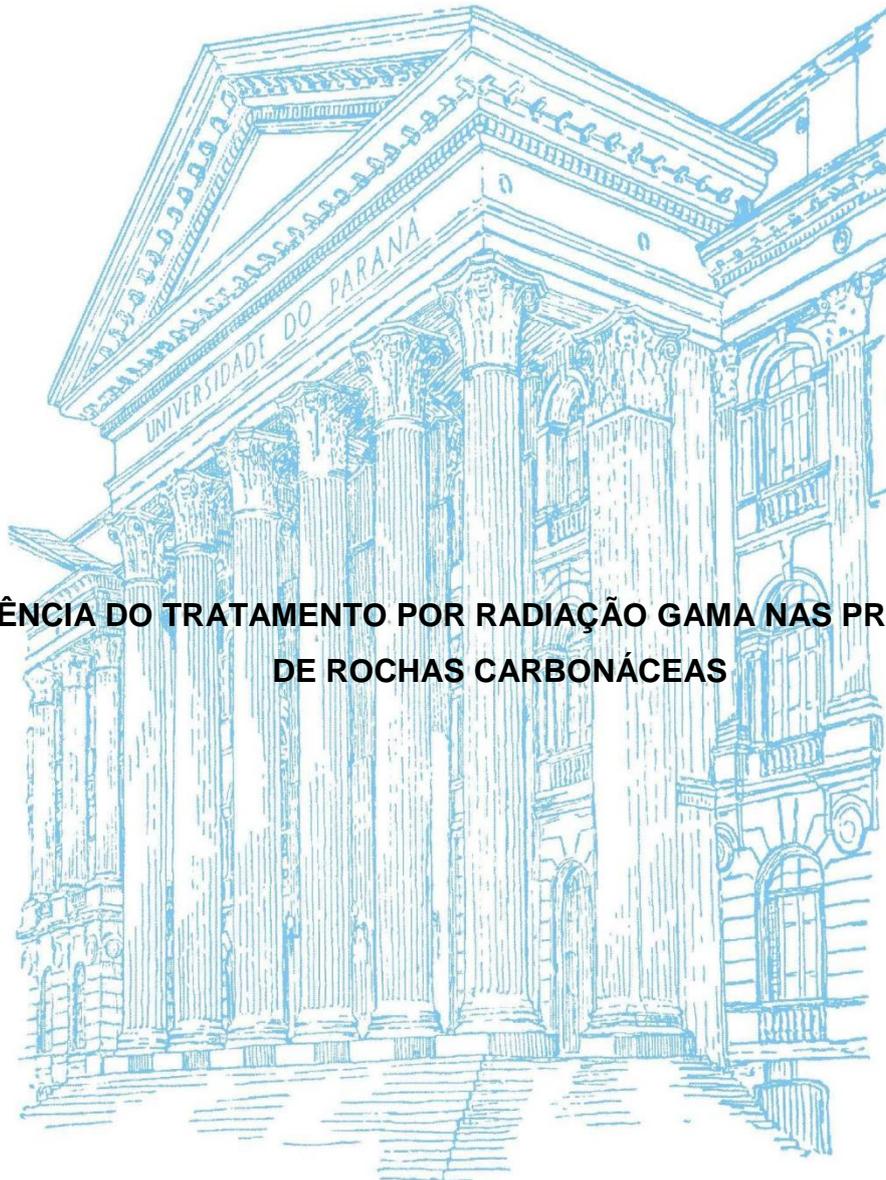


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HÉLIO JOSÉ LUCAS JUNIOR



**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES  
DE ROCHAS CARBONÁCEAS**

CURITIBA

2018

HÉLIO JOSÉ LUCAS JUNIOR

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES  
DE ROCHAS CARBONÁCEAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte

CURITIBA

2018



ATA DA APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 06 dias do mês de dezembro de 2018, as 14 horas, na sala PE04, do Bloco II, Centro Politécnico, na Universidade Federal do Paraná, compareceu o acadêmico **Hélio José Lucas Junior**, aluno do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao seu **Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)**, intitulado "**Influência do Tratamento por Radiação Gama nas Propriedades de Rochas Carbonáceas.**", orientado pelo Professor Dr. Celso de Araujo Duarte, perante a banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, como Presidente da Banca, o Prof. Dr. Ismael André Heisler, como 1º Membro da Banca e o Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano, como 2º Membro da Banca. Após assistirem a exposição do acadêmico acima nomeado e arguirem-no sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi 98 (noventa e oito + + + + +), de acordo com o **Relatório de Avaliação de TCC**, que acompanha esta Ata, estando o acadêmico aprovado na disciplina TCC2, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada ao acadêmico. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram a presente Ata.

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte  
Presidente da Banca

Prof. Dr. Ismael André Heisler  
1º Membro da Banca

Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano  
2º Membro da Banca

Hélio José Lucas Junior  
Orientando

Dedico esse trabalho de pesquisa aos meus pais por terem dado o seu melhor quando se tratava de educação e por estarem sempre ao meu lado quando eu mais precisei. Dedico também ao meu falecido avô que não pôde presenciar seu único neto tornar-se físico.

## AGRADECIMENTO

Primeiramente à minha família pelo incentivo a sempre buscar meus objetivos independentemente dos desafios a serem superados. Por toda ajuda dada a mim no decorrer desse caminho.

Aos meus amigos Rafael, Renan e Roni que me motivaram e que discutiam comigo sobre a importância da ciência para o desenvolvimento do país.

Em especial a minha namorada Nathalia por toda ajuda durante todas as etapas do desenvolvimento desse trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pela disponibilização do equipamento de Espalhamento Raman e ao Prof. Dr. Evaldo Ribeiro pela operação do mesmo.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR pelo corte da rocha a ser utilizada.

As professoras Dra. Eleonora Maria Gouvea Vasconcellos e Dra. Anelize Bahniuk Rumbelsperger do Departamento de Geologia da UFPR por disponibilizar as rochas analisadas nesse trabalho.

Por fim agradeço ao Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte pela excelente orientação que me foi dada e também pelo seu comprometimento e dedicação ao longo de todo o desenvolvimento da pesquisa.

***“Nunca deixe ninguém te dizer que você não pode fazer algo. Se você tem um sonho, precisa protegê-lo. As pessoas não conseguem vencer e vão dizer que você também não vai vencer. Se quiser alguma coisa, corra atrás. Ponto.”***

***A Procura da Felicidade***

## RESUMO

Os meteoritos classificados como condritos carbonáceos são uma classe em particular de meteoros que possuem em sua composição, além de silicatos e ligas metálicas, estruturas de carbono, também encontradas em minerais com origem terrestre. As rochas do tipo calcita e dolomita apresentam em sua composição o grupo  $\text{CO}_3$  ligado a outros elementos como cálcio e magnésio, as quais foram o foco do estudo deste trabalho. Ao longo da pesquisa utilizaremos técnicas de caracterização óptica como transmitância, refletância e fotoluminescência e para a caracterização estrutural, espectroscopia Raman, para descrever possíveis alterações realizadas pelo tratamento com radiação gama em minerais carbonáceos (calcita e dolomita) a fim de entender como a radiação pode afetar corpos celestes, com estrutura similar, do sistema solar.

Palavras-chave: Meteoritos, transmitância, refletância, fotoluminescência, espalhamento Raman, calcita, dolomita, tratamento por radiação.

## ABSTRACT

Meteorites classified as carbonaceous chondrites are a particular class of meteors that have in their composition, in addition to silicates and metal alloys, carbon structures, these structures are also found in minerals with terrestrial origin. The calcite and dolomite rocks present in their composition the group  $\text{CO}_3$  linked to other elements such as calcium and magnesium, which were the focus of the study of this work. During the course of the research, we will use optical characterization techniques such as transmittance, reflectance and photoluminescence and structural characterization technique by Raman spectroscopy, to describe possible gamma radiation changes in carbonaceous minerals (calcite and dolomite). This may allow understanding of the effect of the spatial radiation in similar structure celestial bodies of the solar system.

