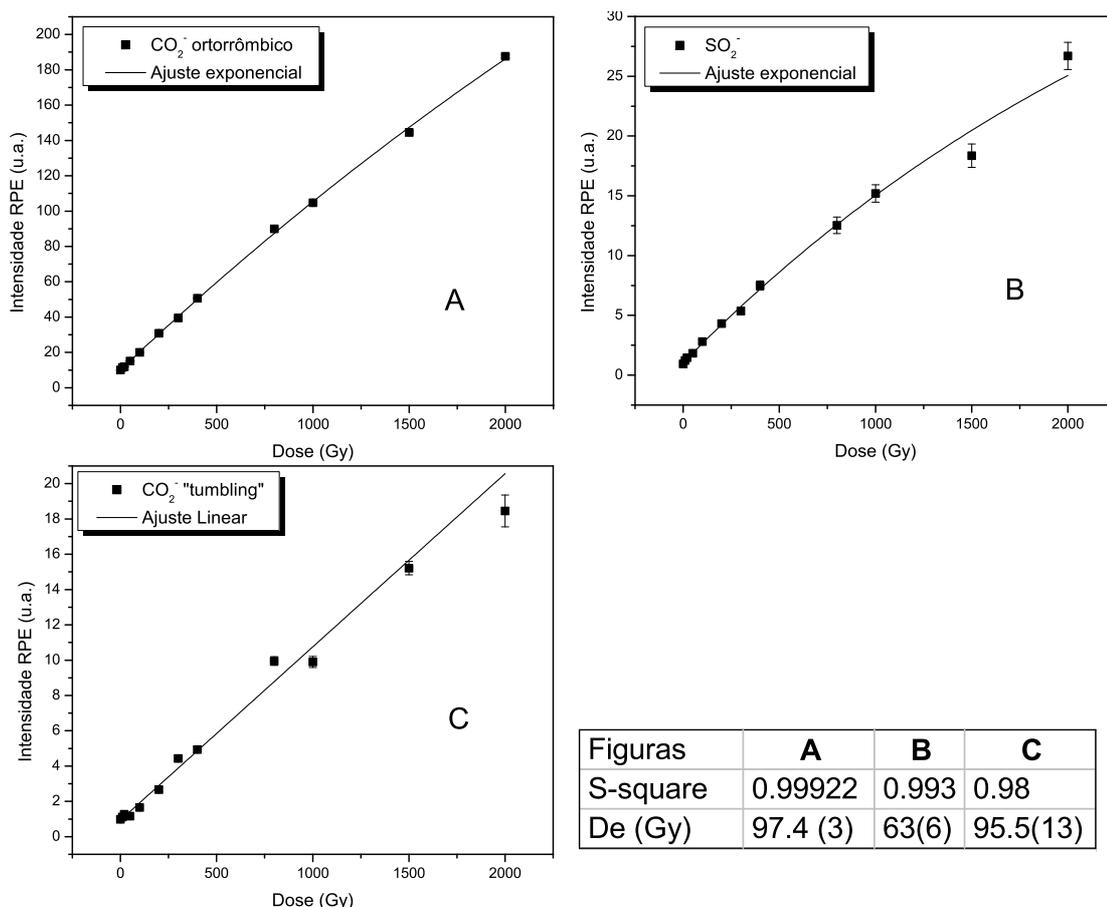


Figura 4.12: Doses obtidas usando as diversas linhas presentes no espectro da amostra AL2.

de spin incluídos no modelo, estão em concordância com os valores obtidos com o uso do espectrômetro de banda-K. Esses valores também estão em plena concordância com os valores encontrados na literatura científica [11, 69].

Por fim, é mostrada a tabela com as concentrações de radioisótopos das amostras de dentes e dos sedimentos na tabela 4.7. As taxas anuais de radiação para os diferentes modelos de acumulação e as suas respectivas idades são apresentadas na tabela 4.8. Essas datações por RPE nas amostras de dentes de *Stegomastodon waringi* são as primeiras realizadas em mamíferos fósseis do Estado de Alagoas. As idades obtidas por RPE sugerem que esses animais habitaram a região entre o interestadial e o fim do Pleistoceno, uma fase mais quente indicada pelo aparecimento e predomínio de plantas xerófilas na região semi-árida do Nordeste brasileiro.

Tabela 4.7: Concentração de radioisótopos presentes nas amostras de dentes (esmalte e dentina) e nas amostras de sedimentos obtidas por AAN ( g g<sup>-1</sup>).

Amostra	U (ppm)	Th (ppm)	K (ppm)
AL1- Esmalte	<0.05	<0.01	<750
AL2- Esmalte	<0.05	<0.01	<750
AL1- Dentina	10.9 ± 0.5	<0.01	<750
AL2- Dentina	2.9 ± 0.5	<0.01	<750
Solo	4.1 ± 0.8	22.7 ± 0.2	17837 ± 444

Tabela 4.8: Tabela com as taxas anuais de dose e as idades das amostras AL1 e AL2. A taxa anual é dada em  $\mu\text{Gy/a}$ , as idades estar em ka e a dose arqueológica em Gy.

Amostras	DA (Gy)	$\dot{D}$	EU (ka)	$\dot{D}$	LU (ka)	$\dot{D}$	CU (ka)
AL1	29,5 ± 3,0	2220	23,5 ± 1,2	2340	12,6 ± 1,3	1976	12,5 ± 1,3
AL2	97,5 ± 3,0	2220	44,0 ± 2,0	2202	44,0 ± 2,0	2208	44,1 ± 2,0

*EU*: Early Uptake, *LU*: Linear Uptake, *CU*: Combination Uptake.

$\dot{D}$  : Taxa anual de dose, *AD*: Dose Arqueológica.

#### 4.4 Medidas de Termoluminescência

A curva de emissão TL é a luz emitida pelo cristal como função da temperatura ou do tempo de aquecimento. Essa curva é formada, em geral, por vários picos. Cada um deles está associado a uma determinada armadilha que pode ser de elétrons ou buracos. Esses picos são caracterizados pela temperatura onde ocorre um máximo de intensidade de emissão de luz. As armadilhas podem capturar e segurar os portadores de carga num poço de potencial por períodos longos de tempo. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron ou do buraco da armadilha correspondente. Ou seja, quando a temperatura do material é menor que aquela característica do pico considerado, poucos portadores de carga (elétrons ou buracos) são liberados da armadilha e, assim, a luz emitida tem baixa intensidade. A probabilidade dos elétrons ou buracos escaparem das armadilhas aumenta com o aumento da temperatura do material, causando um aumento de emissão, que é máxima na temperatura do pico. A intensidade do sinal TL decresce devido a redução de portadores aprisionados. A forma da curva de emissão depende dos tipos de armadilhas e dos centros de luminescência existentes no cristal, da razão de aquecimento e do aparelho detector utilizado.

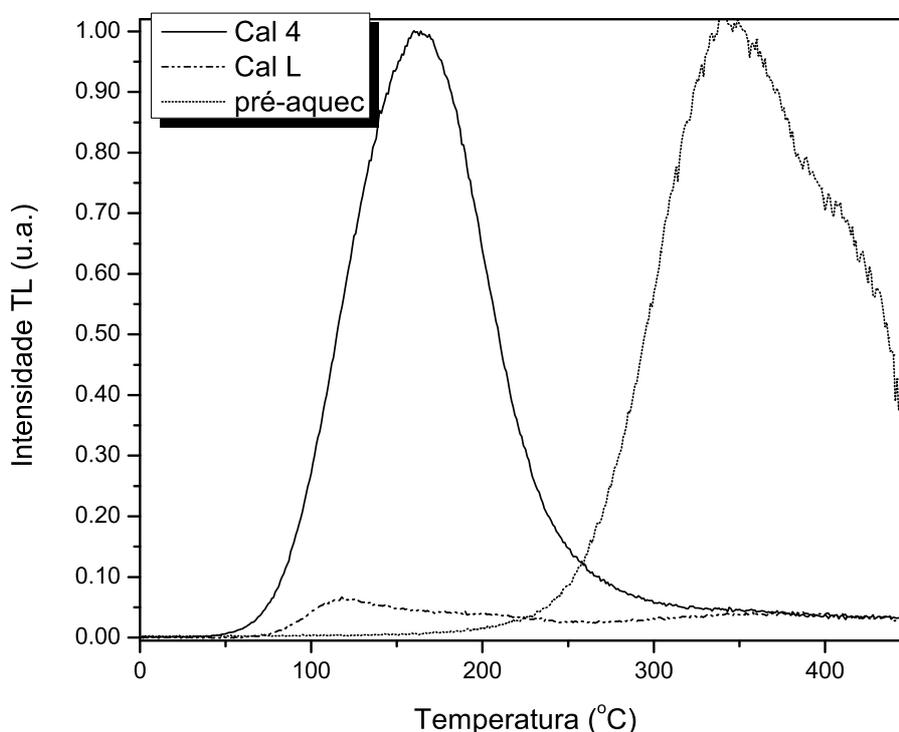


Figura 4.13: Curva de emissão TL da amostra carbonatada (cal 4) e da não carbonatada (cal L) obtidas imediatamente (2 min) após a irradiação. Também é mostrado o pico TL em 350°C, em uma escala ampliada para fácil visualização.

#### 4.4.1 Resposta à dose

Na figura 4.13 foi mostrada as curvas de emissão TL das amostras cal 4 e cal L, previamente irradiadas com 80 Gy.

Pela figura constata-se que há uma razão de aproximadamente 12 vezes entre as intensidades da amostra carbonatada (cal 4) com respeito a amostra não carbonatada (cal L). De fato, a substituição dos sítios de hidroxilas por íons de carbonatos fizeram surgir novos níveis de energia na banda proibida, aumentando dessa maneira, a capacidade em aprisionar elétrons ou buracos.

