

DATAÇÃO DE DENTES POR ESPECTROSCOPIA RPE FUNDAMENTOS, METODOLOGIA E APLICAÇÕES

Henry Lavalle Sullasi
Renata Libonati Azevedo
Anne Marie Pessis

RESUMO

Este trabalho apresenta os principais fundamentos que norteiam a técnica de datação por espectroscopia RPE, além de descrever a base da metodologia para aplicação da mesma na datação de dentes. A datação deste tipo de material por meio da espectroscopia RPE pode e tem sido aplicada na tentativa de solucionar problemas da paleontologia e arqueologia.

PALAVRAS CHAVES: Espectroscopia RPE; Datação Arqueológica; Dentes

ABSTRACT

This study presents the fundamental guiding principles behind the EPR Spectroscopy dating technique, as well as describes the methodological base for the dating of teeth. This technique can and has been applied to dental material in the attempt to address and solve problems in paleontology and archaeology.

KEY WORDS: EPR Spectroscopy; Archaeological Dating; Teeth

Introdução

A datação tem sido uma importante ferramenta para a arqueologia, uma vez que fornece dados para a compreensão não apenas do passado da humanidade, mas da fauna e flora do planeta.

Os métodos de datação envolvem a medida de alguma propriedade do material em estudo que varia com o tempo. Sendo, portanto, a técnica de datação função do tipo de material a ser datado e da faixa de tempo a ser determinada (Baffa e Kinoshita, 2001).

A datação de dentes tem sido realizada, nos últimos anos, por meio da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), que faz o estudo de centros paramagnéticos estáveis criados pela radiação nos sólidos. Os resultados obtidos têm fornecido informações preciosas, por exemplo, para o esclarecimento da megafauna brasileira (Baffa et al., 2000).

A datação por espectroscopia RPE (dentes, ossos, conchas, rochas, calcitas, etc.) tem desempenhado um importante papel no estabelecimento da idade de muitos sítios arqueológicos do paleolítico e de geologia quaternária, mostrando boa concordância com os resultados de outros métodos independentes de datação. Pois, de um modo geral, cobre uma ampla faixa de tempo estendendo-se desde centenas até milhões de anos. Merecendo destaque a faixa entre 40.000 e 200.000 anos que está além do período que pode ser datado pela técnica de ^{14}C . Sendo esta faixa, também, muito recente para o período em que pode ser empregada técnicas como a do $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. (Ikeya, 1993; Rink, 1997) Outra característica bastante importante desta técnica de datação é que a informação não é destruída durante o processo de medida e que medidas *in situ* também podem ser realizadas através do uso de instrumentação apropriada. (Furusawa e Ikeya, 1990)

Os primeiros trabalhos de RPE com dentes foram realizados em 1972 (Cevc et al., 1972), Desde então, muitas descobertas foram realizadas, principalmente no que se refere ao sinal RPE produzido por este material.

O objetivo deste trabalho é fornecer de forma sucinta as informações básicas para o entendimento da datação de dentes por meio da técnica da espectroscopia RPE.



Fundamentos

A espectroscopia por RPE

As técnicas espectroscópicas em geral envolvem a medida de absorção de energia, pela matéria. A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma das técnicas mais importantes para análise da estrutura da matéria. Valendo ressaltar, que esta técnica também pode ser aplicada na dosimetria das radiações e em estudos de microscopia (Ikeya, 1993).

Nesta técnica, ondas eletromagnéticas (microondas) incidem sobre a amostra e a absorção dessas ondas é medida. Absorção esta que somente irá ocorrer se um campo magnético estiver presente simultaneamente na amostra.

Esse campo é necessário para orientar os centros paramagnéticos. Estes irão se comportar como pequenas bússolas que somente vão ter um campo magnético resultante quando algum campo magnético externo impuser uma direção preferencial, à semelhança do que faz o campo magnético terrestre com a bússola. Esses pequenos ímãs quando têm a sua direção alterada em um campo magnético absorvem energia. Essa energia é em geral muitas ordens de grandeza menor que aquela do espectro visível e situa-se na faixa das microondas do espectro eletromagnético.

Para que o fenômeno descrito anteriormente seja observado, se faz necessário o uso de um equipamento que gere e mensure a absorção de ondas eletromagnéticas em uma determinada amostra. Este equipamento é conhecido como espectrômetro. Um esquema simplificado do espectrômetro RPE encontra-se na Figura 1.

Neste equipamento, microondas são produzidas por um gerador e enviadas através de um guia de ondas para a amostra.

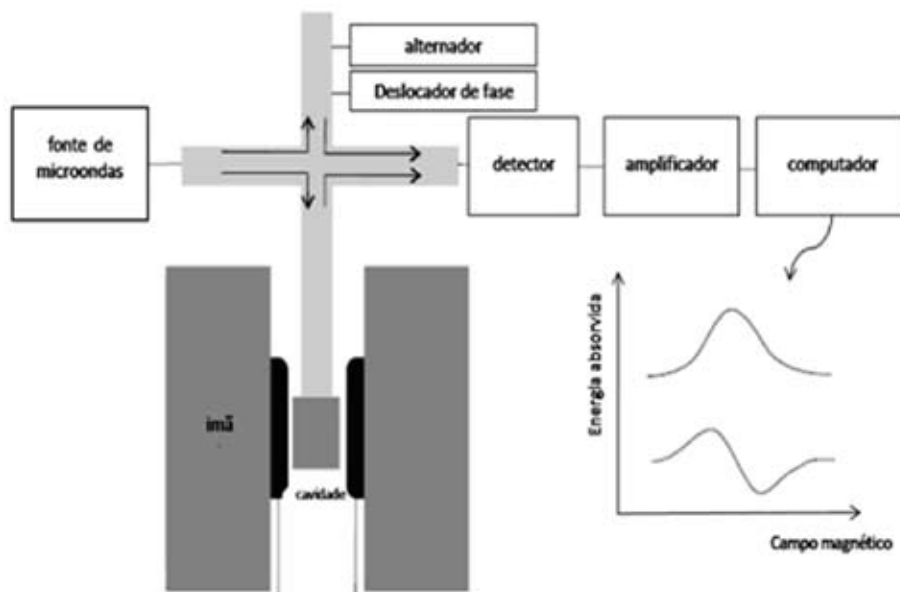


Figura 4: Diagrama simplificado de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (Adaptado de Baffa e Kinoshita, 2001)

Quando existe absorção dessa energia (condição de ressonância) a intensidade de microondas diminui e é detectada pelo sistema eletrônico, que transforma essa informação em um espectro de intensidade versus campo magnético. Para evitar os sinais de ruído, se registra a primeira derivada do sinal de absorção, através de uma modulação do campo magnético.

