

COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DOSE ADITIVA E DOSE RÉGENERATIVA NO PROCESSO DE DATAÇÃO POR TERMOLUMINESCÊNCIA¹

*Henry Lavalle Sullasi
Renata Libonati Azevedo
Anne Marie Pessis
Helen Jamil Khoury*

RESUMO

Nos sítios arqueológicos do Nordeste brasileiro é comum serem encontrados materiais cerâmicos e sedimentos, cuja datação é importante para a compreensão do desenvolvimento dos povos nesta região. A datação destes materiais não orgânicos é realizada por meio da técnica de datação por Termoluminescência (TL). A determinação da dose acumulada (D_{ac}) pela amostra a ser datada é realizada através de dois métodos: o de doses aditivas (DA) e o de doses regenerativas (DR), que permitem a construção de curvas de calibração baseadas em regiões das curvas de emissão TL do material cristalino da qual a amostra é formada. Apesar destes métodos serem bastante consolidados, há muitas incertezas e variâncias no processo. Assim, é objetivo deste trabalho, a caracterização destes métodos e o estudo da curva TL do quartzo, por ser este material mais comum em amostras de sedimentos e cerâmicos, visando a implantação da técnica de datação por Termoluminescência na região Nordeste do Brasil. Os resultados mostraram que o método DR fornece uma maior exatidão na determinação da D_{ac} , se comparado com o método DA e que a região em torno de 375°C da curva TL do quartzo proporciona valores de D_{ac} mais confiáveis. A partir destes resultados, o método DR foi selecionado como método padrão para ser utilizado no processo de datação por Termoluminescência que está sendo implantado na região nordeste, na Universidade Federal de Pernambuco.

PALAVRAS CHAVES: Datação; Termoluminescência, Dose acumulada

¹ Pesquisa financiada parcialmente pelo CNPQ.

ABSTRACT

In the archaeological sites of the Brazilian northeast findings of ceramic materials and sediments is common, the dating of which is important to understand the development of the people of this region. Dating of these non-organic materials is made by Thermoluminescence (TL). The determination of accumulated doses (D_{ac}) by the sample to be dated is accomplished through two methods: the one of additive dose (AD) and the one of regenerative dose (RD) that allow for the designing of calibration curves based in regions of the TL emission curves in the crystalline material of the sample. Notwithstanding the recognition of these methods, they possess many uncertainties and variances. Therefore, this study proposes the characterization of these methods, and the study of the TL curve of quartz as this is the most common material found in sediment and ceramic samples, to assure that the implementation of the Thermoluminescence dating technique in the northeast would be possible. The results indicate that the RD method provides more accuracy in determining D_{ac} when compared with the AD method and that the region around 375°C of the TL quartz curve provides more trustworthy D_{ac} curves. Based on these results, the RD method was selected as the standard method to be used in the dating process by Thermoluminescence implemented at the Federal University of Pernambuco.

KEY WORDS: Archaeological Dating; Thermoluminescence; Accumulated Dosage

Introdução

Dentre os diversos métodos de datação destacam-se os métodos baseados na termoluminescência (TL) e na luminescência opticamente estimulada (LOE). As primeiras aplicações na arqueologia destes métodos de datação foram com trabalhos de Daniels e colaboradores [1] com a determinação de idades de fragmentos cerâmicos usando TL e de Huntley e colaboradores [2] usando LOE, na datação de sedimentos arqueológicos. No Brasil, a datação por TL foi introduzida no final da década de sessenta pelo professor Watanabe do Instituto de Física da USP [3]. A datação por TL é amplamente utilizada em estudos geológicos e arqueológicos, para estudos de materiais inorgânicos (ex. quartzo, feldspato) com estrutura cristalina.

A termoluminescência é um fenômeno físico apresentado por certos materiais que, depois de expostos à radiação, emitem luz quando aquecidos. Este fenômeno pode ser compreendido através da estrutura de bandas de energia em sólidos. Neste modelo, a faixa de energia em que os elétrons estão ligados à rede cristalina constitui a banda de valência enquanto que a banda de condução corresponde à faixa de energia em que os elétrons estão livres para transitar pela rede cristalina (figura 1). A energia de qualquer elétron no interior de um material puro pode ser confinada em uma dessas bandas de energia, que são separadas por faixas de estados energéticos não permitidos aos elétrons, chamada de banda proibida [4]