Com o fim de investigar a influencia do teor de  $\text{CO}_2^-$  nas amostras de HAp sintética com o aumento da sensibilidade TL a irradiação, amostras com diferentes concentrações desses íons foram irradiadas e medidas. Os resultados estão dispostos na forma de um gráfico de intensidade em função da concentração de  $\text{CO}_2^-$  na figura 4.14. Esses resultados revelam, de forma clara,

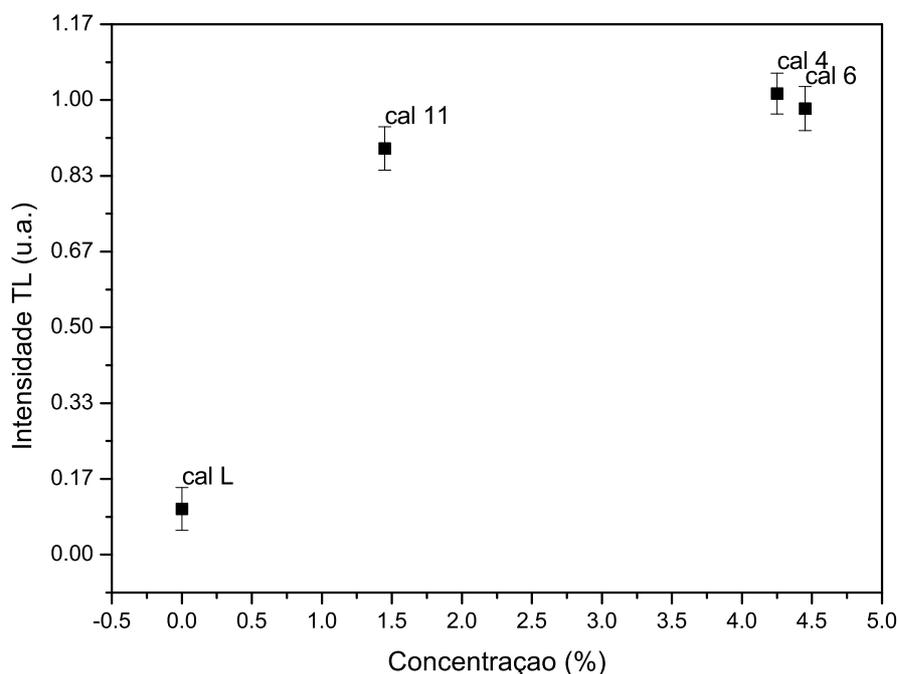


Figura 4.14: Variação da intensidade TL do pico em 150°C em função da concentração de CO<sub>2</sub> na amostras cal L, cal 11, cal 4 e cal 6. Os dados foram normalizados pelo sinal de maior intensidade.

que a carbonatação foi fundamental para o aumento da intensidade na curva de emissão TL das amostras. Isso fica muito evidente quando se compara a intensidade das amostras carbonatadas com as não carbonatadas. No entanto, não há uma correlação direta entre a concentração de carbonatos e a intensidade TL. De fato, a curva assume um comportamento de saturação.

#### 4.4.2 Estudo do decaimento

É sabido que o decaimento do sinal dosimétrico de interesse é um efeito importante para qualquer aplicação relativa à dosimetria, uma vez que, uma boa precisão na calibração é um dos requisitos. É importante enfatizar que a aquisição do sinal enquanto o decaimento está ocorrendo dá a oportunidade de descobrir mudanças anormais na posição da temperatura de muitos picos.

O estudo do decaimento isotérmico do sinal TL foi feito num período de 0 a 9 dias decorridos da irradiação. Por apresentar a melhor sensibilidade a irradiação, a amostra cal 4 foi

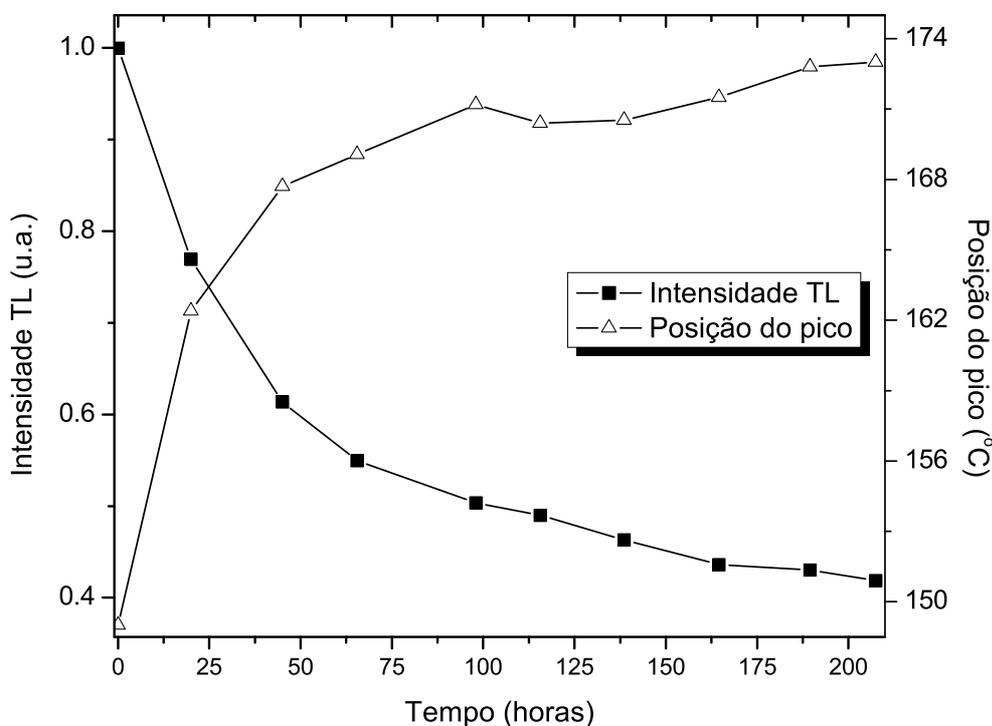


Figura 4.15: Decaimento isotérmico do pico TL da amostra cal 4 armazenada protegida em sala escura em temperatura de 19-22°C (lado esquerdo). Mudança da posição do pico para temperaturas mais altas em função do tempo de armazenamento.

irradiada com 100 Gy, dividida em 9 alíquotas e armazenada em uma sala escura onde a temperatura oscilava entre 19 a 22°C. A cada dia uma das alíquotas era medida. Para diminuir a dependência da intensidade do sinal com a sensibilidade do leitor em cada dia, dependência da posição da amostra no leitor TL, e também erros relativos à medida da massa, cada alíquota foi normalizada individualmente por ela mesma. Assim, após a leitura de cada alíquota ela era re-irradiada e medida imediatamente. Esse procedimento foi repedido durante os 9 dias para cada medida. O resultado dessa investigação é mostrado em um gráfico com duas ordenadas na figura 4.15. Na ordenada à esquerda têm-se a intensidade TL tomada em função do tempo de espera de leitura, e na ordenada direita a posição do pico em função da mesma coordenada do tempo. Observando a ordenada "posição do pico" da 4.15, vê-se que a temperatura do pico TL translada de 148°C a 173°C, à medida que o tempo após a irradiação passa.

Esse comportamento sugere duas explicações possíveis: a) o processo de recombinação dos

elétrons livres (ou buracos) com os centros luminescentes obedecem a um processo cinética de segunda ordem; b) há uma distribuição de armadilhas e que se recombinam por um processo de primeira ou segunda ordem ou ambos.

No método da TL, a existência do fenômeno denominado de "decaimento anômalo" (em inglês = "anomalous fading") é devido ao rápido decaimento nos picos dos sinais de luminescência em temperatura ambiente, contrariamente à estabilidade admitida pelos modelos cinéticos para TL [81]. Este fato é verificado principalmente em feldspatos de origem ígnea, mas também foi observado em quartzo vulcânico de magmas básicos, em biotita [82], em flogopita [83] e em fluorapatita [81]. Este fenômeno ocorre devido ao "Efeito Túnel" da teoria de Mecânica Quântica, onde um elétron tem probabilidade não-nula de sair da armadilha, mesmo sem adquirir muita energia para vencer o potencial. Embora neste trabalho não tenha sido estudado mais aprofundadamente esse fenômeno, a rapidez com que os picos decaem aponta para a ocorrência do fenômeno.

A figura 4.16 mostra o resultado do cálculo da energia de ativação e do *fator de frequência*<sup>1</sup> do pico centrado em 150°C. Para isso, foi utilizado o método das várias taxas de aquecimento. A aplicação do método foi feita assumindo que o pico centrado em 150°C seja um único pico. Essa suposição serve apenas para se ter uma idéia de valores dos parâmetros cinéticos de fator de frequência e energia de ativação. Como pode ser verificado pela figura, o fator de frequência de  $8,7 \times 10^{18}$  tentativas por segundo é um valor bastante elevado, uma vez que, os valores esperados para essa frequência é de  $10^{12} - 10^{14} \text{s}^{-1}$ , que é a frequência de vibração da rede. Esse alto valor para o fator de frequência é a razão para a grande instabilidade desse pico, o que pode estar associado ao efeito de tunelamento dos elétrons das armadilhas.

Visando entender melhor a natureza da curva de emissão TL exibidas pelas amostras em investigação, na faixa de temperatura de 0 a 260°C, a curva  $T_m$  versus  $T_{stop}$  [30] foi montada, veja o gráfico de ordenada direita na figura 4.17. Comparando esse gráfico com os mostrados na figura 3.9 podemos ver que ele não se assemelha a nenhum dos casos lá reportados. Por outro lado, a curva *Energia de ativação versus  $T_{stop}$*  (ordenada da esquerda na figura 4.17) ofereceu algumas idéias sobre a distribuição das armadilhas. Vemos que essa curva apresenta algumas

---

<sup>1</sup>Tentativas de escape, por segundo, do elétron aprisionado na armadilha

regiões de energia crescentes seguidas de regiões de platô. Essas regiões de platô podem indicar regiões com menor interferência de outros picos, uma vez que essas energias foram calculadas utilizando o método da subida inicial [84, 85], método esse que é aplicável somente a picos isolados.

Baseado na curva *Energia de Ativação vs.  $T_{stop}$* , a curva de emissão TL da amostra cal 4 foi simulada matematicamente utilizando o método "glow-curve deconvolution (GCD)" para decompor a curva de emissão em suas diversas componentes [86].

A equação usada para a decomposição da curva de emissão TL experimental é baseada na expressão de ordem geral [86], i.e.:

$$I(T) = I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M}\right) \times \left[ (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M}\right) + Z_M \right]^{\frac{-b}{b-1}}$$

Onde  $T$  é a temperatura absoluta em K,  $k$  é a constante Boltzmann,  $I_M$  é intensidade máxima,  $T_M$  é a temperatura em que ocorre a intensidade máxima e  $b$  é a ordem de cinética, com  $1 < b \leq 2$  com  $\Delta = 2kT/E$ ,  $\Delta = 2kT_M/E$  e  $Z_M = 1 + (b-1)\Delta_M$ . As rotinas foram escritas em MATLAB 6, usando um PC com processador Pentium IV de 2,5 GHz de frequência e 1GB de memória RAM. O ajuste foi feito usando o método dos mínimos quadrados não-linear [i.e. minimização da função  $\chi^2 = \sum (I(T_i) - y_i)^2$  para um conjunto de pontos experimentais  $(I_i, y_i)$  pelo método de Marquardt-Levenberg [87]]. Um método numérico para expressar a qualidade do ajuste é por meio do cálculo da "Figure Of Merit" (FOM). A FOM é definida como [88]:

$$FOM[\%] = \frac{\sum_p |y_{experimental} - y_{fit}|}{\sum_p y_{fit}} \times 100\%$$

Valores de FOM de poucos por cento geralmente indica ajuste aceitáveis. Na figura 4.18 estão dispostas a curva experimental e a curva teórica, bem como o residual entre as duas. Da figura, pode-se observar que a curva teórica e a experimental estão em grande conformidade. O FOM de 0,60 % confirma o fato. A configuração de melhor ajuste foi obtida por meio de um modelo consistindo de seis componentes com valores de parâmetros indicados na tabela 4.9. É