Quando se utiliza espectrômetros que operam em banda X (frequência de 9,5 GHz e comprimento de onda de 3,2 cm), é preciso um campo magnético (B) igual ou superior a 300 mT (1 Tesla = 10.000 Gauss) para se observar o fenômeno de RPE em muitos radicais livres de interesse para datação (Baffa et al., 2000).

A hidroxiapatita

Os dentes são compostos por quatro tecidos, sendo três destes tecidos calcificados: esmalte, dentina, cemento e polpa (tecido mole), como mostra a Figura 2.



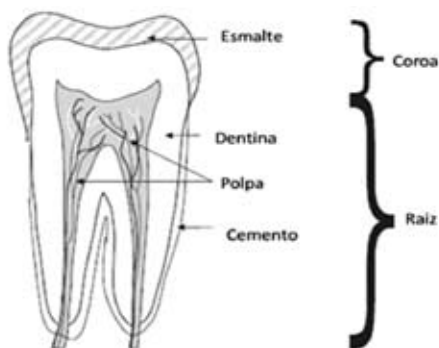


Figura 2: Anatomia do dente e localização dos tecidos dentários (Adaptado de IAEA-TECDOC-1331).

A hidroxiapatita (HAp) é o principal constituinte dos tecidos do dente e dos ossos. É um cristal hexagonal, cuja composição básica é o $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A estrutura cristalina da HAp pode ser observada na Figura 3.

O esmalte é o tecido dentário que mais contém HAp, aproximadamente 96%. A dentina e o cemento possuem cerca de 70% e 50% de HAp, respectivamente.

Por possuir mais HAp em sua constituição, o esmalte dentário tem sido o tecido dentário mais indicado e utilizado para a datação e dosimetria das radiações através da espectroscopia RPE, nos últimos anos (IAEA-TECDOC-1331, 2002).

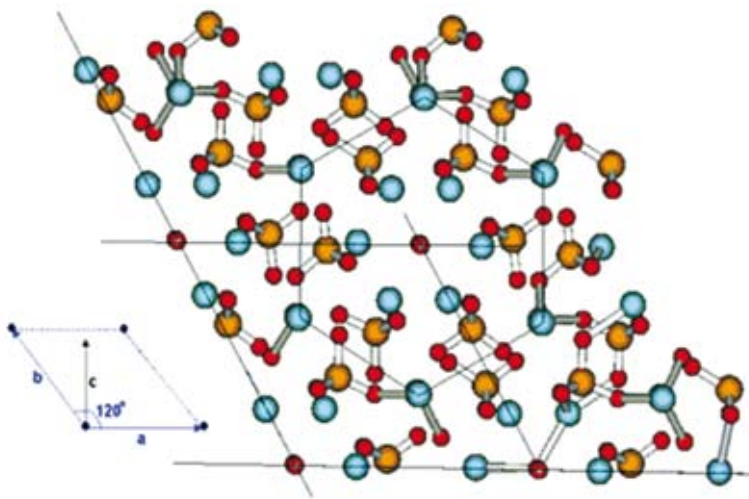


Figura 3: Estrutura cristalina hexagonal da Hidroxiapatita ao longo do eixo c. Em destaque o hexágono de cálcio. Esferas brancas pequenas – H, esferas amarelas – P, esferas azuis – Ca e esferas vermelhas – O (Adaptado de Santos, 2002).

Princípio da datação de dentes por RPE

A datação por RPE baseia-se nos efeitos da radiação sobre o material. Elétrons desemparelhados ou buracos são produzidos pela radiação ionizante em minerais e são armadilhados por impurezas ou defeitos da rede originalmente presentes ou induzidos pela radiação (Kinoshita e Baffa, 2005).

Quando a HAp é exposta a radiação formam-se centros paramagnéticos, ou seja, radicais livres estáveis, que passam a ser uma assinatura da exposição. Estes, têm origem nas impurezas presentes na estrutura cristalina da HAp (Lanjanian et al., 2008).

A determinação da concentração dos centros paramagnéticos, base da datação por RPE, é realizada através da absorção da energia ressonante de microondas que ocorre quando a amostra é colocada sob um campo magnético externo na cavidade, como mostra a Figura 1.

Nesse processo não ocorre a liberação ou recombinação do elétron desemparelhado com um buraco. Por isso, esta técnica é não destrutiva, ou seja, a informação depositada pela radiação através dos defeitos produzidos no material não é destruída durante o processo de medida, como ocorre, por exemplo, na datação por termoluminescência (Baffa, 1997). Portanto, a intensidade do sinal obtido na espectrometria RPE é proporcional à concentração de centros paramagnéticos, e, por conseguinte, à dose de radiação depositada no material e que o período de tempo a ser determinado pela RPE é função da estabilidade do elétron armadilhado. (Ikeya, 1993).

O sinal RPE da hidroxiapatita

Os primeiros trabalhos que utilizaram o espectro RPE de tecidos dentários irradiados, principalmente esmalte dentários, foram realizados na década de setenta do século passado. Esses trabalhos tinham a finalidade de analisar a disposição dos cristais de HAp na estrutura dental saudável e doente (com cáries). Nestes, foi observado uma forma complexa de sinal, além de uma variação das amplitudes das linhas em função da orientação do campo magnético nos eixos dos cristais do esmalte (Cevc et al., 1972). Os espectros do esmalte e da dentina estão apresentados na Figura 4.