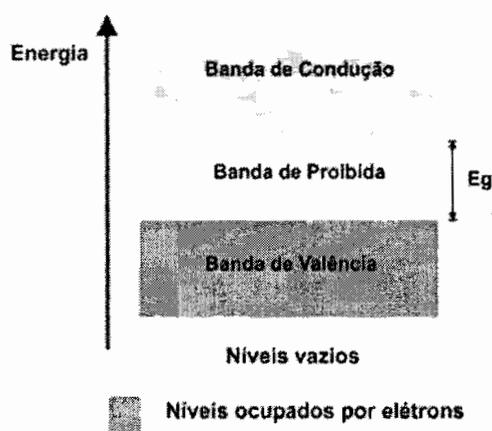


Figura 1: Estrutura de bandas de energia de um cristal

A presença de impurezas na estrutura cristalina, bem como a ausência de alguns átomos na estrutura do sólido ou seu posicionamento fora da sua posição original, constituem defeitos do cristal que acarretam a geração de níveis de energia localizados na banda proibida chamados de armadilhas (Figura 2). Alguns defeitos têm a possibilidade de capturar elétrons (carga negativa) e outros lacunas (carga positiva).

Quando o material cristalino é exposto à radiação ionizante, recebe energia, fazendo com que os elétrons sejam transferidos da banda de valência para banda de condução. Ao “saltarem” para a banda de condução, os elétrons deixam lacunas na banda de valência, que recebem o nome de buracos. Assim, são criados pela radiação ionizante pares elétrons-buracos, conforme ilustra a figura 2a. Uma vez na banda de condução, os elétrons ficam livres para caminhar pela estrutura do sólido, o que possibilita a captura desses elétrons por armadilhas. Já os buracos migram pela banda de valência podendo ser capturados por níveis localizados de energia que recebem o nome de armadilhas de buracos. Caso o cristal não seja estimulado os elétrons armadilhados permaneceram no estado metaestável por tempos que variam de minutos a milhões de anos, conforme mostra a figura 2b.

No processo de estimulação, que pode ser por aquecimento (TL) ou por fótons (LOE), os elétrons armadilhados adquirem energia suficiente para serem levados novamente à banda de condução, podendo vir a se recombinar no chamado centro de recombinação (armadilha de buraco). Esta recombinação é acompanhada pela emissão de luz, correspondendo ao processo de luminescência [4], conforme mostra a Figura 3.

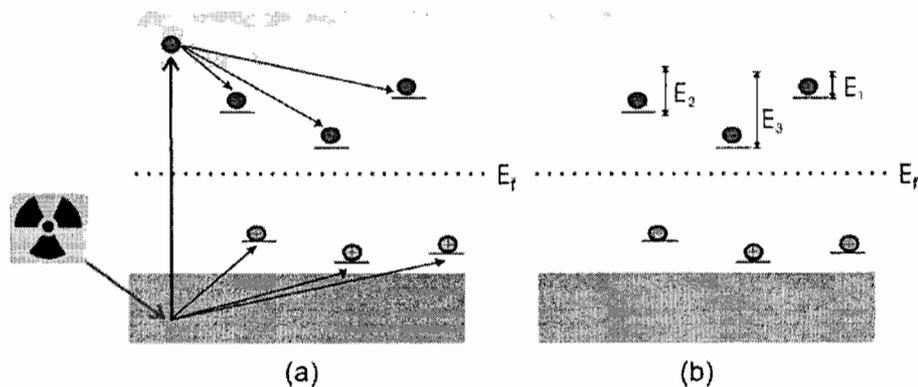


Figura 2: Representação do efeito da radiação ionizante sobre um cristal. a) criação de pares elétrons-buracos; b) estado metaestável de energia.

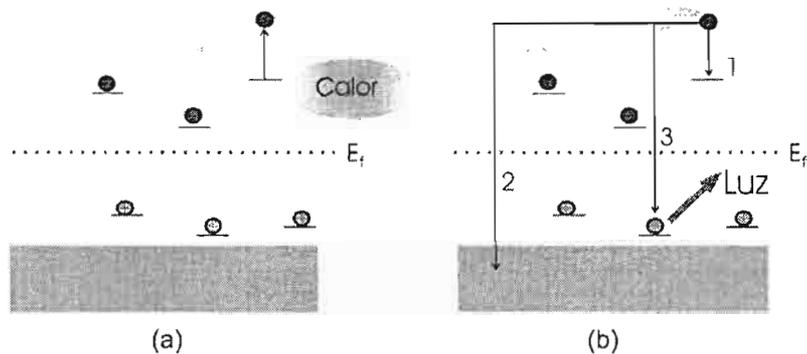


Figura 3: Representação do fenômeno de emissão TL (a) elétrons liberados de suas armadilhas por aquecimento; (b) possíveis recombinações dos elétrons desarmadilhados: “1” podem ser novamente aprisionados; “2” podem voltar à banda de valência ou “3” podem se recombinar com os buracos dando origem à termoluminescência.