Keywords: Meteorites, transmittance, reflectance, photoluminescence, Raman scattering, calcite, dolomite, radiation treatment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS METEORITOS QUANTO À COMPOSIÇÃO E À TEXTURA.....	14
FIGURA 2 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO E SUA DIVISÃO DE RADIAÇÃO POR FAIXA DE COMPRIMENTO DE ONDA E FREQUÊNCIA.....	16
FIGURA 3 – INTERAÇÃO DE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA NA MUDANÇA DE MEIO MATERIAL ONDE É REPRESENTADA A LUZ INCIDENTE, REFLETIDA, TRANSMITIDA E ABSORVIDA.....	16
FIGURA 4 – ROCHA DO TIPO CALCITA, REGIÃO CLARA, EM SUBSTRATO DE GRANITO, REGIÃO ESCURA, ANTES DO PREPARO PARA UTILIZAÇÃO.....	20
FIGURA 5 – ROCHA DO TIPO DOLOMITA, REGIÕES CLARAS, COM INCLUSÕES DE BASALTO, REGIÕES ESCURAS, ANTES DO PREPARO PARA UTILIZAÇÃO..	21
FIGURA 6 – FRAGMENTO DE CALCITA APÓS PREPARO E PRONTA PARA SER ANALISADA.....	22
FIGURA 7 – FRAGMENTO DE DOLOMITA (REGIÃO CLARA) COM INCLUSÕES DE BASALTO (REGIÕES ESCURAS) APÓS PREPARO E PRONTA PARA SER ANALISADA.....	22
FIGURA 8 – FIGURA AUXILIAR PARA O CÁLCULO DA ATIVIDADE TOTAL INCIDENTE NA FACE DA AMOSTRA POSICIONADA A UMA DISTÂNCIA $r$ DA FONTE RADIOATIVA $^{192}\text{Ir}$ EM RELAÇÃO A ÁREA TOTAL $A$ EM TORNO DA FONTE.....	24
FIGURA 9 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE Si. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 0,46 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.....	27
FIGURA 10 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE InAs. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 2,4 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.....	28

FIGURA 11 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE Si. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 0,36 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.....	29
FIGURA 12 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE InAs. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 1,3 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.....	30
FIGURA 13 – ESPECTRO DE FOTOMUNINESCÊNCIA DA CALCITA, CURVA EM PRETO REFERENTE A ROCHA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E EM VERMELHO APÓS O TRATAMENTO. OS ANTEPAROS CINZAS ENCOBREM REGIÕES DAS LINHAS ESPECTRAIS EMITIDAS PELO LASER.....	31
FIGURA 14 – ESPECTROS OBTIDOS PARA A CALCITA COM ESPALHAMENTO RAMAN, CURVA EM PRETO PARA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E CURVA EM VERMELHO PARA APÓS O TRATAMENTO, PICOS CARACTERISTICOS SINALIZADOS NUMERICAMENTE.....	32
FIGURA 15 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA DOLOMITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE Si. CURVA DE PÓS TRATAMENTO AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 0,22 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.....	34
FIGURA 16 – ESPECTRO DE REFLEXÃO DA DOLOMITA ANALIZADO POR MEIO DE DETECTOR DE InAs, CURVA EM PRETO REFERENTE A ROCHA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E EM VERMELHO APÓS O TRATAMENTO. CURVA EM VERMELHO AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 1,8 PARA MELHOR APRESENTAÇÃO COMPARATIVA.....	35
FIGURA 17 – ESPECTRO DE FOTOMUNINESCÊNCIA DA DOLOMITA, CURVA EM PRETO REFERENTE A ROCHA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA COM ESCALA A ESQUERDA E EM VERMELHO APÓS O TRATAMENTO COM ESCALA A DIREITA. OS ANTEPAROS CINZA ESTÃO ENCOBRINDO OS PONTOS ONDE O DETECTOR REGISTRA AS LINHAS ESPECTRAIS EMITIDAS PELO LASER.....	36
FIGURA 18 - ESPECTROS OBTIDOS PARA A DOLOMITA COM ESPALHAMENTO RAMAN, CURVA EM PRETO PARA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO	