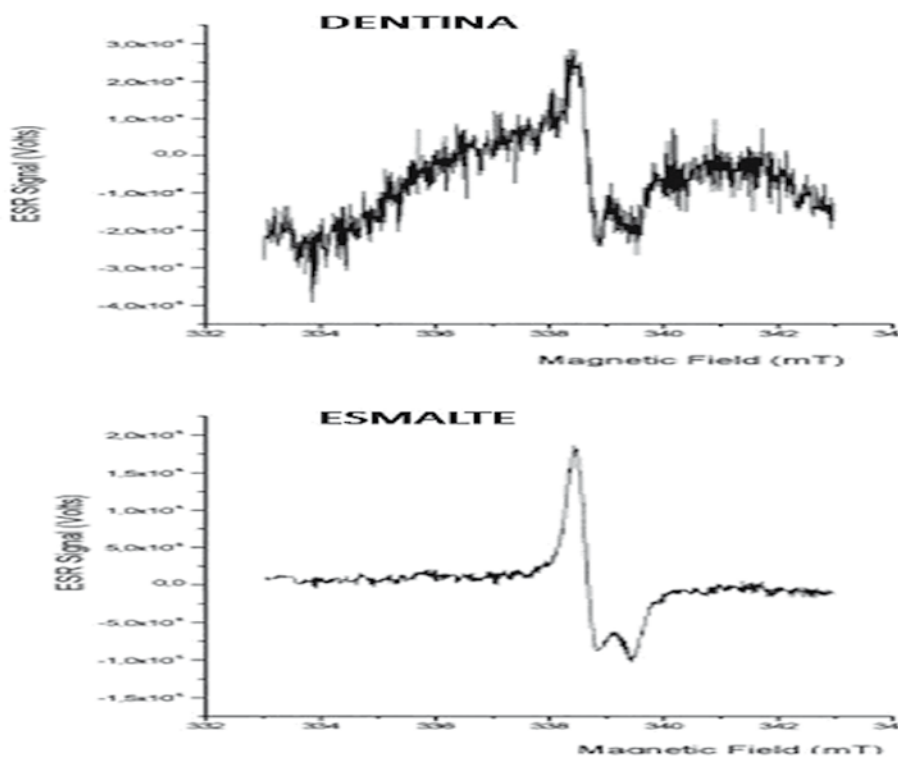


Figura 3: Estrutura cristalina hexagonal da Hidroxiapatita ao longo do eixo c. Em destaque Figura 4: Sinal RPE da dentina (a) e do esmalte (b) de dente de mamífero da megafauna brasileira, sem irradiação laboratorial (0 Gy). (Baffa et al., 2000)

Como a dentina possui uma concentração menor de HAp e maior de material orgânico em sua composição, seu espectro apresenta um “borramento” muito intenso, se comparado com o do esmalte. Motivo este que faz do esmalte o tecido dentário mais indicado e utilizado em aplicações de datação e dosimetria. Hoje, sabemos que a forma complexa do espectro RPE, não só do esmalte dental, como também da dentina, corresponde a uma superposição de sinais, como mostra a Figura 5, em resposta a diversos centros paramagnéticos: $O^{\cdot-}$, $O_3^{\cdot-}$, $CO_3^{\cdot-}$, $CO_3^{\cdot 3-}$, $CO_2^{\cdot-}$ e $CO^{\cdot}$, e não apenas ao $CO_3^{\cdot-}$, como se pensava inicialmente. Assim, os espectros obtidos serão resultado de uma sobreposição de componentes de natureza ortorrômbica ($g_x=2,0030$, $g_y=2,0015$ e $g_z=1,9970$), axial ($g_{\perp}=2,0027$ e $g_{\parallel}=1,9970$), e isotrópica ($g=2,0006$) (Santos, 2002; Rudko, 2007). Inclusive, nos estudos atuais, leva-se em consideração os sinais originados em carbonatos localizados na superfície do cristal de HAp, como resultado da incorporação por absorção de moléculas de CO_2 do ar atmosférico (Callens, 1998).

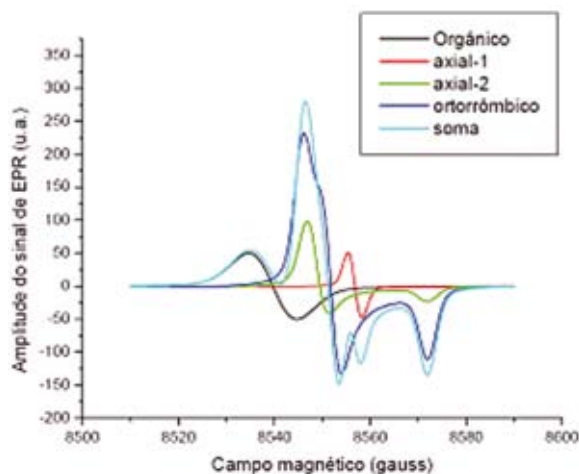


Figura 5: Gráfico mostrando as componentes do espectro de Esmalte dental e sua soma (Santos, 2002).

Devido à modulação do campo, artifício para diminuir o sinal devido ao ruído, os espectros obtidos podem representar a primeira derivada, segunda derivada ou a dupla integral do espectro de absorção de microondas (Pass e Shames, 2000).

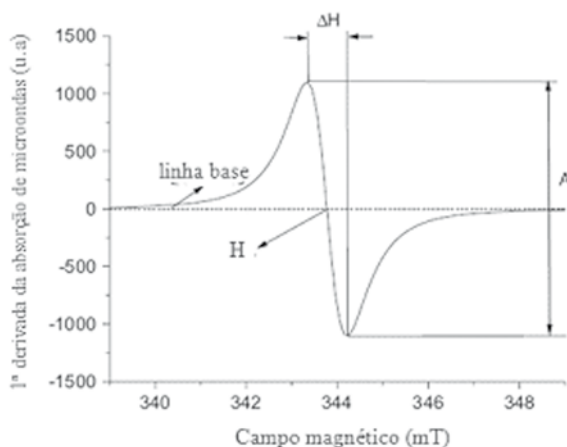


Figura 6: Espectro RPE com a definição de alguns parâmetros importantes para datação: amplitude pico-a-pico – A; modulação do campo magnético – ΔH ; centro do campo magnético- H; (Adaptado de Pass e Shames, 2000)



Na Figura 6 são apresentados alguns dos parâmetros do espectro RPE da primeira derivada da curva de absorção de microondas que serão relevantes para a datação. O sinal RPE possui uma forte dependência energética com a energia da radiação incidente. (Pereira et al., 2005) Variações de temperatura, decorrentes do processo de moagem da amostra, ou do processo de armazenamento, a geometria de leitura e os parâmetros do equipamento também influenciam significativamente o sinal RPE. (Cevc et al., 1972; Baffa, 1997)