A datação de cerâmicos e sedimentos pela técnica de luminescência é possível porque os cristais que formam estes objetos, na maioria das vezes quartzo e feldspato, estão expostos à radiação ambiental, a qual acarreta uma dose acumulada desde a idade zero. No caso das cerâmicas, a idade zero é de fato o momento de sua fabricação, em que são queimadas a temperaturas de aproximadamente 700° C (eliminando qualquer radiação). A dose acumulada (D_{ac}) será proporcional ao tempo que a amostra ficou soterrada. A datação da peça em estudo é, determinada a partir da quantidade total de radiação acumulada nos cristais e conhecendo-se a radiação natural por ano, através da relação.

$$I = \frac{D_{ac}}{T_{D-Anual}} \quad (1)$$

Onde: D_{ac} é a dose acumulada pela amostra; e $T_{D-Anual}$ é a taxa de dose anual do local onde a amostra ficou soterrada. A taxa de dose anual depende da contribuição das radiações gama ($T_{D\gamma}$) beta ($T_{D\beta}$), alfa ($T_{D\alpha}$) e radiação cósmica (T_{Dc}). A equação 1, portanto é dada pela relação:

$$I = \frac{D_{ac} (Gy)}{T_{D\gamma} + T_{D\beta} + T_{D\alpha} + T_{Dc} (Gy / ano)} = \frac{D_{ac}}{T_{D-Anual}} \quad (2)$$

A taxa de dose anual ($T_{D-Anual}$) pode ser determinada através do uso de dosímetros termoluminescentes, por ex. TLD-100, por espectrometria *in situ*, ou pela determinação das concentrações dos radionuclídeos responsáveis pela radiação ambiental ao longo dos anos, A contribuição da radiação cósmica pode ser estimada por meio da latitude e altitude do local onde a amostra foi encontrada, uma vez que esta contribuição é tabelada em função da altitude, latitude e profundidade.

A estimativa da dose acumulada natural (D_{ac}) pode ser efetuada por dois métodos: a) de doses aditivas (DA) e b) de doses regenerativas (DR) [5]. Para tanto, inicialmente é necessário que a amostra seja limpa, através de um tratamento químico, de modo a separar o quartzo ou o feldspato que apresentam resposta termoluminescente.

No método DA são preparadas várias alíquotas (normalmente de 4 a 6) a partir da amostra a ser datada. Em uma destas alíquotas é realizada a leitura da intensidade luminescente natural. As demais alíquotas são utilizadas para a obtenção da curva de calibração, que irá fornecer a relação: luminescência emitida e dose de radiação fornecida (Figura 4A). Para tanto, são adicionadas à dose acumulada natural doses de radiação conhecidas, assumindo, assim, que a sensibilidade da amostra durante as irradiações laboratoriais é a mesma quando exposta à radiação ambiental [5]. Extrapolando a curva de calibração de modo que atinja o eixo horizontal, pode-se inferir o valor da D_{ac} .