GAMA E CURVA EM VERMELHO PARA APÓS O TRATAMENTO, PICOS CARACTERISTICOS SINALIZADOS NUMERICAMENTE.....	37
--	----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – POSIÇÃO DOS PICOS, EM  $\text{cm}^{-1}$  E INTENSIDADE RALATIVA EM RELAÇÃO AO PICO NÚMERO 2, PARA A CALCITA, ANTES E APÓS O TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA.....33

TABELA 2 – POSIÇÃO DOS PICOS, EM  $\text{cm}^{-1}$  E INTENSIDADE RALATIVA DOS PICOS PARAMETRIZADA EM RELAÇÃO AO PICO NÚMERO 2, PARA A DOLOMITA, ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA.....38

## SUMÁRIO

1. Objetivos .....	13
2. Introdução .....	13
3. Técnicas de caracterização.....	15
3.1. Óptica.....	15
3.2. Estrutural.....	18
4. Materiais e métodos.....	20
4.1. Rochas analisadas.....	20
4.2. Metodologia.....	22
4.3. Refletância e Transmitância.....	24
4.4. Fotoluminescência .....	25
4.5. Espalhamento Raman.....	26
5. Resultados e análises .....	27
5.1. Calcita – $\text{CaCO}_3$ .....	27
5.2. Dolomita – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .....	34
5.3. Considerações .....	40
Conclusão .....	41
Bibliografia.....	43

## 1. Objetivos

Ao desenvolvermos este estudo tivemos por objetivo primordial analisar, através do uso de técnicas de análise ópticas e estruturais, rochas carbonáceas, em particular calcita e dolomita, descrevendo os resultados obtidos e as alterações encontradas após serem expostas à radiação gama (raios- $\gamma$ ). A escolha desse tipo de rocha se deu com base em uma tentativa de analisar o efeito (aproximado) da influência da radiação espacial no sistema solar, oriunda de erupções e ventos solares, incidente em corpos celestes que orbitam o Sol ou outras estrelas próximas.

## 2. Introdução

A Mineralogia é o ramo das Ciências Geológicas que se dedica a estudar as propriedades físicas e químicas dos minerais abrangendo as estruturas moleculares e cristalinas. Quanto a definição de minerais, nos remetemos ao estudo de Nickel (1995, p. 689) onde vemos que “em termos gerais, um mineral é um elemento ou composto químico que é normalmente cristalino e que foi formado como resultado de processos geológicos.” Podemos ressaltar que quanto a sua origem é predominantemente taxonômica baseada em nomenclatura e classificação.

Atualmente a mineralogia abrange mais de 4000 espécies distintas, apenas 10% delas são abundantes na crosta e muitas possuem composições incomuns que podem ser proporcionadas pela presença de material orgânico no ambiente de formação ou até mesmo influenciadas por acontecimentos imprevisíveis como naufrágios entre outros (BRANCO e CHAVES, 2006).

O estudo da Mineralogia também abarca, obviamente, os corpos de origem extraterrestre, chamados meteoritos. Os meteoritos são considerados, desde meados do século XIX, como rochas de origem extraterrestre. Sua classificação é baseada na sua composição mineral, textura e química: ferrosos, ferro-rochosos e rochosos, como apresentado na figura 1. Para os fins deste trabalho, destacamos os meteoritos classificados como rochosos e as suas subdivisões em condritos e acondritos, diferenciação esta que se dá pelo processo térmico ao qual a rocha foi submetida. Analisando apenas a categoria de condritos podemos dividi-la em cinco classes: carbonáceos, ordinários, enstatita, R e K (BASTOS, 2012).