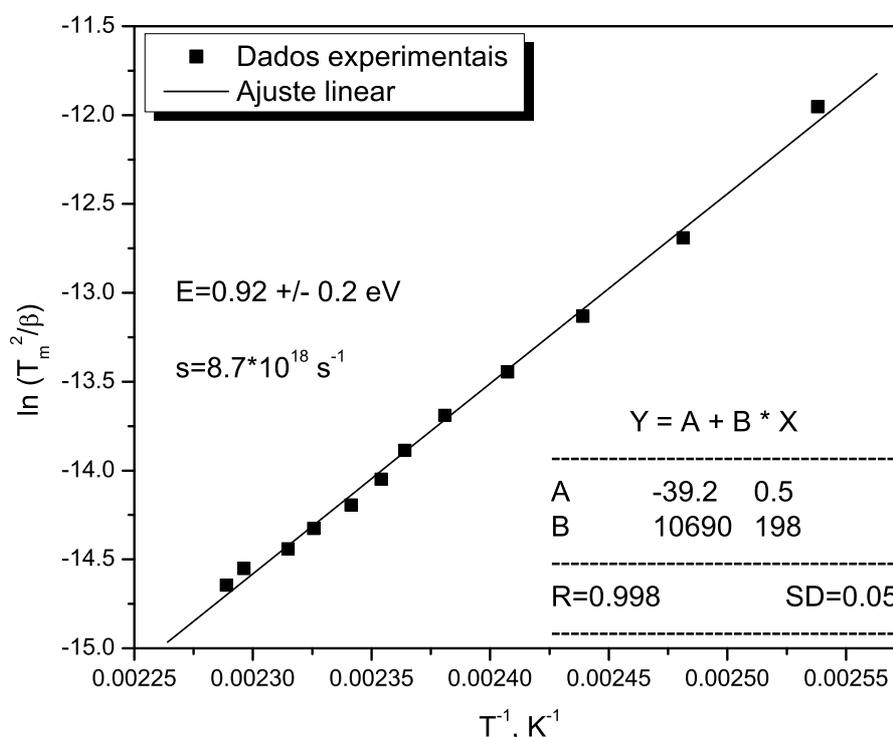


Figura 4.16: Gráfico da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura, ( $T_m^2 \beta$  versus  $1/T$ .)

bom lembrar que esse resultado apresenta apenas um caráter qualitativo, isto é, outras configurações são possíveis.

Analisando a tabela 4.9, verifica-se que o parâmetro cinético  $b$ , foi próximo a dois para a maioria dos casos, com exceção da componente um. Naturalmente, aumentando o número de componentes para o modelo o parâmetro  $b$  se aproximaria da unidade, de tal maneira que ter-se-ia uma curva de emissão TL com maior quantidade de componentes. Todavia, o mais importante a ser considerado nessa investigação não é número exato de componente presentes na curva de emissão total, e sim, que há uma distribuição de armadilhas que resulta numa curva de emissão TL tal como se apresentou.

Outro aspecto interessante que aparece no gráfico, *Energia vs.  $T_{stop}$* , é o platô formado na região de  $T_{stop}$  que vai de 210 a 240°C. Essa região corresponde a  $T_m = 220^\circ\text{C}$ , que é justamente a temperatura de máximo da sexta componente termoluminescente da curva de emissão TL total.

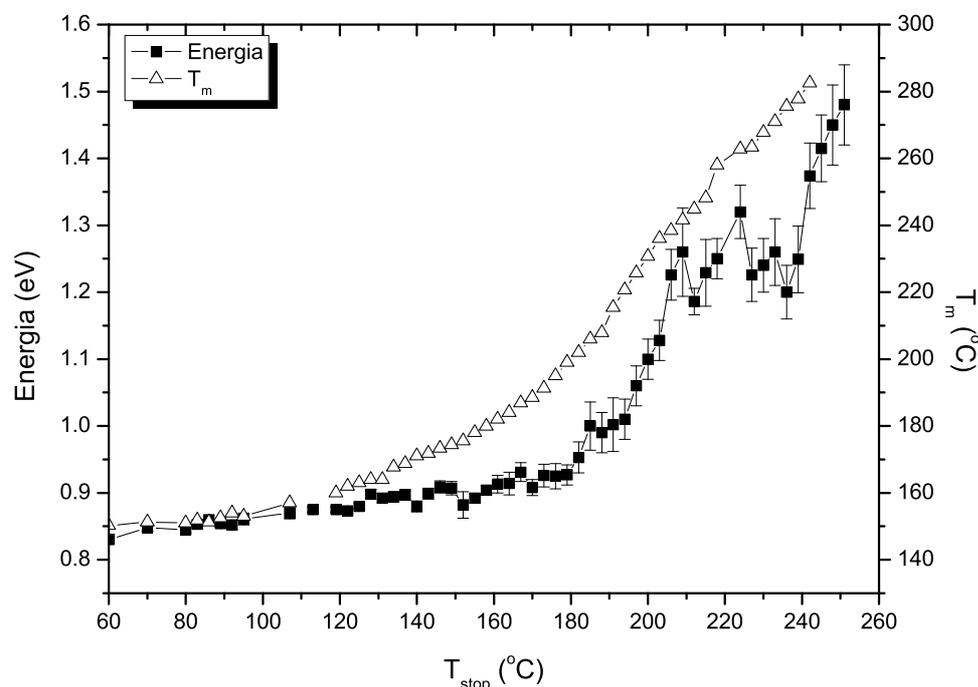


Figura 4.17: Mudança na energia de ativação aparente obtida com resolução de  $3^{\circ}\text{C}$ , isto é, obtidas aumentando a temperatura em  $3^{\circ}\text{C}$  a cada ciclo.

Tabela 4.9: Parâmetros obtidos através da simulação usando o modelo

Comp.	Energia (eV)	$I_{max}$ (u.a.)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	b
1	0.820	0.025	90.146	1.100
2	0.824	0.453	117.811	2.000
3	0.920	0.400	145.992	2.000
4	0.940	0.300	161.253	1.959
5	1.008	0.230	176.830	1.558
6	1.200	0.050	219.294	1.930

É válido enfatizar que essas energias são aparentes. Não é possível calcular as energias de ativação com precisão, nesse caso, devido à forte interferência dos picos vizinhos. Esses resultados são apenas qualitativos, embora eles devam estar próximos dos reais.

Uma vez que o pico TL na região ao redor de  $150^{\circ}\text{C}$  mostrou-se muito instável a temperatura ambiente, a curva intensidade versus dose foi tomada para o pico ao redor de  $175^{\circ}\text{C}$ . Para isso, as amostras foram pré-aquecidas até a temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$  por 40 segundos. Esse procedimento é suficiente para esvaziar as armadilhas mais rasas, devido ao fato da probabilidade de ejeção das cargas aprisionadas aumentarem seguindo uma lei exponencial com a temperatura

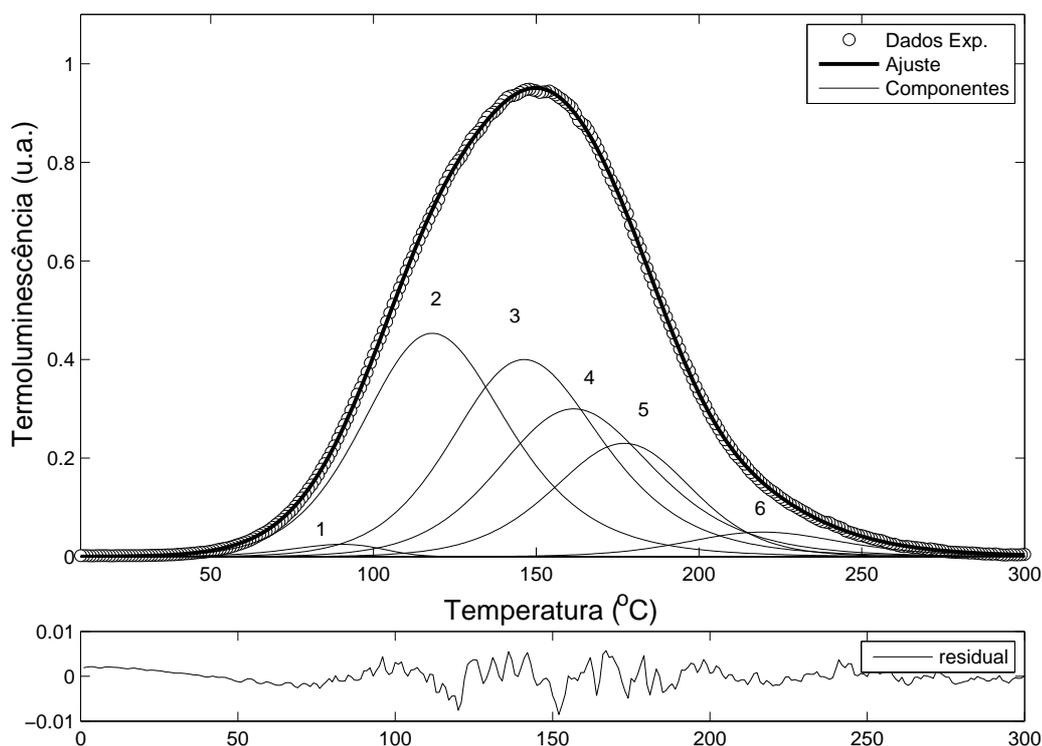


Figura 4.18: Ajuste dos dados experimentais usando o modelo de ordem geral com FOM de 0.60% (superior). Na parte inferior está a curva residual das curvas experimental e simulada.

[84].

A resposta do detector à radiação é definida como uma dependência funcional da intensidade da resposta TL em função da dose absorvida. O ideal é que o material apresente uma resposta linear em um largo intervalo de dose. Entretanto, muitos materiais apresentam uma variedade de efeitos não lineares. A curva resposta de um detector TL ideal deve ser linear no intervalo de dose utilizado nas práticas com radiação. Em medicina, por exemplo, valores de dose entre 0-10 Gy são bastante comuns.

Os dados experimentais foram ajustados a uma equação da forma:

$$TL = a \cdot Dose^b$$

Onde  $a$  é uma constante. O parâmetro  $b$  indica o grau de linearidade. Para  $b=1$  o comportamento é linear, para  $b<1$  sub-linear e  $b>1$  supra-linear. O valor encontrado através do ajuste para o parâmetro  $b$  é 0,97, indicando que a curva da intensidade TL versus dose é bem próxima ao linear no domínio indicado.