A depender da potência de microondas utilizada em um mesmo tipo de espectrômetro, banda X, por exemplo, o espectro RPE será diferente para uma mesma amostra. Portanto, este parâmetro deverá ser mantido fixo durante todo o experimento. (Tieliewuhan et al., 2006)

A determinação da idade

Toda amostra fóssil fica exposta à radiação ionizante ambiental produzida principalmente por urânio, tório, potássio, e raios cósmicos, por um longo período. Apesar das taxas de doses anuais serem baixas para causarem problemas em um período de vida normal do ser humano, ao longo de milhares de anos uma dose da ordem de 10 Gy pode ser depositada em um determinado material. (Baffa e Kinoshita, 2001)

Assim, quanto mais antiga for a amostra, maior será a dose acumulada (D_{ac}), e conseqüentemente, maior será a amplitude do sinal RPE. Relacionando a D_{ac} com a taxa de dose anual (TD) do local onde esta foi encontrada, podemos estimar a sua idade.

No caso da datação de dentes, a determinação da TD é um pouco mais complexa, pois, neste tipo de amostra ocorre a incorporação do urânio e outros elementos radioativos ao longo do tempo, e esta também irá contribuir na D_{ac} . Neste caso, para determinar a idade de amostras de dentes, tem-se que levar em conta a forma como ocorreu a absorção destes elementos e, a partir daí calcular a taxa de dose interna (D_{int}). (Kinoshita e Baffa, 2005). Portanto, a idade de uma amostra pode ser determinada segundo a equação:

$$Idade = [Dose\ acumulada\ (D_{ac})] / [D_{int} + D_{ext}\ (TD)] \quad 1$$

Onde D_{ext} é a taxa de dose externa, devido aos elementos radioativos presentes no meio ambiente e a radiação cósmica.

Metodologia para estimativa da idade

A datação de dentes por espectroscopia RPE pode ser dividida em três etapas básicas: coleta da amostra, determinação da dose acumulada (D_{ac}) e determinação da taxa de dose anual (TA).

Coleta da amostra

O primeiro passo para a estimativa da idade de uma amostra é a sua coleta. No caso da datação de dentes por EPR não há cuidados especiais de coleta, como ocorre no caso da datação por TL. O que não significa que a amostra não deva ser armazenada adequadamente. Por precaução, é evitar exposições intensas e sucessivas à luz solar (radiação UV) e bruscas variações de temperatura. Dessa forma, pretende-se evitar que resultados subestimados ou superestimados sejam obtidos, ainda mais se a amostra for submetida à outra técnica de datação, como a termoluminescência.

Em relação à datação e principalmente na dosimetria de dentes o que se sugere é a utilização de dentes pré-molares e/ou molares, por estes se localizarem na parte mais interna da boca, que por consequência, recebeu menos radiação solar. (IAEA-TECDOC-1331, 2002)

Uma boa parte dos sedimentos que estão ao redor da amostra também deve ser coletada para a determinação da taxa de dose anual do local. Ou, pode-se utilizar dosímetros TL que devem ser posicionados na hora da coleta e deixados por um período (9 a 12 meses) no local.

O importante é que a amostra não seja removida do local de coleta sem registro e identificação.

Determinação da dose acumulada (D_{ac})

A análise do material por RPE envolve vários estágios, cujo objetivo principal é a estimativa da dose acumulada pela amostra. A Figura 7 mostra de forma simplificada estes estágios.



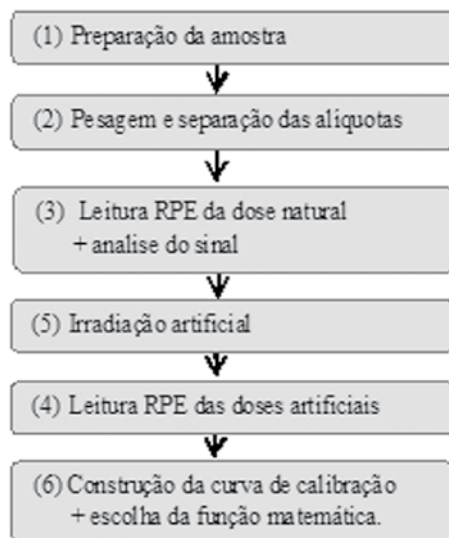


Figura 7: Etapas para estimativa da dose acumulada aplicadas na técnica de datação por RPE.

O processo descrito na Figura 7, normalmente é aplicado segundo o método de Doses Aditivas (DA) (Grün, 2006). Este, visa calibrar a intensidade do sinal de RPE em função da dose, a fim de se determinar a D_{ac} , visto que diferentes amostras têm sensibilidades diferentes frente à exposição às radiações ionizantes (Ikeya, 1993; Baffa, 1997).

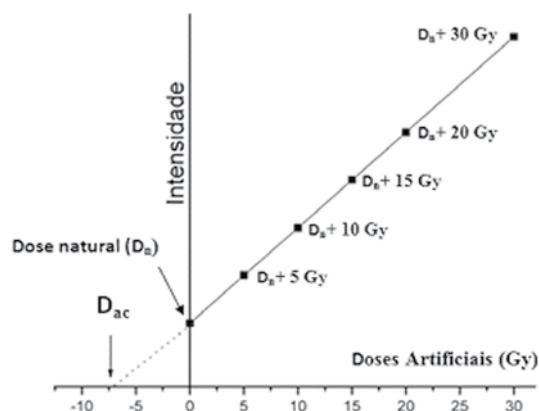


Figura 8: Representação de uma curva de calibração segundo o método de doses aditivas.

O método DA consiste em fornecer, em laboratório, doses de radiação crescentes, de modo a produzir uma concentração de spins que iria existir em um estado futuro. Funcionando, assim, como se fosse uma “máquina do tempo”.

A amostra é medida antes e depois do processo de irradiação no laboratório. Assim, pode-se construir um gráfico onde no eixo vertical indicamos a intensidade de uma propriedade do espectro RPE da amostra, normalmente em datação de dentes por RPE é a variação da amplitude do sinal CO_2^- que é utilizada, e no eixo horizontal indicamos a dose artificial à que a amostra foi submetida.