Existem ainda diversas classificações para a categoria dos condritos carbonáceos com base em sua textura proposta por Van Schmus e Wood (1967) como apresentado por Bastos (2012), porém tais classificações se dão com base em metamorfismo térmico e não serão abrangidas neste trabalho.

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS METEORITOS QUANTO À COMPOSIÇÃO E À TEXTURA.



FONTE: BASTOS (2012, PAG. 4).

A escolha de condritos carbonáceos se deu por apresentarem em sua constituição o elemento carbono, em torno de 3% de toda sua massa, em forma de grafite, carbonatos e compostos orgânicos, inclusive aminoácidos. As estruturas carbônicas podem sofrer uma maior mudança a níveis energéticos e moleculares com a exposição à radiação, assim podemos observar que neste tipo de rocha encontra-se elementos com maior possibilidade de alteração, tanto óptica quanto estrutural, do que nos meteoritos compostos basicamente por silicatos ou ligas de ferro-níquel.

### 3. Técnicas de caracterização

#### 3.1. Óptica

Na parte prática deste trabalho empregamos as técnicas ópticas de transmissão/absorção e de fotoluminescência como importantes ferramentas de caracterização das amostras. Em razão disso, é fundamental a apresentação de um substrato teórico mínimo acerca da natureza da luz e de sua interação com a matéria, antes da apresentação dos resultados experimentais.

O entendimento humano sobre a luz e sua natureza teve pouco desenvolvimento até o século XVII onde foram desenvolvidos novos instrumentos ópticos como o telescópio e o microscópio. Ao final do século XVII a óptica geométrica já havia sido compreendida, porém a natureza da luz ainda era considerada um mistério (RIBEIRO, COELHO, *et al.*, 2016)

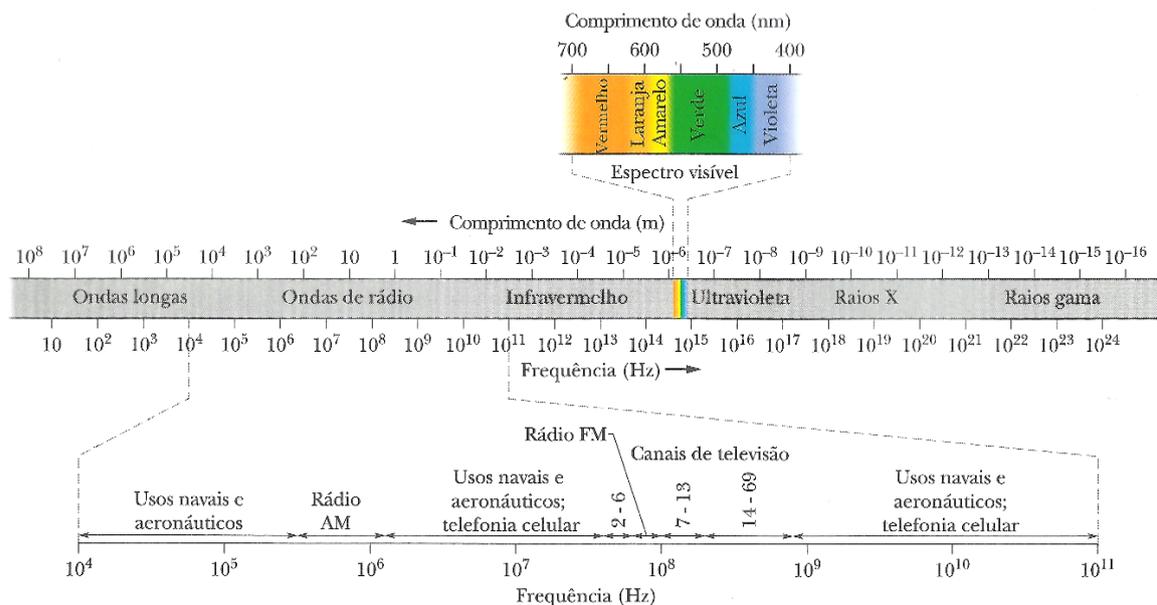
Ainda segundo Ribeiro (*et al.*, 2016) os próximos passos foram dados por Newton, com sua descrição da composição da luz branca, e Huygens com a teoria ondulatória para a luz, teorias que, na época, eram opostas. Somente no século XIX as evoluções da óptica voltaram a ocorrer, e agora muito rapidamente. Os principais feitos foram de Young e a formulação do princípio da interferência mostrando claramente o comportamento ondulatório da luz, Fresnel e a explicação da propagação retilínea da luz em meios homogêneos e isotrópicos e ainda von Fraunhofer com a invenção da espectroscopia consolidada posteriormente por Kirchhoff.