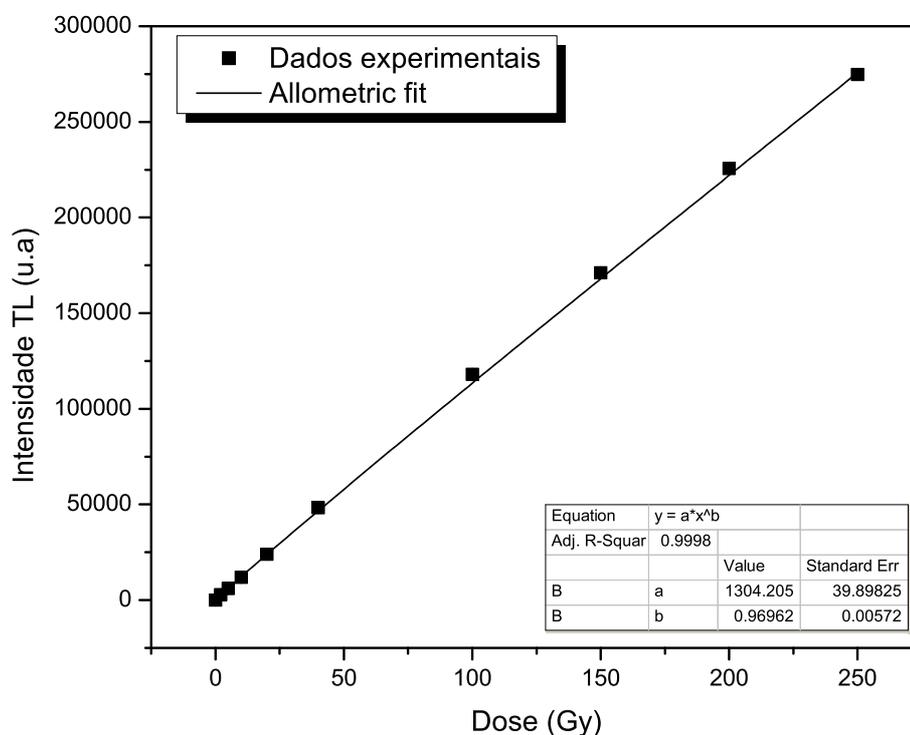


Figura 4.19: Curva dose resposta da amostra cal 4. A intensidade corresponde a intensidade máxima da curva de emissão TL. A linha contínua através dos pontos é a curva de melhor ajuste adquirido pelo uso da equação:  $I_{TL} = a \cdot Dose^b$ . O desvio padrão foi estimado para cada ponto por meio de quatro repetições da leitura da mesma amostra.

Embora a menor dose detectável para esse pico seja de 5 Gy, que é considerada alta, o material apresenta uma boa resposta linear com a dose até a dose de 250 Gy. Desta maneira, esse material poderia funcionar bem para doses altas.

Embora analisada mais superficialmente devido a sua baixa intensidade e alta temperatura em que o mesmo ocorre, o pico TL situado em torno da temperatura de 350°C (veja 4.13) foi caracterizado .

Para obter uma melhor observação desse pico, a amostra foi pré-aquecida até a temperatura de 240° e mantida por 40 segundos. Esse pré-aquecimento elimina todos os picos TL que ocorrem abaixo e um pouco além dessa temperatura. No entanto, devido a baixa intensidade do pico e a já forte emissão incandescente do porta amostra, não foi possível completar a curva de emissão, como pode ser observado pela figura 4.13.

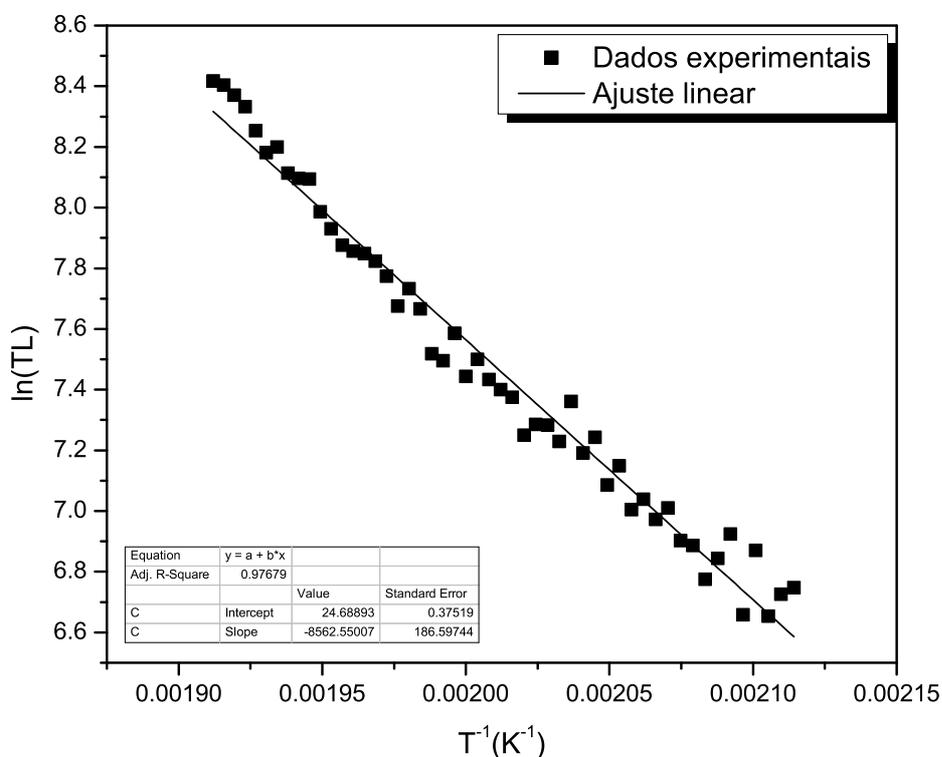


Figura 4.20: Ajuste linear pelo método da subida inicial

Devido as características do pico em  $350^{\circ}\text{C}$  a energia de ativação foi calculada pelo método da subida inicial e pelo método da posição do pico[30]. Os valores da energia foram de  $1.11 \pm 0,05$  eV e  $1.21 \pm 0,05$  eV, respectivamente, obtidos pelos métodos. Esses valores são, nesse caso, uma aproximação grosseira, pois, no método da subida inicial utiliza-se apenas 10% da intensidade, o qual já era bastante baixa, e o segundo método pode ser considerado apenas um método aproximado, pois ele ignora o efeito da  $T_m$  no fator de frequência. Na figura 4.20 é apresentado o gráfico que mostra a aplicação do método da subida inicial para o pico de  $350^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4.3 TL das amostras naturais

Feita a caracterização da HAp sintética carbonatada do tipo-A, passemos agora a verificação da possibilidade de dosimetria e datação por TL das amostras naturais.

A figura 4.21 mostra a curva de emissão TL para a amostra paleontológica, LGP-T0001, submetidas a diferentes doses em laboratório. A dose zero Gy (0 Gy) corresponde a dose

acumulada naturalmente. Essas medidas foram feitas após dois anos e meio a irradiação em laboratório. Verificamos claramente, por meio da figura, que não foi possível detectar o sinal nativo da amostra usando a técnica de TL. Esse comportamento foi similar para outras amostras da mesma categoria.

A ausência de sinal TL em amostras de esmalte dental antigas, sem prévia irradiação em laboratório, como mostrado na figura 4.21, deixa evidente a impossibilidade do seu uso na datação paleontológica, pelo menos da maneira mais convencional, isto é, usando um filtro de luz de banda larga.

Os resultados obtidos da investigação da hidroxiapatita sintética mostraram que existe um pico TL na região de  $350^{\circ}\text{C}$ . Este pico aparece também nas amostras naturais, como é verificado na figura 4.21. Contudo, a intensidade desse pico é muito baixa para ser utilizada com propósitos na datação. O problema é agravado em virtude da localização em que o pico se encontra, ou seja, na região de forte emissão incandescente do porta amostra metálico. Naturalmente, o uso de filtros que permitissem apenas a passagem da luz com comprimento de onda característico do pico TL em estudo poderia ser uma possível alternativa para observação deste pico. No entanto, isso exigiria um prévio conhecimento do espectro de emissão TL, e disponibilidade de filtros adequados no mercado. Além disso, mesmo que fosse possível a detecção desse pico por meio de filtros ter-se-ia outro obstáculo, a baixa intensidade, tendo por consequência uma baixa precisão na dose calculada.

Com o propósito de se fazer uma primeira investigação do potencial das amostras de HAP naturais em acumular dose, as mesmas foram sujeitas a irradiações beta em laboratório. A figura 4.22 mostra a curva de emissão TL da amostra LGP-T0001, previamente irradiada com 80 Gy, e medida logo em seguida. A curva apresenta um pico centrado em  $190^{\circ}\text{C}$ , mostrando sua capacidade responder a dose, como ocorreu com as amostras de hidroxiapatita sintética carbonatada. Embora um estudo de decaimento não tenha sido feito para essas amostras naturais, baseado nos estudos feitos com as amostras sintéticas, pode-se dizer que esse pico tem uma estabilidade de alguns meses ( $> 4$  meses). Isso colocaria a hidroxiapatita natural como um possível detector de dose causado por acidentes, mas apenas para doses muito elevadas, isto é, de 10 Gy em diante e ainda com dificuldades.

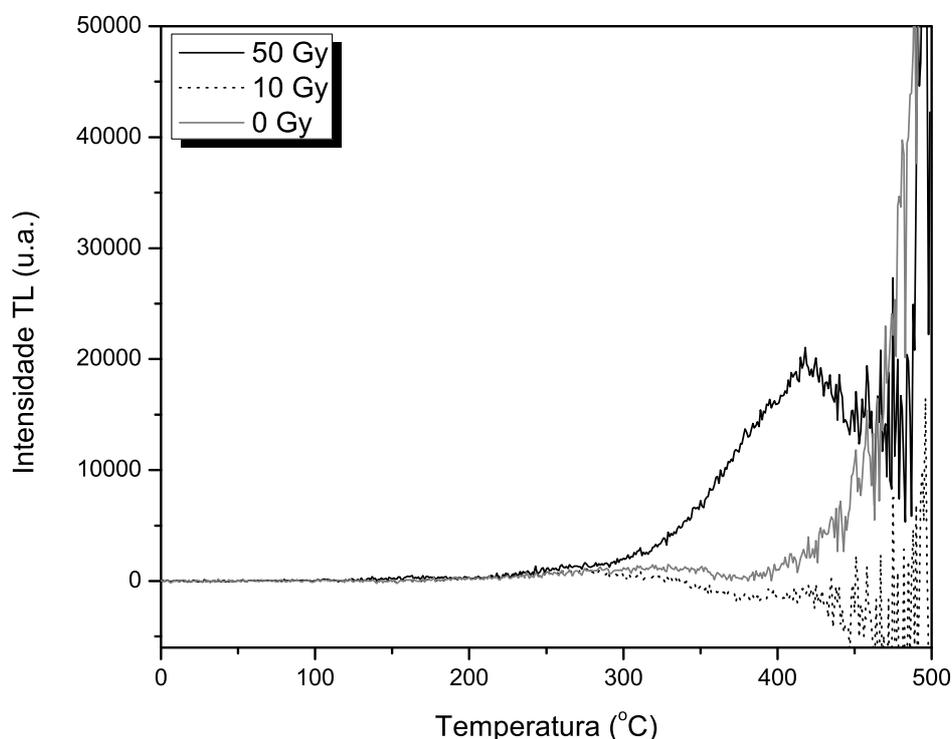


Figura 4.21: Curva de emissão TL da amostra LGP-T0001 submetida a diferentes doses em laboratório. A dose zero corresponde a dose natural.