A D_{ac} é determinada fazendo um ajuste dos dados experimentais à uma função adequada e extrapolando esta para a região do gráfico, onde por hipótese, não existia nenhum spin livre na amostra, como pode ser visto na Figura 8.

(1) Preparação da amostra

No laboratório, a amostra precisa passar por um processo de limpeza, para que em seguida, as partes de interesse para datação (amostra), esmalte e/ou dentina, possam ser separadas e preparadas.

A limpeza pode ser realizada através do uso de uma escova e água corrente (Santos, 2002). Contudo, este método não descontamina por completo a amostra, sendo sugerido, portanto, limpezas adicionais com água, mas com álcool e acetona (Kirillov, et al., 2007). Métodos mais sofisticados, como banho ultra-sônicos a base de óxido de etileno, também podem ser empregados, mas têm sido descartados por causarem efeitos negativos no sinal RPE (IAEA-TECDOC-1331, 2002).

A separação do esmalte da dentina pode ser realizada através de processos mecânicos ou químicos. O processo mecânico consiste na utilização de uma broca de dentista (sendo esta preferencialmente não metálica para não ocorrer contaminação da amostra) ou disco diamantado, com sistema de arrefecimento a base de água, para que não haja alterações no espectro RPE devido ao aumento da temperatura por efeitos mecânicos (Kirillov et al., 2007). Para se obter uma separação efetiva do esmalte da dentina tem sido utilizadas, em alguns estudos, lâmpadas UV (365nm) para estimular a fluorescência, na região do azul, da dentina, facilitando, assim, o uso da broca ou disco diamantado durante o processo da separação (Fattibene et al 1998). Contudo, esta prática é bastante questionável, visto que estudos já comprovaram que o sinal RPE é alterado se exposto a radiação



UV (IAEA-TECDOC-1331, 2002).

Os processos químicos consistem, basicamente, na desnaturação da dentina, por meio de soluções de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, combinados, ou não, a longas horas por dia, durante semanas, em um equipamento de limpeza a base de ultrassom (Haskell, et al., 1996; Nakamura e Miyazawa, 1997).

Contudo, um processo bem mais rápido e simples consiste no uso de nitrogênio líquido, que irá proporcionar um distanciamento entre a dentina e o esmalte, causado pela diferença entre os coeficientes de dilatação destas partes, tornando fácil a separação das mesmas (Chumak, et al., 1996; Kinoshita et al., 2008b).

Caso o material a ser utilizado na datação seja a dentina, se faz necessário a remoção dos componentes orgânicos de sua estrutura. Isto é feito colocando-a em uma solução com hidróxido de sódio (30%) por algumas horas em um equipamento de ultrassom.

No caso do esmalte, utiliza-se ácido clorídrico (10%) para remover a camada exterior, que contem impurezas. Este ataque químico elimina a contribuição devido a radiação alfa da amostra de esmalte (Kinoshita et al., 2008a).

(2) Pesagem e separação das alíquotas

Pequenos pedaços do esmalte e da dentina podem ser analisados no espectrômetro RPE, preservando, assim, o impacto da análise sobre amostras arqueológicas valiosas, por exemplo. No entanto, a espectrometria RPE de espectros de pedaços tem uma elevada dependência angular o que dificulta seu estudo e o estabelecimento de protocolos experimentais, pois nem sempre é possível reproduzir a orientação da amostra a cada medida (Joannes-Boyau e Grün, 2009).

Este inconveniente pode ser superado reduzindo a amostra a pó, com grãos preferencialmente entre 0,1 e 1 mm, através do uso de um almofariz e pistilo, de modo a evitar erros na determinação da altura da amplitude do sinal RPE. Esta redução deve ser feita com delicadeza, a fim de se evitar sucessivas tensões mecânicas na amostra (IAEA-TECDOC-1331, 2002; Baffa, et al., 2000; Wieser, et al., 2000).

O número de alíquotas, bem como seu peso, irá depender da quantidade de amostra obtida. Podendo também ser utilizada uma única alíquota (IAEA-TECDOC-1331, 2002).

Diferenças de massa entre as alíquotas irão fornecer sinais RPE com amplitudes diferentes. Por isso, a pesagem das mesmas deve ser precisa. Normalmente se utiliza múltiplas alíquotas, com massas entre 50 e 100 mg em espectrômetros que operam em banda X. Para evitar a perda de massa durante o processo de irradiação da amostra, cada porção, referente a uma alíquota, deve ser encapsulada (Kinoshita et al., 2008a).

(3) Leitura RPE

Após a pesagem, uma alíquota padrão é separada e nela é realizada uma leitura RPE para determinar as características do seu espectro nativo, ou seja, sinal referente a dose acumulada pela amostra. Esta primeira leitura também é importante para determinar quais doses artificiais serão fornecidas às alíquotas restantes, de modo a permitir a aplicação do método DA (Callens et al. 1989; Kinoshita, et al., 2008b). Tanto a leitura RPE do sinal nativo (alíquota padrão) como das alíquotas que foram irradiadas em laboratório, devem ser efetuadas sob as mesmas condições de leitura. Estas abrangem, por exemplo, a temperatura da sala, a banda de operação, o tipo de cavidade, o campo central, o tamanho e quantidade do scanner, a modulação, a frequência de modulação, a constante de tempo e a potencia de microondas (Baffa et al., 2000).

(4) Irradiação

As doses artificiais devem ser realizadas com radiação gama, de modo a reproduzir a radiação ambiental. Normalmente são utilizadas fontes de cobalto (^{60}Co) e Césio (^{137}Cs). (Baffa e Kinoshita, 2001)

(5) Curva de calibração

A curva de calibração é construída em função da variação de algum parâmetro do espectro RPE com a dose. (Ikeya, 1993). Este parâmetro, na maioria dos estudos de datação por RPE é a amplitude pico-a-pico do sinal (Grün, 1989). No caso da datação de dentes é a amplitude pico-a-pico do sinal do radical CO_2^- da HAp. Podendo este sinal ser normalizado através da relação com a massa da alíquota. Contudo, quaisquer que sejam os valores encontrados, devemos descontar deles a influencia do ruído do sinal RPE, de modo a evitar grandes incertezas nas medidas (Baffa et al. 2000).