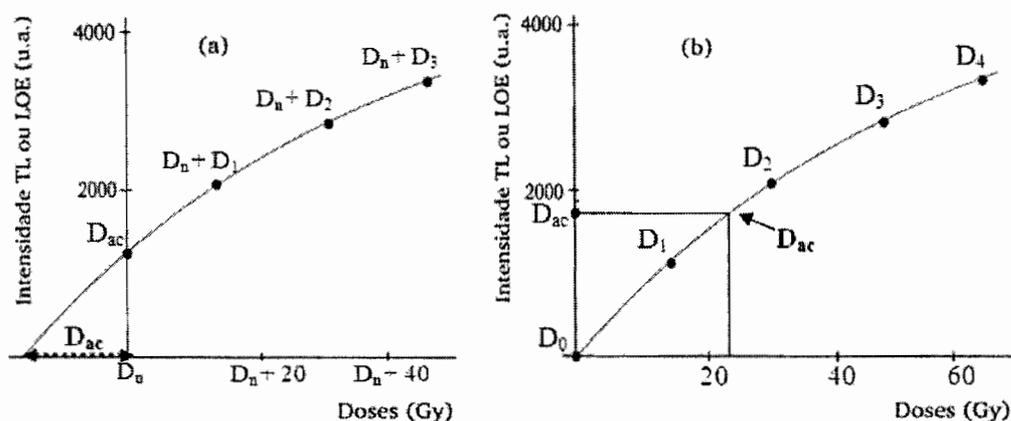


Figura 4: Esquema das curvas de calibração obtidas através dos métodos tradicionais de datação: (A) método de doses Aditivas - DA, (B) método de doses Regenerativas - DR.

No método DR, inicialmente é realizada a leitura da intensidade luminescente natural de uma alíquota da amostra em estudo. Em seguida, o restante da amostra tem sua intensidade luminescente zerada (apagada) que a depender da natureza da amostra pode ser realizada via tratamento térmico (no caso dos cerâmicos) ou tratamento óptico (no caso de sedimentos). É efetuada uma leitura desta amostra de modo a garantir que a intensidade luminescente em decorrência da radiação natural foi zerada. Esta amostra zerada será dividida em alíquotas (em torno de 4 a 6), as quais são irradiadas com diferentes valores de doses conhecidas a fim de se obter a curva de calibração (Figura 3B). Após obtida a curva de calibração, procura-se estimar o valor da D_{ac} a partir da interpolação na curva de calibração do valor da leitura correspondente à intensidade luminescente natural [5].

Embora os dois métodos sejam utilizados na área de datação, diversos fatores podem interferir no resultado obtido, dependendo do método a ser utilizado. É objetivo deste trabalho avaliar ambos os métodos, visando a implantação da técnica de datação por termoluminescência na região nordeste do Brasil.

Materiais e Métodos

Para avaliar a exatidão e a precisão dos resultados de datação a serem obtidos pelos métodos de doses aditivas (DA) e de doses regenerativas (DR), procurou-se simular uma amostra arqueológica com uma dada dose natural acumulada. Para tanto, foi utilizada uma amostra de sedimentos de dunas fixas do Rio Grande do Norte, a qual

foi tratada com água destilada, peroxi de hidrogênio, ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCL), e acetona de modo a separar o quartzo nela presente. Em seguida, a amostra foi peneirada e foram selecionados grãos entre 0.088 e 0.180 mm para este estudo. O apagamento do sinal luminescente presente na amostra devido à radiação natural foi efetuado com tratamentos térmicos de 500°C por 1 hora. Para tanto, utilizou-se um forno elétrico da marca *Linn High Therm*, modelo 700P.

Em seguida, foi retirada uma amostra com cerca de 5g, a qual foi irradiada com a dose de 40Gy no irradiador tipo Gamma Cell, marca Nordion, presente no laboratório GAMALAB do DEN/UFPE. Esta irradiação visava simular uma dose acumulada natural (D_{ac}), a que, representará o dose recebida pelo material arqueológico quando encontrasse soterrado. Esta amostra irradiada foi dividida em duas alíquotas (*A* e *B*) as quais foram analisadas, respectivamente, pelos métodos de doses aditivas (DA) e de doses regenerativas (DR). A seguir serão detalhados os procedimentos adotados em cada um destes métodos.

Método de doses aditivas

Para a determinação da dose acumulada usando o método de DA a amostra da alíquota *A* foi subdividida em seis alíquotas com 50mg cada uma. Uma alíquota foi utilizada para a leitura TL referente ao valor da intensidade da curva TL da amostra natural e as outras cinco foram irradiadas separadamente com doses de 15Gy, 30Gy, 45Gy, 60Gy e 80Gy, conforme mostra o esquema da Figura 5, a fim de se obter as curvas TL de cada amostra e posteriormente a curva de calibração. Todas as irradiações foram efetuadas no irradiador modelo Gammacell 220, com fonte de ^{60}Co . Para as leituras do sinal termoluminescente (TL), foi utilizada a leitora Harshaw modelo 3500. De cada alíquota irradiada utilizou-se uma fração de aproximadamente 11mg que foi colocada na bandeja da leitora e aquecida com uma taxa constante de 5°C/s, até a temperatura de 500°C. As leituras TL foram realizadas 12 horas após as irradiações, a fim de eliminar a influência de picos instáveis abaixo de 200°C. Este procedimento foi repetido três vezes, de modo a obter o valor médio da leitura TL correspondente a cada dose de radiação e seu desvio. Vale ressaltar, que todo o processo realizado, desde a coleta até as leituras das doses laboratoriais, foi realizado em ambiente escuro, utilizando apenas lâmpadas vermelhas para iluminação, uma vez que a exposição à luz também estimula a emissão da luminescência. Uma vez terminada as leituras TL, as curvas de calibração foram construídas com a partir das intensidades dos picos TL do