Portanto, mesmo os trabalhos de Meriç e colaboradores [37] mostrando ser plenamente possível a datação de ossos e dentes antropológicos usando luminescência estimulada no infravermelho, e Yukihiro [36] mostrando resultados positivos, no que se refere a possibilidade da dosimetria retrospectiva de acidentes, também com luminescência estimulada opticamente, os resultados obtidos com a técnica TL, aqui reportados, não são promissores. Isto é, as amostras de HAp naturais não apresentaram sinal TL natural detectável.

## 4.5 Correlação dos sinais de RPE com os de TL

Na figura 4.13 foram mostradas as curvas de emissão TL das amostras cal 4 e cal L após serem expostas a uma dose de 80 Gy com fonte de partículas beta. Como vimos, a curva de emissão TL em torno da temperatura de 150°C não tem estabilidade térmica suficiente para que possa ser confundido com o centro paramagnético  $\text{CO}_2^-$ , responsável pelo sinal de RPE

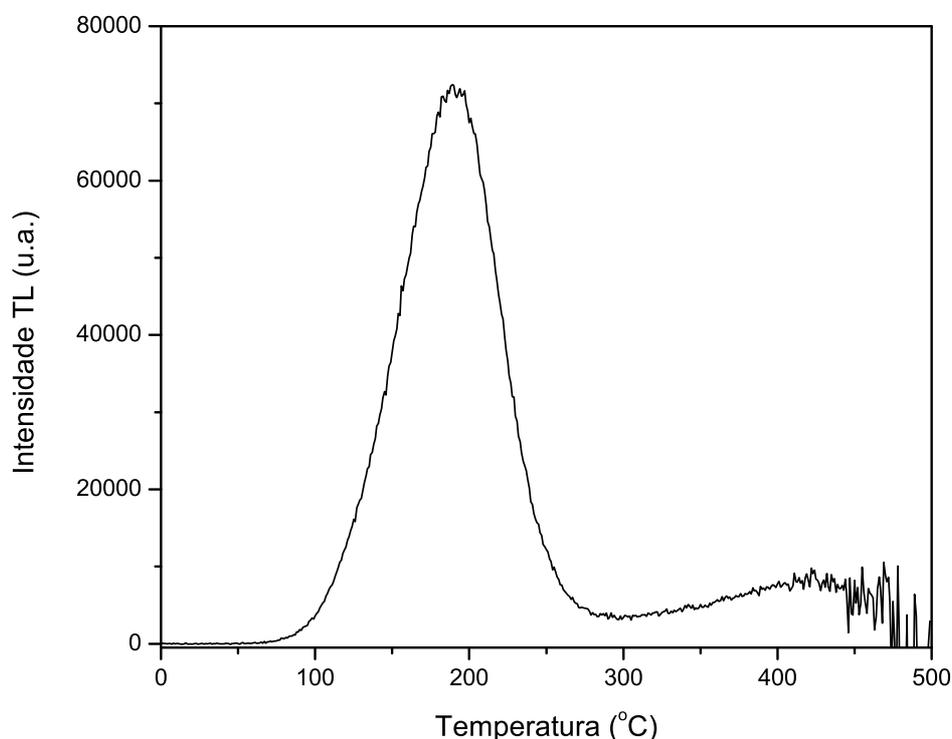


Figura 4.22: Curva de emissão TL da amostra LGP-T0001 após receber uma dose de 80 Gy de partículas beta.

dosimétrico de grande estabilidade térmica ( $10^7$  anos). A figura 4.24 mostra o espectro de RPE da amostra cal 4 onde se vê claramente que o mesmo é composto por duas componentes: uma atribuída ao centro  $\text{CO}_3^-$ , de menor intensidade e menor estabilidade térmica, e outro devido ao centro  $\text{CO}_2^-$  responsável pelo sinal de mais alta intensidade e de grande estabilidade térmica.

Como já mostrado acima, a curva de emissão TL da amostra cal 4 é composta por vários picos. Essa é a primeira grande diferença que se observa quando se compara o espectro de RPE com a curva de emissão TL da mesma amostra.

Para tentar deixar a discussão um pouco mais clara, podemos resumir os resultados dessa forma: A carbonatação das amostras de HAp sintéticas é essencial para que essas amostras fossem capazes de mostrar sinal de RPE e também sinal de TL, quando previamente irradiada. O pico TL em  $350^\circ\text{C}$  não está associado ao radical  $\text{CO}_2^-$ , pois do contrário, esse pico TL deveria estar presente nas amostras naturais. Amostras essas que possuem grande dose acumulada.

Numa tentativa de encontrar algo que relacione o espectro de RPE e a curva de emissão

TL, o espectro de RPE foi matematicamente integrado e em seguida decomposto em gaussianas puras, segundo o modelo apresentado na seção 3.10.2.

O uso desse modelo produziu bom ajuste, o que pode ser confirmado tanto visualmente, como através dos coeficientes de correlação que foi de 0.99931, e também pelo teste do qui-quadrado, o qual apresentou menor valor sob essa configuração.

Vê-se por meio da figura 4.23 que o espectro de absorção de RPE e sua decomposição em gaussianas, revelam a existência de componentes com grande concentração de centros paramagnéticos (componentes 1 e 2) que não são percebidas quando se observa o espectro de RPE (geralmente gravado como a primeira derivada da absorção) como é mostrado na figura 4.24. As componentes de  $g_{\perp}$  e  $g_{//}$  embora muito intensa no espectro de RPE, elas não representam uma grande quantidade de centro paramagnéticos (área sob a curva). Nota-se também que a maior contribuição para a curva de absorção vem das componentes que não apareciam no espectro da figura 4.24.

Na tabela 4.10 são mostrados, resumidamente, todos os parâmetros obtidos por meio da decomposição. As componentes foram denominadas de 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente. Nas colunas 2 e 3 estão os parâmetros referentes à posição e à largura da  $i$ -ésima componente. Nas colunas de 4, 5 e 6 são mostradas as contribuições de cada componente, medidas a 0, 96 e 144 horas após a irradiação. As áreas calculadas para cada componente, obtidas em diferentes dias, foram normalizadas pela área total sob a curva de absorção para cada espectro. Desta forma, foi possível observar a evolução de cada componente quando comparadas com as outras tomadas nos diferentes dias. A predição da incerteza para os parâmetros ajustados foi em torno de 2,5%.

Observando a tabela 4.10, verifica-se que na primeira medida (0 hora) a área, devido as componentes de 1 a 4, representam 74% da área total da curva de absorção. Na segunda medida, essa contribuição cai para 60%, e na terceira consiste apenas de 44% da área total. Ao mesmo tempo, a participação das componentes 5 e 6 aumentam na proporção em que as demais decaem.

De fato, o aumento da contribuição do sinal causado pelo espécime paramagnético  $\text{CO}_2^-$  (componentes 5 e 6) não é apenas relativo, mas há algum mecanismo de transformação interna de um centro em outro. Isso fica evidente através das intensidades dos espectros mostrados na figura 4.24, onde são mostrados os espectros registrados imediatamente após a irradiação

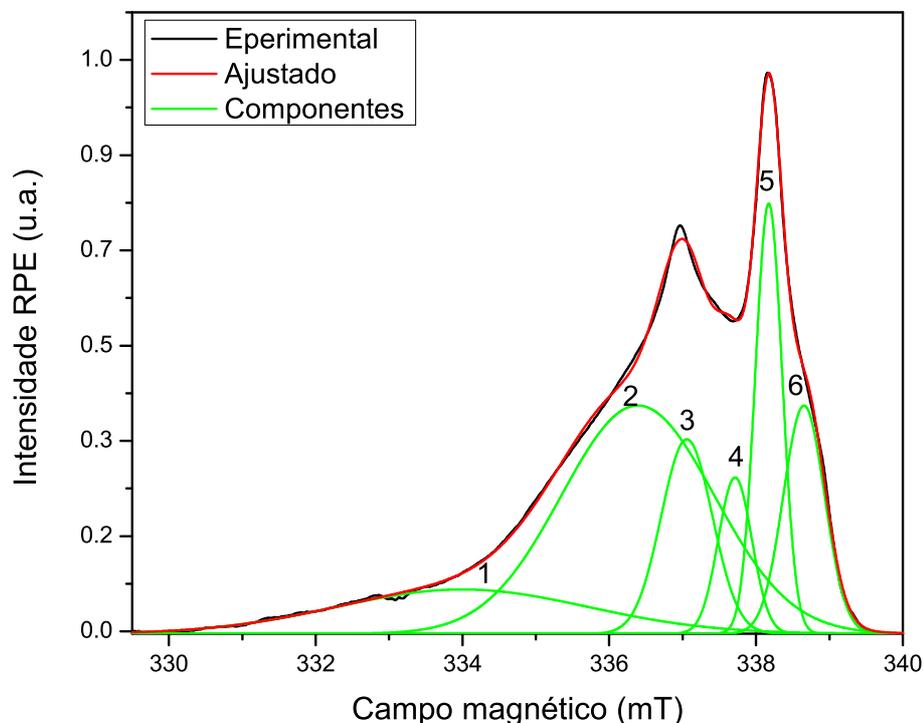


Figura 4.23: Espectro de RPE (integrado) da amostra cal-4h medido logo após ser irradiado com dose de 60 Gy com fonte de raios x. A figura mostra os dados experimentais ajustado a um modelo de seis gaussianas.

Tabela 4.10: Parâmetros obtidos por meio do ajuste da curva de absorção por gaussianas. Nas colunas 2 e 3 estão os parâmetros referentes à posição e à largura da  $i$ -ésima componente. Nas colunas de 4, 5 e 6 são mostradas as contribuições de cada componente, medidas a 0, 96 e 144 horas após a irradiação. As áreas calculadas para cada componente, obtidas em diferentes dias, foram normalizadas pela área total sob a curva de absorção para cada espectro. A predição da incerteza para os parâmetros ajustados foi em torno de 2,5% .