Na Figura 8, vemos que para a determinação da D_{ac} é preciso encontrarmos uma função matemática que se ajuste aos pontos, de modo a fornecer a estimativa mais precisa. Esta escolha tem sido uma fonte de muitas discussões.

Por exemplo, em alguns estudos um ajuste linear da intensidade do sinal RPE versus dose foi utilizado com boa concordância entre os pontos (Mascarenhas et al., 1982; Kinoshita et al., 2001; Baffa et al., 2000). Mas, em outros estudos, apenas com a utilização de funções do tipo exponencial pode-se obter um bom ajuste linear para determinar a D_{ac} . (Duval et al., 2009).

Determinação da taxa de dose anual

A última etapa, mas não menos importante, para a estimativa da idade de uma amostra é a determinação da taxa de dose anual do local onde a mesma foi coletada.

Esta estimativa da TD é feita através da determinação das concentrações (em ppm) do elementos radioativos, ^{238}U , ^{232}Th , e ^{40}K (em alguns casos também se considera o ^{81}Rb), presentes nos sedimentos que estavam ao redor da amostra (D_{ext}), e no caso da datação de dentes, nas próprias amostra (D_{int}).

Uma vez determinadas, estas devem ser aplicadas na equação 2 de modo a se obtermos a taxa de dose anual. Para maiores esclarecimentos sobre o cálculo da TD. (Ikeya, 1993).

$$TD = 1,60218 \times 10^{-10} (\sum \lambda_i N_i E_i) \text{ mGy/ano} \quad 2$$

Onde λ_i , N_i e E_i são respectivamente, a constante de desintegração, o número de núcleos por kg e a energia (MeV) do i-ésimo elemento desintegrado (Ikeya, 1993).

As concentrações de ^{238}U , ^{232}Th , e ^{40}K são determinadas, normalmente, por meio de espectrometria gama ou por ativação de nêutrons. No cálculo da taxa de dose externa, também devemos considerar a radiação cósmica. Normalmente, em estudos de datação de amostras brasileiras, se utilizada uma valor padrão de 250 $\mu\text{Gy/ano}$ (Kinoshita, et al., 2008a). A taxa de dose externa também pode ser determinada através do uso de dosímetros termoluminescentes que são posicionados em pontos estratégicos no local onde a amostra foi coletada (Ikeya, 1993; Baffa et al., 2000).

Uma forma mais simples e rápida de se calcular a taxa de dose anual em estruturas que podem incorporar material radioativo, como é o caso dos dentes, tem sido através do Software ROSY. Este consiste em simular a interação da radiação em sistemas de múltiplas camadas (Brenann et al., 1999).

Algumas Aplicações

Um dos grandes enigmas da arqueologia consiste no esclarecimento da ocupação humana no continente Americano. De acordo com as teorias clássicas desta ocupação, os primeiros grupos humanos teriam chegado ao continente há cerca de 12.000 anos.

Contudo, datações realizadas em alguns sítios arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara (PI) têm fornecido idades superiores às aceitas por estas teorias, o que tem gerado desconfiças do meio científico sobre a veracidade dos resultados.

Sendo, portanto, a aplicação da datação por meio da espectroscopia RPE de dentes encontrados nesta região uma boa alternativa na tentativa de solucionar este problema (Kinoshita et al., 2008b).

Outra aplicação importante da datação de dentes por RPE encontra-se na área da geologia.

A investigação e determinação da idade de dentes de grandes mamíferos que viveram no território brasileiro na era do Pleistoceno, como por exemplo, o *Toxodon*, pode contribuir para o esclarecimento da megafauna brasileira bem como entender os eventos paleoclimáticos que provocaram a extinção destas espécies. (Baffa, et al., 2000; Kinoshita et al., 2008a). Informações sobre alguns trabalhos de datação por RPE de dentes nestas áreas encontram-se na Tabela 1.



Tabela 1: Principais informações sobre três datações de dentes por espectroscopia RPE já realizadas por pesquisadores brasileiros.

	Baffa et al., 2000	Kinoshita et al., 2008a	Kinoshita et al., 2008b
Amostra	Pré-molar de <i>Toxodon platensis</i> .	Dois dentes de <i>Siegmastodon waringi</i> .	2 dentes humanos.
Local da coleta	Caverna Ponta de Flecha (SP – Brasil)	Fazenda Logradouro (PE-Brasil)	Sítio Toca da Santa (PI-Brasil)
Aplicação	Problemas da geologia referentes ao paleoclima e megafauna brasileira.	Problemas da geologia referentes à megafauna brasileira.	Problemas da arqueologia referentes à ocupação do continente americano pelo homem.
Equipamento	VARIAN E-4 (Banda – X) equipado com cavidade retangular (TE-102, modelo E-231).	VARIAN E-4 (Banda – X) equipado com sistema computadorizado de aquisição de dados.	VARIAN E-4 (Banda – X) equipado com cavidade retangular (TE-102, modelo E-231).
Condições de medida (informadas)	Cavidade modulada a 100 kHz com 0,25 mT pico-a-pico; Campo magnético central (H): 338 mT; Potência de microondas: 50 mW; Largura do scanner (ΔH): 10 mT; Tempo de scanner: não infor.; Leituras realizadas a temperatura ambiente (25°C). Obs.: foi utilizado gás nitrogênio na cavidade durante as leituras.	Cavidade modulada a 100 kHz com 0,25 mT pico-a-pico; Campo magnético central (H): não infor.; Potência de microondas: 20 mW; Largura do scanner (ΔH): 10 mT; Tempo de scanner: 1 minuto	Cavidade modulada a 100 kHz com 0,2 mT pico-a-pico.; Campo magnético central (H): 338; Potência de microondas: 20 mW; Largura do scanner (ΔH): 10 mT; Tempo de scanner: 0,25 segundos
Preparação da amostra	Procedimento de limpeza não informado. Esmalte removido da Dentina através de métodos mecânicos, utilizando-se disco refrigerado de baixa velocidade e bisturi de aço inoxidável. Amostra reduzida a pequenos grãos (tamanho não informado)	Procedimento de limpeza não informado. Esmalte removido da Dentina utilizando bisturi e tratamento químico com solução de NaOH (30%) em banho ultrassônico. HCL (1:10) foi utilizado para remover resquícios de dentina nas amostras. Grãos $\leq 0,5$ mm foram obtidos.	Procedimento de limpeza não informado. Esmalte removido da Dentina utilizando nitrogênio líquido HCL (1:10) foi utilizado para remover resquícios de dentina nas amostras. Grãos $\leq 0,5$ mm foram obtidos.
Parte utilizada da amostra	Esmalte e Dentina	Esmalte	Esmalte
Massa das aliquotas	Valor não informado	~ 100 mg cada	~ 50 mg cada
Fonte de irradiação	Fonte de ^{60}Co	Fonte de ^{60}Co	Fonte de ^{60}Co
Sinal RPE analisado	Radical CO_2^- com simetria axial ($g=2,002$ e $g\parallel=1,997$)	Radical CO_2^- com simetria axial ($g=2,0025$ e $g\parallel=1,9973$)	Radical CO_2^- com simetria axial ($g=2,0025$ e $g\parallel=1,9973$)
Determinação da D_{ac}	Método de Doses Aditivas Curva de calibração com ajuste linear	Método de Doses Aditivas Curva de calibração com ajuste exponencial	Método de Doses Aditivas Curva de calibração com ajuste linear
Determinação da TD	Dosímetros TL ($\text{CaSO}_4\cdot\text{Dy}$) mediram a radiação ambiental do local durante 9 meses. As concentrações de ^{238}U , ^{232}Th , e ^{40}K foram determinadas por meio de ativação de nêutrons e espectrometria de massa.	O programa ROSY ESR foi utilizado. As concentrações de ^{238}U , ^{232}Th , e ^{40}K foram determinadas por ativação de nêutrons e espectrometria de massa. A radiação cósmica utilizada foi de 250 $\mu\text{Gy/ano}$.	O programa ROSY ESR foi utilizado. As concentrações de ^{238}U , ^{232}Th , e ^{40}K foram determinadas por ativação de nêutrons. A radiação cósmica utilizada foi de 250 $\mu\text{Gy/ano}$.
Resultados	Dentina: $(6,7 \pm 1,3)$ ka; Esmalte: $(5,0 \pm 1,6)$ ka	(63 ± 8) ka, (64 ± 8) ka e (60 ± 9) ka*	$(5,7 \pm 0,2)$ ka para ambas as amostras