quartzo de 325°C e 375°C, e os valores das áreas na região do pico de 375°C (356°C a 395°C). Foi utilizada a função matemática exponencial assintótica a qual teve um melhor ajuste da curva aos pontos. Uma vez obtida a curva de calibração, estimou-se o valor da dose acumulada através da extrapolação da curva de calibração. O valor de dose encontrado foi comparado com o valor nominal de 40Gy que foi dado na amostra para simular uma irradiação natural.

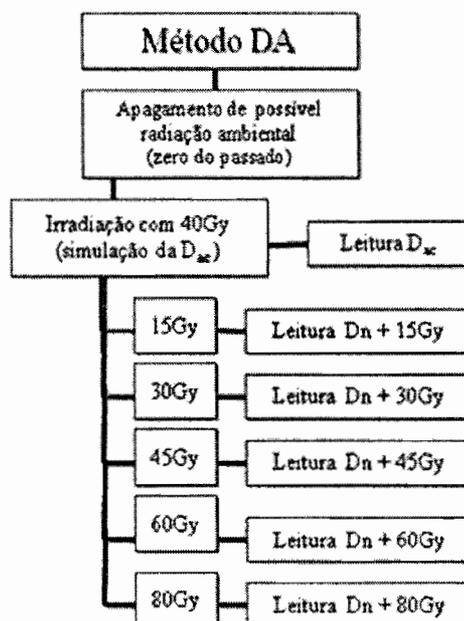


Figura 5: Seqüências de procedimentos utilizados no método de datação por doses aditivas (DA)

Método de doses regenerativas

Para a determinação da dose acumulada na amostra *B* utilizando o método de doses regenerativas, foi separada uma alíquota para a leitura TL correspondente à dose acumulada e o restante da amostra foi submetido a tratamento térmico de 500°C durante uma hora, a fim de efetuar o apagamento do sinal TL, conforme mostra o esquema da Figura 6.

Em seguida foram retiradas 5 alíquotas de 50mg que foram irradiadas separadamente com doses de 15Gy, 30Gy, 45Gy, 60Gy e 80Gy. As leituras do sinal TL foram efetuadas da mesma forma descrita anteriormente para o método de datação por

doses aditivas. A diferença entre estes métodos é que no método DA, a dose recebida pela amostra sobrepõe-se à dose acumulada pela radiação ambiental e no método DR, a amostra foi previamente apagada de modo que a leitura TL corresponde apenas à dose de irradiação realizada no laboratório para a determinação da curva de calibração. O valor da dose acumulada é obtido interpolando o valor da intensidade TL da curva natural através da curva de calibração construída. Este valor também será comparado com o valor nominal de 40 Gy.

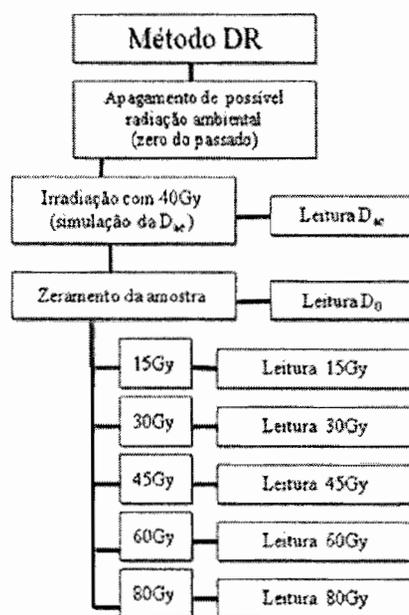


Figura 6: Sequências de procedimentos utilizados no método de datação por doses regenerativa (DR)

Resultados e Discussão

A Figura 7 apresenta a variação da resposta TL das amostras de sedimentos utilizadas neste estudo em função da temperatura de aquecimento da bandeja. A curva TL apresentada é uma curva típica de quartzo.