Comp.	$2\sigma$	H (mT)	0 h	96 h	144 h
1	4.18	334.2	0.135	0.106	3.10 <sup>-5</sup>
2	2.24	336.5	0.423	0.375	0.050
3	0.61	337.0	0.120	0.090	0.012
4	0.46	337.6	0.063	0.047	0.375
5	0.36	338.1	0.140	0.177	0.257
6	0.50	338.6	0.114	0.203	0.261

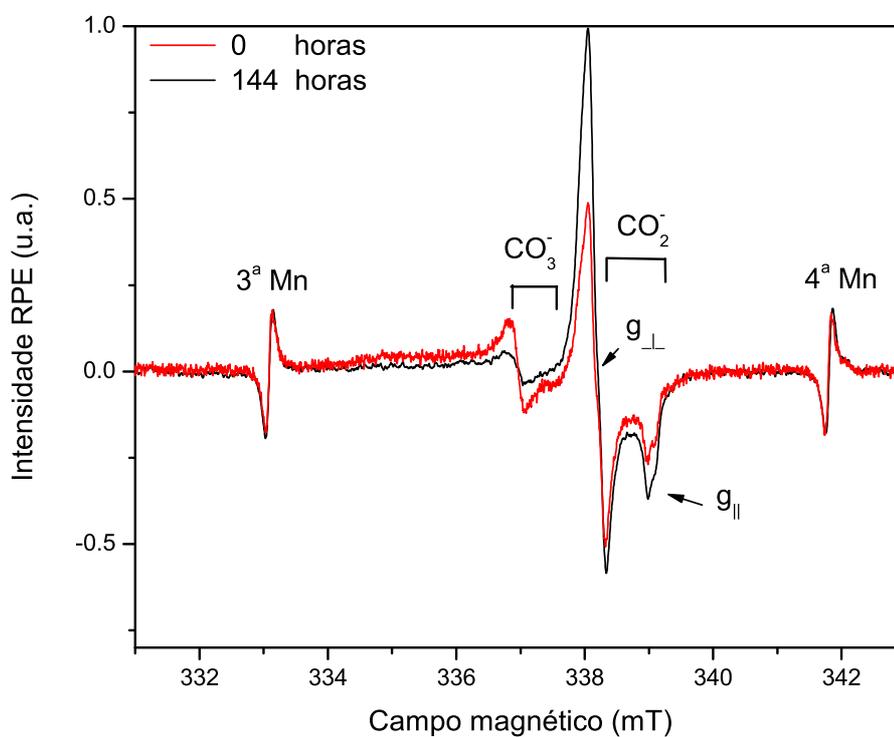


Figura 4.24: Espectro de RPE da amostra cal-4 feito imediatamente após ser irradiado (em vermelho) e depois de 144 horas de espera (em preto). Na figura, as linhas representadas por 3ª Mn e 4ª Mn são as terceiras e quartas linha do marcador de manganês. Também é indicado os espécimes instáveis e o espécime estável .

(vermelho) e após 144 horas a irradiação (preto).

# Capítulo 5

## Conclusões

### 5.1 Das datações das amostras FURG

Uma vez que os defeitos paramagnéticos na dentina são produtos da radiação ionizante do sedimento circundante, as idades obtidas para os fósseis da plataforma continental devem ser consideradas como a mínima idade estimada de permanência desses fósseis encoberto pelos sedimentos.

A extensa faixa de idades encontradas para esses fósseis indica que eles vieram de depósitos de diferentes idades que foram sucessivamente retrabalhados e redepositados em sedimentos mais recentes pelas oscilações marítimas para esses depósitos ao nível do mar.

As idades obtidas para as amostras das PCRS contribuem para um maior entendimento da origem dos depósitos fossilíferos. Enquanto o contexto estratigráfico dos fósseis dos depósitos submarinos ainda é desconhecido, agora eles podem ser postos em um contexto cronológico, abrindo novas perspectivas para uma correlação bioestratigráfica e paleontológica com depósitos da Argentina e Uruguai de forma mais precisa.

## 5.2 Sobre o método numérico e a datação das amostras de Alagoas

O modelo proposto nesse trabalho mostrou-se adequado em descrever o espectro de RPE das amostras naturais de HAp com as vantagens de ser robusto, fácil e de rápida implementação. Adicionalmente a isso têm-se a vantagem da grande flexibilidade do EasySpin associadas à ótima capacidade de visualização do software MATLAB. O presente trabalho faz uma investigação mais aprofundada sobre os efeitos que tem as diferentes componentes do espectro total no cálculo da dose acumulada,  $D_e$ .

Embora não tenha sido explorada nesse trabalho, a utilização da presente abordagem abre possibilidades no que se refere a estudos de eventuais mudanças na forma da linha de espectros de amostras de HAp, quando submetidas a tratamentos térmicos ou mesmo sujeita a irradiação ionizante. Isto se dá em virtude da facilidade de monitoração dos parâmetros de saída.

As doses acumuladas,  $D_e$ , obtidas pelos diversos métodos, apresentaram grandes flutuações entre si, no caso da amostra AL2. Exceto para o resultado obtido com o método B2, os resultados das doses foram inferiores para os casos em que os métodos foram aplicados sem uma prévia subtração do espectro isopropil.

A subtração do espectro do isopropil não teve qualquer efeito sobre o resultado da dose em utilizando o método B1. Em ambos os casos, as doses obtidas foram inferiores às conseguidas com os demais métodos.

Sem a prévia subtração do sinal do isopropil, o valor de dose que mais se aproximou da dose calculada pelo método numérico foi o método de análise, B2.

No caso da amostra AL1, as doses calculadas, usando os vários métodos, não apresentaram grandes variações entre si. Para a amostra AL1, somente o método B2 teve resultado ligeiramente maior do que os calculados com os outros métodos, devido, provavelmente, a problemas na determinação da linha de base.

O método numérico produziu resultados com menor desvio padrão em relação aos demais métodos para ambas as amostras, AL1 e AL2. Além disso, o desvio padrão doses foi menor para a amostra AL1 do que com os resultados da amostra AL2.

As datações por RPE em dentes de *Stegomastodon waringi*, são as primeiras realizadas em mamíferos fósseis do Estado de Alagoas. As idades sugerem que esses animais habitaram a região entre o interestadial e o fim do Pleistoceno, uma fase mais quente indicada pelo aparecimento e predomínio de plantas xerófilas na região semi-árida do Nordeste brasileiro.

### **5.3 Das investigações das HAp sintética e natural por TL e RPE**

As apatitas sintéticas carbonatadas do tipo-A teve sua sensibilidade TL, em torno de 150°C, aumentada em até 12 vezes, comparada com uma amostra similar não carbonatada, quando previamente irradiada com partículas beta.

A decomposição da porção da curva de emissão TL, centrada em 150°C, mostrou que esse pico é composto de pelo menos seis componentes. Isso explica o rápido decaimento nos primeiros dias após a irradiação. Embora a sensibilidade do pico TL em 150°C responda bem a irradiação, sua baixa estabilidade térmica a temperatura ambiente faz do mesmo impróprio a aplicações comerciais, uma vez que, uma grade precisão é requerida.

Embora menos intenso, o pico TL situados ao redor de 170°C tem a capacidade de acumular dose por um período superior (7mil horas), o que permitiria, pelo menos em princípio, a sua aplicação como TLD para altas doses.

A hidroxiapatita natural, proveniente de dentes fósseis, não apresentou sinal TL apropriado para ser usado na datação por essa técnica. Por outro lado, após a irradiação em laboratório com partículas beta, a hidroxiapatita natural exibiu um intenso pico TL centrado em 190°C.

A quantificação do tempo de vida da curva de emissão TL dos picos em 150 e 170°C nos permitem concluir que esses centros termoluminescente não está associado ao centro paramagnético  $\text{CO}_2^-$ , que é o responsável pelo principal sinal dosimétrico nas medidas de RPE, e possui estabilidade térmica superior a  $10^7$  anos.

## Referências Bibliográficas

- [1] Ikeya M, Miki T. Electron spin resonance dating of animal and human bones. *Science*. 1980;207(4434):977. 2
- [2] Ikeya M, Miyajima J, Okajima S. ESR dosimetry for atomic bomb survivors using shell buttons and tooth enamel. *Jap J Appl Phys*. 1984;23(9):687–699.
- [3] Ishii H, Ikeya M, Okano M. ESR dosimetry of teeth of residents close to Chernobyl reactor accident. *J Nucl Sci Technol*. 1990;27(12):1153–1155.
- [4] Egersdörfer S, Wieser A, Müller A. Tooth enamel as a detector material for retrospective EPR dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*. 1996;47(11-12):1299–1303. 64
- [5] Raffi J, Evans J, Agnel J, Rowlands C, Lesgards G. ESR analysis of irradiated frogs' legs and fishes. *International journal of radiation applications and instrumentation Part A, Applied radiation and isotopes*. 1989;40(10-12):1215.
- [6] Bordi F, Fattibene P, Onori S, Pantaloni M. ESR dose assessment in irradiated chicken legs. *Radiation Physics and Chemistry*. 1994;43:487–491. 2
- [7] Rink W. Electron spin resonance (ESR) dating and ESR applications in Quaternary science and archaeometry. *Radiation Measurements*. 1997;27(5-6):975–1025. 2, 4, 7
- [8] Baffa O. O Método de Datação Arqueológica por Ressonância Paramagnética Eletrônica. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP*. 1997;2:151–160. 2
- [9] Baffa O, Kinoshita A. Archeological Dating by Electron Paramagnetic Resonance. *Fundamentos*. 2004;iv:1–7.

- [10] Angela K, Baffa O. Datação por Ressonância do Spin Eletrônico. *Canidé Xingó*. 2005;6:47–66. 2
- [11] Ikeya M. *New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific; 1993. 2, 3, 7, 11, 24, 61, 66, 72
- [12] Watanabe S, Aytá WEF, Hamaguchi H, Guidon N, La Salvia ES, Maranca S, et al. Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. *Journal of Archaeological Science*. 2003;30(3):351–354. 3
- [13] Ikeya M. Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. 1975;. 3
- [14] Grün R. Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International*. 1989;1:65–109. 4
- [15] Grün R, Stringer CB. Electron spin resonance dating and the evolution of modern humans. *Archaeometry*. 1991;33(2):153–199. 4
- [16] Grün R, Schwarcz HP, Zymela S. Electron spin resonance dating of tooth enamel. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1987;24(5):1022–1037. 4, 36
- [17] Schwarcz H. ESR studies of tooth enamel. *Nuclear tracks and radiation measurements*. 1985;10(4-6):865–867. 4
- [18] Callens FJ, Verbeeck RMH, Matthys PFA, Martens LC, Boesman ER. The contribution of  $\text{CO}_3^{3-}$  and  $\text{CO}_2^-$  to the ESR spectrum near  $g=2$  of powdered human tooth enamel. *Calcified tissue international*. 1987;41(3):124–129. 4
- [19] Jonas M. Spectral deconvolution of the ESR dating signal in fossil tooth enamel. *Quaternary Science Reviews*. 1995;14(4):431–438. 4, 64
- [20] Grün R. A simple method for the rapid assessment of the qualitative ESR response of fossil samples to laboratory irradiation. *Radiation measurements*. 2006;41(6):682–689.