* O programa Rosy ESR permite o cálculo baseado em três modelos: captação precoce, captação linear e combinação de processos de captação, por isso mais de duas idades foram obtidas neste estudo



Considerações Finais

A implantação da técnica de datação por espectroscopia RPE, assim como das de TL LOE, é de fundamental importância para o desenvolvimento da arqueologia local, uma vez que possibilitam o estudo de materiais de composição mineral, que são os mais comumente encontrados. A análise destes, juntamente com a de materiais fosseis, como dentes, tem fornecido dados importantes para um melhor entendimento da megafauna brasileira e da chegada do homem às Américas.

Uma vez que possuímos toda a instrumentação necessária para a realização de datação por RPE, estudos com dentes encontrados nos vários sítios nordestinos pode ser uma linha de pesquisa interessante e promissora dentro da Universidade Federal de Pernambuco.

Estudos sobre o nível de radioatividade e equilíbrio secular na amostra e nos sítios arqueológicos, bem como do programa ROSY ESR dating, também serão importantes para a determinação da taxa de dose atual.

O que precisamos ter em mente é que também podemos gerar avanços na técnica da datação por espectroscopia RPE se realizarmos estudos que visem, a padronização dos processos de preparação e análise das amostras, que permitirá uma intercomparação de resultados com outros grupos de pesquisa.

Henry Lavalle Sullasi

Programa de Pós-Graduação em Arqueologia - UFPE
henry.lavalle@gmail.com

Anne Marie Pessis

Departamento de Arqueologia – UFPE
pessis@terra.com.br

Renata Libonati Azevedo

Departamento de Energia Nuclear – UFPE
renatalibonati@gmail.com



Referências Bibliográficas

- BAFFA O. 1997 “O Método de Datação Arqueológica por Ressonância Paramagnética Eletrônica”. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Brasil, p. 151-160.
- BAFFA O., BRUNETTI A., KARMAN I., NETO DIAS C., 2000 “ESR Dating of a Toxodon Tooth from a Brazilian Karstic Cave”. *Appl. Radiat. Isot.* vol. 52, p. 1345-1349.
- BRENNAN, B.J., RINK, W.J., RULE, E.M., SHWARCZ H.P. e PRESTWICH, W.V. 1999, “The ROSY ESR dating program”. *Ancient TL.* vol. 17, p. 45.
- CALLENS, F.J., VERBEEK, R.M.H., NAESSEN, D.E., MATTHYS P.F.A. e BOESMAN, E.R., 1989 “Effect of carbonate content on the ESR-spectrum near $g = 2$ of carbonated calcium apatites synthesized from aqueous-media”. *Calcif. Tissue Int.* vol. 44 (2), p. 114–124.
- CALLENS, F.J, G. VANHAELEWYN, P. MATTHYS e E. BOESMAN. 1998, “EPR of carbonated derived radicals: Applications in dosimetry, dating and detection of irradiated food”. *Appl. Magn. Reson.* vol. 14, p. 235–254.
- CEVEC, P.; SCHARA, M.; RAVNIK, C. 1972. “Electron – Paramagnetic Resonance Study of Irradiated Tooth Enamel”. *Radiation Research.* vol. 51(3), p. 581 -589.
- CHUMAK V., BAILIFF I., BARAN N., BUGAY A., DUBOVSKY S., FEDOSOV I., FININ V., HASKELL E., HAYES R., IVANNIKOV A., KENNER G., KIRILLOV V., KHAMIDOVA L., KOLESNIK S., LIIDJA G., LIKHTAREV I., LIPPMAN E., MAKSIMENKO V., MEIJER A., MINENKO V., PASALSKAYA L., PAST J., PUSKAR J., RADCHUK V., SHOLOM S., SKVORTZOV V., STEPANENKO V., VAHER U. e WIESER A., 1996 “The first international intercomparison of EPR- Dosimetry with teeth: first results”. *Appl. Radiat. Isot.* vol. 47, p. 1281–1286.
- DUVAL M., GRUN M., FALGUÈRES C., BAHAIN J., DOLO J.M., 2009, “ESR dating of Lower Pleistocene fossil teeth: Limits of the single saturating exponential (SSE) function for the equivalent dose determination”. *Radiat. Meas.* vol 44 (5-6) p. 477-488.
- FATTIBENE P., ARAGNO D., ONORI S., 1998, “Effectiveness of chemical etching for background electron paramagnetic resonance signal reduction in tooth enamel”. *Health Phys.* vol. 75 (5), p. 500-505.
- FURUSAWA, M. and IKEYA, M. 1990, “Electron spin resonance imaging utilizing localized microwave magnetic field”. *J. Appl. Phys.* vol. 29 (2), p. 270-276.
- GRÜN, R., 2006 “A simple method for the rapid assessment of the qualitative ESR response of fossil samples to laboratory irradiation”. *Radiat. Meas.* vol. 41, p. 682-689.
- GRÜN, R., 1989, “Electron spin resonance (ESR) dating”. *Quaternary International.* vol 1, p. 65-109.