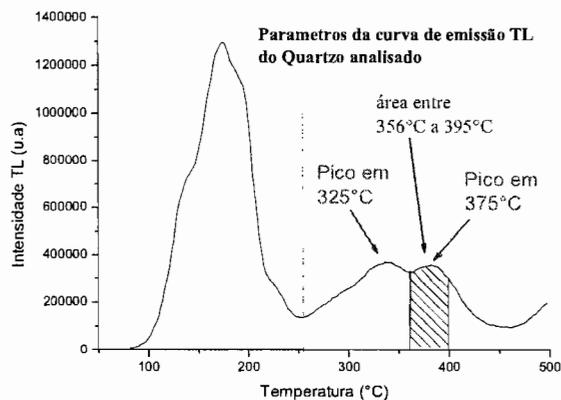
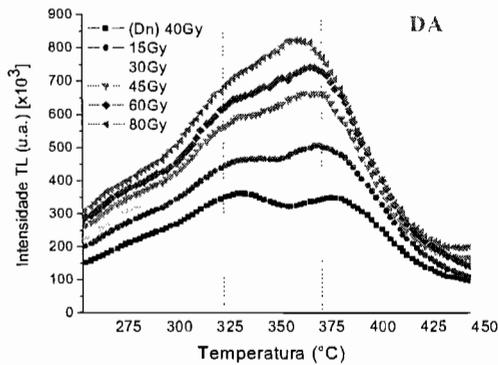


Figura 7: Curva de emissão TL do quartzo utilizado neste Trabalho.

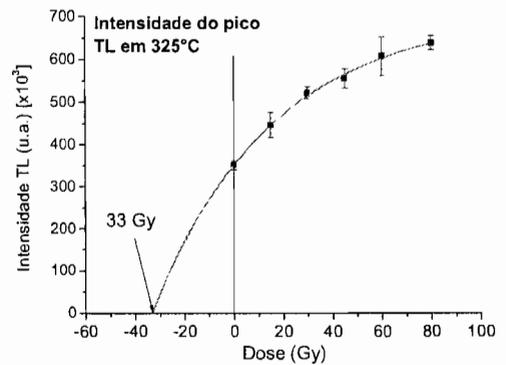
Observa-se pelos dados a ocorrência de vários picos TL abaixo da temperatura de 250°C, e outros dois na região de 325°C e de 375°C. Os picos abaixo de 250°C são considerados instáveis para datação porque eles decaem com o tempo, pelo qual não são utilizados nos estudos de datação. Para a construção das curvas de calibração tanto para o método DA e DR serão utilizados as intensidades máximas dos picos TL em 325°C e 375°C, assim como a área em torno a o pico de 375°C.

Método de Doses Aditivas

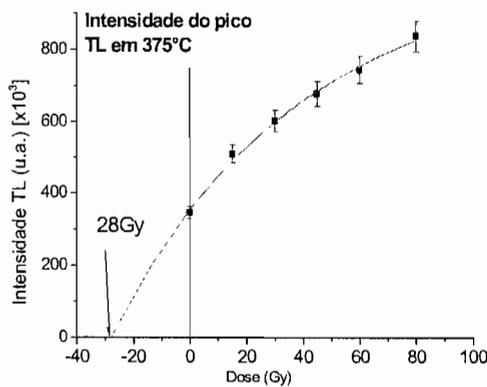
Na figura 8 São apresentadas as curvas de emissão TL para a amostra irradiada com 40Gy, simulando dose natural (linha preta), e irradiada com diversos valores de doses adicionais que variaram de 15 a 80Gy. Para a determinação da D_{ac} foram construídas as curvas de calibração TL, correspondentes à intensidade máxima dos picos nas seguintes temperaturas: 325°C (figura 8b), 375°C (figura 8c), e área integrada entre 356°C e 395°C (figura 8d).



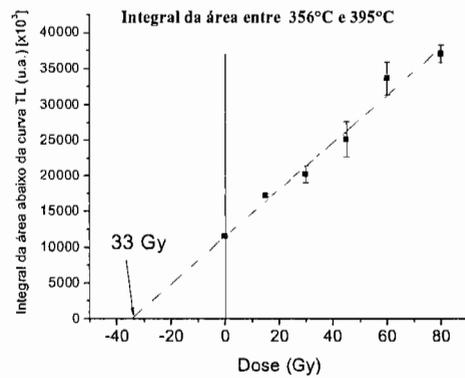
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8: a) Curvas de emissão TL obtidas através dos métodos de doses aditivas e sua respectiva curva de calibração construída a partir da intensidade do pico TL, (a) em 325°C, (b) em 375°C e (c) área em torno ao pico TL em 375°C