- [21] Moens P, De Volder P, Hoogewijs R, Callens F, Verbeeck R. Maximum-likelihood common-factor analysis as a powerful tool in decomposing multicomponent EPR powder spectra. *Journal of magnetic resonance Series A(Print)*. 1993;101(1):1–15. 4
- [22] Lazos G, Hoffman B, Franz C. Powfit, QCPE program number 265. Quantum Chemistry Program Exchange: Bloomington, IN;. 4
- [23] Weber R. Win-EPR-Simfonia. EPR Division, BRUKER Instruments Inc, Version. 1995;1. 4, 44
- [24] Stoll S, Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*. 2006;178(1):42–55. 4
- [25] Stoll S, Britt RD. General and efficient simulation of pulse EPR spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(31):6614–6625. 4
- [26] Stoll S, Schweiger A. EasySpin: Simulating cw ESR spectra, *Biol. Magn Reson*. 2007;27:299–321. 4
- [27] Stoll S. EasySpin; 2009. Available from: <http://www.easyspin.org/>. 5
- [28] Oberhofer M, Scharmann A. Applied thermoluminescence dosimetry: proceedings: lectures. 1981;. 5
- [29] Horowitz YS. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, v. 1. CRC Press, Boca Raton, FL.; 1984. 5
- [30] McKeever S. Thermoluminescence of solids. Cambridge Univ Pr; 1988. 5, 43, 77, 83
- [31] Randall J, Wilkins M. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1945;184(999):365–389. 5, 21
- [32] Bull R. Thermoluminescence and its applications: an introduction. vol. 11; 1986. 5
- [33] Chapman M, Miller A, Stoebe T. Thermoluminescence in hydroxyapatite. *Medical Physics*. 1979;6:494. 7

- [34] Fukuda Y, Ohtaki H, Tomita A, Takeuchi N. Thermoluminescence of Hydroxyapatite Doped with Copper. *Radiation Protection Dosimetry*. 1993;47(1-4):205–207. 7
- [35] Oliveira LM, Rossi AM, Lopes RT. Gamma dose response of synthetic A-type carbonated apatite in comparison with the response of tooth enamel. *Applied Radiation and Isotopes*. 2000;52(5):1093–1097. 7
- [36] Yukihiro E, Mittani J, McKeever S, Simon S. Optically stimulated luminescence (OSL) of dental enamel for retrospective assessment of radiation exposure. *Radiation measurements*. 2007;42(6-7):1256–1260. 7, 85
- [37] Meriç N, Kosal M, Altay Atlıhan M, Rabia Yüce. OSL properties of anthropological bone and tooth. *Radiation Physics and Chemistry*. 2008;77(6):685–689. 7, 85
- [38] Zavoisky E. Spin-magnetic resonance in paramagnetics. *J Phys USSR*. 1945;9(245):299–304. 10
- [39] Swartz HM, Bolton JR, Borg DC. *Biological applications of electron spin resonance*. Wiley-Interscience; 1972. 10, 11, 34
- [40] Abragam A, Bleaney B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, 426. Dover Publications, New York; 1986.
- [41] Poole C. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. Dover Pubns; 1996.
- [42] Weil J, Bolton J. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. Wiley; 2007. 10
- [43] Carrington A, McLachlan AD. *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics*. Harper & Row; 1967. 12
- [44] Wertz JE, Bolton JR. *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. Chapman & Hall New York; 1986. 16

- [45] Keever M, Moskovitch M, Townsend P. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. Nuclear Technology Publishing, Ashford; 1995. 18, 19
- [46] Mahesh K, Weng P, Furetta C. Thermoluminescence in Solids and its Applications. Nuclear Technology Publishing Ashford, England; 1989. 19
- [47] Randall J, Wilkins M. Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1945;184(999):390–407. 21
- [48] Garlick G, Gibson A. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proceedings of the Physical Society. 1948;60:574–590. 22
- [49] May C, Partridge J. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. The Journal of Chemical Physics. 1964;40:1401. 23
- [50] Kron T. Thermoluminescence dosimetry and its applications in medicine—Part 1: Physics, materials and equipment. Australasian physical & engineering sciences in medicine/supported by the Australasian College of Physical Scientists in Medicine and the Australasian Association of Physical Sciences in Medicine. 1994;17(4):175. 23
- [51] Grün R. Direct dating of human fossils. American Journal of Physical Anthropology. 2006;131. 24, 26, 27, 38
- [52] Grün R. Errors in dose assessment introduced by the use of the linear part of a saturating dose response curve. Radiation Measurements. 1996;26(2):297–302. 25
- [53] Ikeya M. Radiation effects in organics and inorganics for ESR dosimetry. Applied Radiation and Isotopes. 1996;47(11-12):1479–1481. 26
- [54] Brennan B, Rink W, Rule E, Schwarcz H, Prestwich W. The ROSY ESR dating program; 1999. 26, 37
- [55] Miki T, Ikeya M. A plateau method for total dose evaluation in ESR dating with a digital data processing. Nuclear tracks and radiation measurements. 1985;10(4-6):913–919. 32, 33

- [56] Grün R, Jonas M. Plateau tests and spectrum deconvolution for ESR dose determination in tooth enamel. *Radiation Measurements*. 1996;26(4):621–629. 33
- [57] Jonas M. Concepts and methods of ESR dating. *Radiation Measurements*. 1997;27(5-6):943–973. 33
- [58] Prescott JR, Hutton JT. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: Large depths and long-term time variations. *Radiation Measurements*. 1994;23(2-3):497–500. 37
- [59] Oliveira LM. Estudo por Ressonância Paramagnética Eletônica de Propriedades Dosimétricas em Hidroxiapatitas Carbonatadas Sintética do Tipo-A [Doutorado]. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 1999. 39
- [60] Stoll S, Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. Elsevier; 2006. 43
- [61] Lazos G, Hoffman B, Franz C. Powfit, QCPE program number 265. Quantum Chemistry Program Exchange: Bloomington, IN;. 44
- [62] Bevington PR, Robinson DK. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (2d ed.; New York. 1992;. 45
- [63] Press W, Teukolsky S, Vetterling W, Flannery B. *Numerical recipes in c: The art of scientific computing* . 1992. Cambridge, New York;. 45
- [64] Lopes R, Buchmann F, Caron F, Itusarry M. Barrancas fossilíferas do Arroio Chuí, RS- importante megafauna pleistocênica no extremo sul do Brasil. *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*, publicado em. 2005;31(10):2005. 49
- [65] Delaney P. *Fisiografia e geologia de superfície da planície costeira do Rio Grande do Sul*. Escola de Geologia, UFRGS, Porto Alegre.(publicação especial n. ° 6). Links. 1965;. 49
- [66] Fricke HC, O’Neil JR. Inter-and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for palaeoclimatological and palaeo-

- biological research. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*. 1997;126(1):91–100. 50
- [67] Koch PL. Isotopic reconstruction of past continental environments. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 1998;26(1):573–613. 50
- [68] Callens FJ, Verbeeck RMH, Naessens DE, Matthys PFA, Boesman ER. Effect of carbonate content on the ESR spectrum near  $g=2$  of carbonated calciumapatites synthesized from aqueous media. *Calcified tissue international*. 1989;44(2):114–124. 50
- [69] Callens F, Vanhaelewyn G, Matthys P. Some recent multi-frequency electron paramagnetic resonance results on systems relevant for dosimetry and dating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2002;58(6):1321–1328. 72
- [70] Schramm D, Rossi A. Electron spin resonance (ESR) studies of CO<sub>2</sub> radicals in irradiated A and B-type carbonate-containing apatites. *Applied Radiation and Isotopes*. 2000;52(5):1085–1091.
- [71] Vanhaelewyn G, Morent R, Callens F, Matthys P. X- and Q-band Electron Paramagnetic Resonance of CO<sub>2</sub> in Hydroxyapatite Single Crystals. *Radiation research*. 2000;154(4):467–472. 50
- [72] Tonni E, Huarte R, Carbonari J, Figini A. New radiocarbon chronology for the Guerrero Member of the Luján Formation (Buenos Aires, Argentina): palaeoclimatic significance. *Quaternary International*. 2003;109:45–48. 56
- [73] Kai A, Miki T. Electron Spin Resonance of Organic Radicals Derived from Amino Acids in Calcified Fossils. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1989;28(part 1):2277–2282. 58, 60
- [74] Bouchez R, Cox R, Herve A, Lopez-Carranza E, Ma JL, Piboule M, et al. Q-band ESR studies of fossil teeth: consequences for ESR dating. *Quaternary Science Reviews*. 1988;7(3-4):497–501. 58, 60, 61, 66

- [75] Polyakov V, Haskell E, Kenner G, Huett G, Hayes R. Effect of mechanically induced background signal on EPR dosimetry of tooth enamel. *Radiation Measurements*. 1995;24(3):249–254. 61
- [76] Aragno D, Fattibene P, Onori S. Mechanically induced EPR signals in tooth enamel. *Applied Radiation and Isotopes*. 2001;55(3):375–382. 61, 67
- [77] Dubovsky S, Kirillov V. Reconstruction of individual absorbed doses by tooth enamel on the base of non-linear simulation of their EPR-spectra. *Applied Radiation and Isotopes*. 2001;54(5):833–837. 64
- [78] Dubovskii S, Lyudchik A, Finin V, Kirillov V. Effective method of representing first derivatives of combined contours of lines in problems of modeling and interpretation of complicated spectra. *Journal of Applied Spectroscopy*. 1997;64(1):41–44. 64
- [79] Strzelczak G, Sadlo J, Danilczuk M, Stachowicz W, Callens F, Vanhaelewyn G, et al. Multifrequency electron paramagnetic resonance study on deproteinized human bone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007;67(5):1206–1209. 66
- [80] Kinoshita A, Magnólia Franca A, Augusto Costa de Almeida J, Maria Figueiredo A, Nicolucci P, O Graeff CF, et al. ESR dating at K and X band of northeastern Brazilian megafauna. *Applied Radiation and Isotopes*. 2005;62(2):225–229. 69
- [81] Tsirliganis N, Polymeris G, Kitis G, Pagonis V. Dependence of the anomalous fading of the TL and blue-OSL of fluorapatite on the occupancy of the tunnelling recombination sites. *Journal of Luminescence*. 2007;126(2):303–308. 77
- [82] Li SH, Yin GM. Luminescence properties of biotite relevant to dating and dosimetry. *Journal of Luminescence*. 2006;121(1):51–56. 77
- [83] Barcena J, Urbina M, Rowlands A, Beneitez P, Millan A, Calderon T. Basic Thermoluminescence Properties of Micas: Muscovite, Sericite and Phyllogopite. *Radiation Protection Dosimetry*. 1999;84:289–292. 77

- 
- [84] Chen R, McKeever SWS. Theory of thermoluminescence and related phenomena. World Scientific Pub Co Inc; 1997. 78, 81
- [85] Singh TSC, Mazumdar PS, Gartia RK. On the determination of activation energy in thermoluminescence by the initial rise method. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1988;21:1312–1314. 78
- [86] Ros J, Kitis G. Computerised glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics. *Radiation Protection Dosimetry*. 2002;101(1/4):47–52. 78
- [87] Press W, Flannery B. Numerical recipes in Pascal: the art of scientific computing. Cambridge Univ Pr; 1989. 78
- [88] Puchalska M, Bilski P. GlowFit—a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. *Radiation Measurements*. 2006;41(6):659–664. 78