- HASKELL, E.H.; HAYES, R.B.; KENNER, G.H., 1996. "Preparation induced errors in EPR dosimetry of enamel: pre and post crushing sensitivity". *Appl. Radiat. Isot.* vol. 47 (11-12), p. 1305-1310.
- IAEA-TECDOC-1331, 2002. "Use of Electron Paramagnetic Resonance Dosimetry with Tooth Enamel for Retrospective Dose Assessment". International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IKEYA, M., 1993, *New Applications of Electron Spin Resonance – Dating, Dosimetry and Microscopy*. ed. Singapore: Scientific World.
- JOANNES-BOYAU, R.; GRÜN, R. 2009. "Thermal behavior of orientated and non orientated CO_2^- radicals in tooth enamel". *Radiat. Meas.* Vol 44, p. 505-511.
- KINOSHITA, A. e BAFFA, O. 2005. "Datação por ressonância do spin Eletrônico". *Canindé: Revista do Museu de Arqueologia de Xangô*. n.6, p. 47-66.
- KINOSHITA, A., FIGUEIREDO A.M.G., FELICE G.D., LAGE M.C.S.M., GUIDON N., BAFFA O., 2008(b). "Electron spin resonance dating of human teeth from Toca da Santa shelter of São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. Vol. 266(4), p. 635–639.
- KINOSHITA A., BARRETO A., ROSENBERG A., FIGUEIREDO A.M., SOUZA SARKIS J.E., DIAS M.L. e BAFFA O. 2008(a). "ESR dating of teeth from northeastern Brazilian megafauna". *Radiat. Meas.* vol. 43, p. 809 – 812.
- KINOSHITA, A., BRAGA F.J.H.N., GRAEFF C.F.O. e BAFFA O. 2001. "ESR dosimetry of ^{89}Sr and ^{153}Sm in bone". *Appl. Radiat. Isot.* vol. 54, p. 269–274.
- KIRILLOV, V.; SHIMANSKAYA, O.; TOLSTIK, S. 2007. "Analysis of EPR tooth enamel spectra exposed to combined radiation and mechanical effects". *Radiat. Meas.* vol. 42, p. 1185–1189.
- LANJANIAN H., ZIAIE F., MODARRESI M., NIKZAD M., SHAHVARA., DURRANI S.A. 2008. "A Technique to Measure the Absorbed Dose in Human Tooth Enamel Using EPR Method". *Radiat. Meas.* vol. 43, p. 648 – 650.
- MASCARENHAS, S.; BAFFA, O.; IKEYA, M. 1982. "ESR Dating of Human Bones from Brazilian Shell-Mounds (Sambaquis)". *American Journal of Physical Anthropology*, v. 59, p. 413-417.
- NAKAMURA, N. e MIYAZAWA, C. 1997. "Alkaline denaturation of dentin — a simple way to isolate human tooth enamel for electron spin resonance dosimetry". *J. Radiat. Res. (Tokyo) Sep.* vol. 38(3), p. 173–7.
- PASS, B. e SHAMES, 2000. "A. Signal processing for radiation dosimetry using EPR in dental enamel: comparison of three methods". *Radiation Research*. vol. 32, p. 163 -167.
- PEREIRA, F. A. 2005. *Padronização do método de dosimetria Retrospectiva empregando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica e hidroxiapatita*. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. / IPEN. São Paulo. 76 p, 2005.



- RINK, W.J ; HUNTER, V.A. 1997. “Densities of Modern and Fossil Dental Tissues: Significance to ESR Dating of Tooth Enamel”. *Ancient TL* , vol 15, n. 2-3, p. 20 – 27.
- RUDKO V. V.; ISHCHENKO S. S.; VORONAI P.; BARAN N. P., 2007. “Isotropic radical $CO_2^{\cdot-}$ in biological apatites”. *Radiat. Meas.* vol. 42, p.1580 – 1582.
- SANTOS, A. B. 2002. *Estudo Preliminar de EPR em banda – K de Esmalte Dental e Hidroxiapatita Sintética irradiados*. Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/ USP. Ribeirão Preto. 72 p.
- TIELIEWUHAN E., IVANNIKOV A., ZHUMADILOV K., NALAPKO D., TIKUNOV D., SKVORTSOV V., STEPANENKO V., TOYODA S., TANAKA K., ENDO S. e HOSHI M. 2006. “Spectra processing at tooth enamel dosimetry: Analytical description of EPR spectrum at different microwave power”. *Radiat. Meas.* vol 41(4), p. 410-417.
- WIESER A., MEHTA K., AMIRA S., ARAGNO D., BERCEA S., BRIK A., BUGAI A., CALLENS F., CHUMAK V., CIESIELSKI B., DEBUYST R., DUBOVSKY S., DULIU O.G., FATTIBENE P., HASKELL E.H., HAYES R.B., IGNATIEV E.A., IVANNIKOV A., KIRILLOV V., KLESCHENKO E., NAKAMURA N., NATHER M., NOWAK J., ONORI S., PASS B., PIVAVAROV S., ROMANYUKHA A., SCHERBINA O., SHAMES A.I., SHOLOM S., SKVORTSOV V., STEPANENKO V., TIKUNOV D.D. e TOYODA S. 2000. “The 2nd international inter-comparison on EPR tooth dosimetry”. *Radiat. Meas.* vol. 32(5-6), p. 549–557.