A partir da extrapolação das curvas foi possível obter os valores de D_{ac} que são apresentados na Tabela 1 junto com os coeficientes percentuais de variação (S). Comparando-se o valor de D_{ac} estimado a partir do gráfico com o valor de 40Gy, pode-se observar os valores de D_{ac} obtidos com a obtidos para todos os parâmetros, da curva TL, avaliados mostram um valor inferior do valor esperado de 40Gy, o qual pode apontar a um erro sistemático. A análise dos desvios padrões mostra que estes variam entre 5% e 17%, indicando que se poderia aumentar o número de amostras irradiadas com a mesma dose, de modo a reduzir a incerteza.

Tabela 1: Valores determinados para a dose acumulada (D_{ac}) através dos métodos de doses aditivas (DA), para a amostra A. A função de ajuste utilizada foi a exponencial assíntota de primeira ordem: $y=a-b.e^x$.

Parâmetro da Curva TL	D_{ac} (Gy) \pm S Determinada pelo método de DA	D_{ac} (Gy) Simulada em laboratório
Intensidade TL em 325°C	33 (11%)	40
Intensidade TL em 375°C	28 (05%)	40
Integral da área entre 356°C e 395°C	33 (17%)	40

Os resultados obtidos neste Trabalho tornam-se bastante interessantes quando os comparamos com os de outros estudos, como os desenvolvidos com quartzo do deserto de Kalahari (sul da África), que apontam o pico de 375°C como o preferível para a determinação da D_{ac} [6]. Isto nos mostra que o quartzo encontrado nas dunas costeiras do Rio Grande do Norte (Brasil) utilizado neste Trabalho segue o mesmo padrão do quartzo do deserto de Kalahari.

A modelagem matemática utilizada na construção das curvas de calibração foi a função assíntota de primeira ordem, por ter fornecido ajustes da ordem de 0,98 para todas as curvas de calibração montadas segundo o método DA e DR, mostrando que a curva possui uma forte correlação com esta função.

Método de Doses Regenerativo

Na figura 9 observamos as curvas de emissão TL obtidas através do método DR. A partir destas curvas de emissão TL, foi possível construir curvas de calibração para a determinação da D_{ac} , através dos seguintes parâmetros: intensidade do pico em 325°C (figura 8b), intensidade do pico em 375°C (figura 8c), e integral da área entre 356°C e 395°C (figura 8d).

Neste método a determinação da D_{ac} é realizada através da interpolação da reta da intensidade luminescente da D_{ac} natural utilizando a curva de calibração, montada com valores de doses conhecidas, irradiadas em laboratório, em Gy. Este procedimento é utilizado para cada parâmetro da curva TL utilizado.

Na tabela 2, são apresentados os valores de D_{ac} obtidos através do método de DR e estes são comparados novamente com o valor nominal de 40 Gy, os valores dos desvios que acompanham ao valor de dose acumulada foi calculado a partir dos valores

máximos e mínimos interpolados para cada curva de calibração, linhas pontilhadas, mostrados na figura 9b, 9c, e 9d.

Ao comparar os valores de D_{ac} com o valor de 40 Gy podemos afirmar que este método nos leva a valores próximos do valor real de 40 Gy, porém ainda se observa que todos os valores são inferiores ao valor real de 40Gy, o que implica um possível erro sistemático. Ao comparar entre os parâmetros da curva TL que podemos utilizar observamos que a área em torno ao pico de 375°C é o parâmetro que nos proporciona valores mais exatos (37,2) e mais precisos (3%) de D_{ac} .