# Apêndice A

## Apêndices

### A.1 Rotinas utilizadas para o ajuste de espectros

```
1 %=====
% Entra Dados experimentais
3 %=====
% Systema 1: [Anisotropico]: Ortorrombico
5 % Entre fator g -> sistema ortorrômbico
   Sys.g1=[2.0032 2.0021 1.9971];
7   %Entre tolerância permitida ao fator g
   Sys.Varyg1=[0.0006 0.0006 0.0006];
9 %Entre Larg. de pico-a-pico gaussiana, tolerância e lorentziana
   Sys.lwpp1=[0.15 , 0.1, 0.18];
11   % Entre Int. de p-a-p, lim. inf. e lim. sup.
   Sys.Int1=[3000, 2000,4000];
13 % Systema 2: [Isotropico]:
   Sys.g2=[2.0006];
15   Sys.Varyg2=[0.00005];
   Sys.lwpp2=[0.1 , 0.18];
17   Sys.Int2=[50, 0, 200];
% Systema 3: [Isotropico]:
19 Sys.g3=[2.0056];
   Sys.Varyg3=[0.0004];
21   Sys.lwpp3=[0.2 , 0.2];
```

```

        Sys.Int3=[20, 0, 100];
23     Exp=[x(1) x(end) Freq];
        %=====
25 %Fim da entrada de dados
        %=====
27 [initialconditions ,lb ,up]=geraInput(Sys);
        %=====
29 options=optimset('lsqcurvefit');
        options.MaxFunEvals=1000;
31 [p,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian]=...
        lsqcurvefit(@myeasyspin,initialconditions,Exp,y,lb,up,options);
33 % Imprime os gráfico com os espectros ajustado e experimental
        spc=print(p,y,Exp(1),Exp(2),Exp(3));
35 %%=====%%
        % função que imprime a curva de dados
37 % experimentais e a curva de melhor ajuste juntas
        function spc=print(p,y,a,b,c);
39     Sys1.g=[p(1) p(2) p(3)];
        Sys1.lwpp=[p(4) p(12)]; I1=p(5);
41     [B,y1]=pepper(Sys1,Exp);
        y1=I1*y1/(max(y1)-min(y1));
43 Sys2.g=p(6);
        Sys2.lwpp=p(7); I2=p(8);
45     [B,y2]=pepper(Sys2,Exp);
        y2=I2*y2/(max(y2)-min(y2));
47 Sys3.g=p(9);
        Sys3.lwpp=p(10); I3=p(11);
49     [B,y3]=pepper(Sys3,Exp);
        y3=I3*y3/(max(y3)-min(y3));
51     spc=y1+y2+y3;
        plot(B,spc,'b-',B,y,'r-');
53 %=====
        % Rotina que gera a tabela de resultado: valor médio de
55 %cada valor encontrado +/- o intervalo de confiança de 95 %.
        %=====

```

```

57 % Systema 1: ortorrombico
    clc ,
59 medida=input('Entre o nome da medida: ', 's');
    diary AlagoasAL-1
61   jacobiano1=[jacobian(:,1),jacobian(:,2),jacobian(:,3),...
               jacobian(:,4),jacobian(:,5)];
63   par1=[p(1),p(2),p(3),p(4),p(5)];
        c195=nlparci(par1,residual,jacobiano1);
65 c={'gzz' ;c{2}='gyy' ;c{3}='gxx' ;c{4}='lwpp' ;c{5}='Int' };
    for i=1:5
67         lwpp(i)=-c195(i,1)-c195(i,2)/2;
            fprintf('%s %f +/- %f\n',c{i}, p(i),lwpp(i));
69 end
            fprintf('%s %f \n','Comp. Lorentz.', p(12));
71 disp('_____');
%-----%
73 % Systema 2: isotropico %
%-----%
75   jacobiano2=[jacobian(:,1),jacobian(:,4),jacobian(:,5)];
        par2=[p(6),p(7),p(8)];
77   c295=nlparci(par2,residual,jacobiano2);
79 disp('Sistema 2: Isotropico');
81 c{1}='g_iso';c{2}='lwpp';c{3}='Int';
        for k=1:3
83             lwpp(k)=-c295(k,1)-c295(k,2)/2;
                fprintf('%s %f +/- %f\n',c{k}, p(k+5),lwpp(k))
85         end
% Systema 3: isotropico %
87 jacobiano3=[jacobian(:,1),jacobian(:,10),jacobian(:,11)];
        par3=[p(9),p(10),p(11)];
89   c395=nlparci(par3,residual,jacobiano3);
    disp('Sistema 3: Isotropico');
91   for l=1:3

```

```

        lwpp(1)=-((c395(1,1)-c395(1,2))/2);
93     fprintf( '%s  %f +/- %f\n',c{1}, p(1+8),lwpp(1))
end
95     diary off
%=====
97 % Função que estabelece o intervalo de variação de cada parâmetro
function [a,lb ,up]=geraInput(Sys)
99 %=====
    g1=Sys . g1;
101 lwpp1=Sys . lwpp1;    lw=lwpp1(3);
        Int1=Sys . Int1;
103     Varyg1=Sys . Varyg1;
        lb_g1=[g1(1)-Varyg1(1),g1(2)-Varyg1(2),g1(3)-Varyg1(3)];
105     up_g1=[g1(1)+Varyg1(1),g1(2)+Varyg1(2),g1(3)+Varyg1(3)];
        lb_lwpp1=[lwpp1(1)-lwpp1(2)];
107     up_lwpp1=[lwpp1(1)+lwpp1(2)];
    g2=Sys . g2;
109 lwpp2=Sys . lwpp2;
        Int2=Sys . Int2;
111 Varyg2=Sys . Varyg2;
        lb_lwpp2=[lwpp2(1)-lwpp2(2)];
113     up_lwpp2=[lwpp2(1)+lwpp2(2)];
        lb_g2=[g2-Varyg2];
115     up_g2=[g2+Varyg2];
    g3=Sys . g3;
117 lwpp3=Sys . lwpp3;
        Int3=Sys . Int3;
119     Varyg3=Sys . Varyg3;
        lb_lwpp3=[lwpp3(1)-lwpp3(2)];
121     up_lwpp3=[lwpp3(1)+lwpp3(2)];
        lb_g3=[g3-Varyg3];
123     up_g3=[g3+Varyg3];
%=====
125 a=[g1 ,lwpp1(1) ,Int1(1) ,g2 ,lwpp2(1) ,...
        Int2(1) ,g3 ,lwpp3(1) ,Int3(1) ,lw];

```

```
127 lb=[lb_g1 ,lb_lwpp1 ,Int1 (2) ,lb_g2 ,lb_lwpp2 , ...
      Int2 (2) ,lb_g3 ,lb_lwpp3 ,Int3 (2) ];
129 up=[up_g1 , up_lwpp1 ,Int1 (3) ,up_g2 ,up_lwpp2 ,Int2 (3) , ...
      up_g3 ,up_lwpp3 ,Int3 (3) ];
131 %=====
%% Celula 1: Carrega os dados
133 clf ,clear
x=linspace (330.484,345.484,4096); x=x (:);
135 A=load ( 'C:\Users\Luiz\Desktop\AL1Ret.dat' );
x=A (:,1); spc=A (:,2);
137 % Corrige a linha de base
y = basecorr (spc,1,2); y=y';
139 base=0*x;
plot (x, spc , 'g' ,x,y, 'k' ,x, base , 'k');
141 %% Celula 4: Espectro do Manganês
% Freq. a ser sincronizada
143 Freq=9.4889;
Exp1 = struct ( 'mwFreq' , Freq , 'Range' , [x(1) , ...
145 x(end)] , 'nPoints' , length (spc) , 'Harmonic' , 0);
Sys1 = struct ( 'S' ,5/2 , 'g' ,2.001 , 'Nucs' , '55Mn' , 'A' ,245.2 , 'lw' ,[0.12]);
147 Sys1.D = 70; % D, in MHz
Sys1.DStrain =170; % FWHM of Gaussian distribution of D, in MHz
149 % Simulation of absorption spectrum
spec0 = pepper (Sys1,Exp1);
151 % Generate first-harmonic spectrum with field modulation
ModulationAmplitude = 0.16; % mT
153 specMn = fieldmod (x, spec0, ModulationAmplitude);
specMn=-40*specMn ./ (max (specMn)-min (specMn));
155 plot (x,y,x, specMn, 'g');
%% Espectro do isopropil
157 % Gera o espectro do isopropil
isop = struct ( 'g' , 2.0034 , 'Nucs' , '1H' , 'A' , 61 , 'n' ,[6] , 'lw' , 0.18);
159 Exp = struct ( 'mwFreq' , Freq , 'Range' , [x(1) , x(end)] , 'Harmonic' , ...
              0 , 'nPoints' , length (spc));
161 [x, spc0] = garlic (isop , Exp);
```

```
    y1 = fieldmod(x, spc0, 0.16);
163 a=26.08; b=0;
    y1=a*y1./(max(y1)-min(y1))+b;
165 plot(x,y1,x,y,'k');
%% Celula 3:
167 % Subtrai o espectro do isopropil do espectro experimental
    y=y-y1-specMn;
169 x(:, [1:700 3600:4084])=[];
    y(:, [1:700 3600:4084])=[];
171 %Filtra & interpola
    % Filtra o espectro
173 %ydenoise = smooth(y,10,'savgol',2);
    %Interpola o espectro
175 pp=interp1(x,y,'cubic','pp');
    x=linspace(x(1),x(end),1024);
177 y=ppval(pp,x);
    base=x*0;
179 plot(x,y,'k',x,base,'k');
    y=y(:);
181 %=====
    %Função que simula sinal de ESR com vários centros paramagnético
183 %por meio da combinação linear de função pepper
    %do pacote easyspin, nas configurações de simetria ortorrômbica
185 % e com sistemas de simetria isotrópico.
    %=====
187 function output=myeasyspin(x,X,Y)
    % Limite superior e inferior do campo magnetico em mT
189 Exp.Range =[X(1) X(2)];
    Exp.mwFreq = X(3); % Frequencia em GHz
191 Exp.nPoints = 1024;
    %=====
193 g11=x(1); g12=x(2); g13=x(3); lwpp1=x(4); I1=x(5);
    %=====
195 Sys1.g=[g11 g12 g13];
    Sys1.lwpp =[lwpp1 x(12)];
```

```
197 % Gera sinal de ESR com intensidade %normalizada
    [B, y1]=pepper(Sys1,Exp); y1=I1*y1/(max(y1)-min(y1));
199 %=====
    g21=x(6); lwpp2=x(7); I2=x(8);
201 %=====
    Sys2.g=[g21];
203     Sys2.lwpp = lwpp2;
        [B,y2]=pepper(Sys2,Exp); y2=I2*y2/(max(y2)-min(y2));
205 %=====
    g31=x(9); lwpp3=x(10); I3=x(11);
207     Sys3.g=[g31];
        Sys3.lwpp=[lwpp3];
209         [B,y3]=pepper(Sys3,Exp);y3=I3*y3/(max(y3)-min(y3));
    %=====
211     output=y1+y2+y3;
```

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)