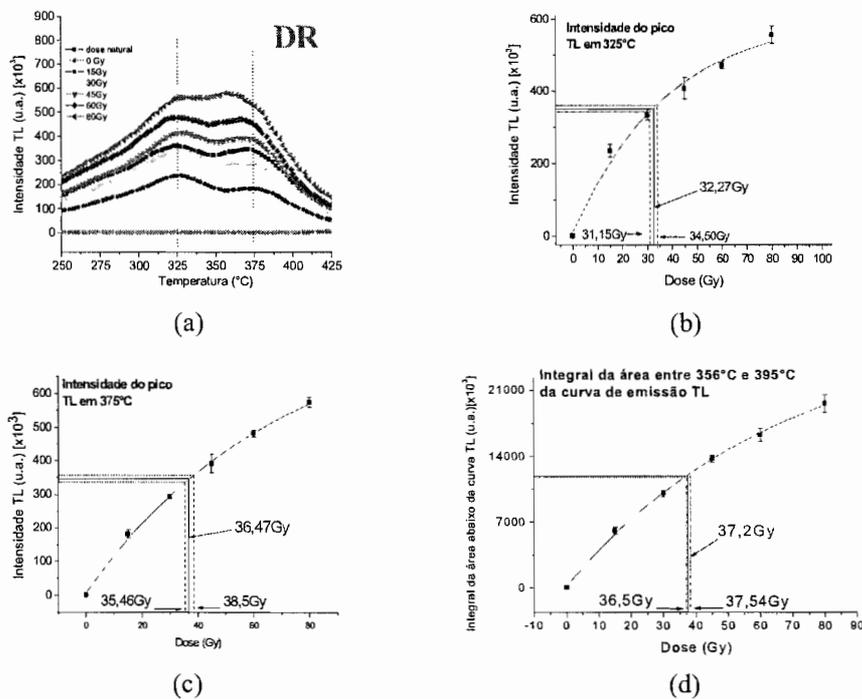


Figura 9: Curvas de emissão TL obtidas através dos métodos de doses aditivas e sua respectiva curvas de calibração construída a partir da intensidade do pico TL, (a) em 325°C, (b) em 375°C e (c) área em torno ao pico TL em 375°C

Tabela 2: Valores determinados de doses acumuladas (Dac) através dos métodos de doses regenerativas (DR), para a amostra B.

Parâmetro da Curva TL	D _{ac} (Gy) Determinada pelo método de DA	D _{ac} (Gy) Simulada em laboratório
Intensidade TL em 325°C	32,3 (10%)	40
Intensidade TL em 375°C	36,5 (08%)	40
Integral da área entre 356°C e 395°C	37,2 (03%)	40

Ao avaliarmos ambos os métodos de DA e DR através da intercomparação dos valores de doses acumuladas, podemos observar que, ambos os métodos apresentam erros sistemáticos, porém, o método que nos proporciona valores mais exatos é o método de dose regenerativa, e é a área em torno ao pico TL em 375°C que proporciona os valores mais próximos do valor de 40 Gy e mais precisos.

Conclusões

As curvas de calibração possuem uma forte correlação com a função exponencial assíntota de primeira ordem, porém, quando trabalharmos com a área em torno ao pico de 375°C, a curva de calibração quase obedece uma função linear isto para ambos os métodos DA e DR. O método DR apresentou melhores resultados em relação ao método DA, para todos os parâmetros da curva TL avaliados. Considerando o método de DR, os valores da D_{ac} determinados a partir da área da curva TL entre 356°C e 395°C (região em torno do pico de 375°C) apresentou os melhores resultados se comparados com os valores obtidos através das intensidades dos picos TL em 325°C e 375°C. Considerando os resultados obtidos, a datação de vestígios arqueológicos queimados, dentro do laboratório de datação no departamento de energia nuclear da UFPE, usando termoluminescência, será realizada utilizando o método de dose regenerativa e a área em torno ao pico em 375°C.

Henry Lavalle Sullasi
Anne Marie Pessis
Programa de Pós-Graduação em Arqueologia – UFPE

Renata Libonati Azevedo
Helen Jamil Khoury
Departamento de Energia Nuclear – UFPE

Bibliografia

- [1] DANIELS, F. - BOYD, C. A. - SAUNDERS, D. F. *TL as research tool*. Science Magazine, n.117, p.343, 1953.
- [2] HUNTLE, D. J. *A note on the temperature dependence of anomalous fading*. Ancient TL, n.3, p.20-21, 1985.
- [3] ARENAS, J. S. A. *Datação de sedimentos da Ilha de Cananéia, SP, e da duna de Pilão Arcado, Bahia, pelo método de termoluminescência*, Dissertação de Mestrado, USP, 1994.
- [4] MACKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, 1985. 376p, ISBN 0521-36811-1.
- [5] WINTLE, A. G. *Luminescence dating: laboratory procedures and protocols*. Radiation Measurements, v. 27. n.5/6, p.769-817, 1997.
- [6] HORNYAK W. F., REUVEN CHEN, ALAN FRANKLIN, 1992, *Thermoluminescence characteristics of the 375°C electron trap in quartz*, Phys. Rev. Vol 46, 13, p8036-8049.