Hoje conhecemos um largo espectro de ondas eletromagnéticas, como mostra a figura 2. Esse espectro é subdividido em faixas identificadas por nomes específicos (micro-ondas, infravermelho, ultravioleta, raios-X, etc.), os quais representam faixas onde os comprimentos de onda são bem definidos. Dentro do espectro eletromagnético, temos também a região compreendida pela luz visível (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2009).

Podemos utilizar as ondas eletromagnéticas para caracterizar materiais e substâncias a partir de um caráter óptico, uma das maneiras de fazer isso é com base nos espectros de reflexão, transmissão e absorção de uma faixa do espectro. Ao

incidir radiação eletromagnética sobre uma amostra parte da luz pode ser refletida, outra absorvida e outra (em alguns casos) transmitida, dessa maneira pode-se determinar algumas características específicas dos materiais (GONÇALVES, 2004).

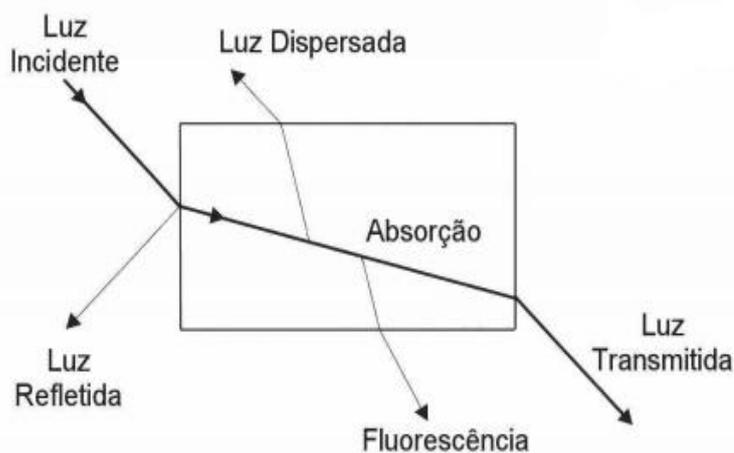
FIGURA 2 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO E SUA DIVISÃO DE RADIAÇÃO POR FAIXA DE COMPRIMENTO DE ONDA E FREQUÊNCIA.



FONTE: HALLIDAY, RESNICK E WALKER (2012, PAG. 2).

Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma superfície que separa dois meios materiais, ou em um material com propriedades diferentes do meio de propagação atual, essa onda interage com o novo meio. Essa interação se dá, no caso óptico, com a dispersão, reflexão, absorção e transmissão da onda incidente. Na figura 3 podemos observar como essa interação ocorre.

FIGURA 3 – INTERAÇÃO DE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA NA MUDANÇA DE MEIO MATERIAL ONDE É REPRESENTADA A LUZ INCIDENTE, REFLETIDA, TRANSMITIDA E ABSORVIDA.



FONTE: GONÇALVES (2004, PAG. 82).

Neste trabalho analisamos as grandezas refletância ( $R$ ) e transmitância ( $T$ ), que são definidas em termos das densidades de fluxo incidente ( $I_i$ ), refletido ( $I_r$ ) e transmitido ( $I_t$ ) (HECHT, 1991), por:

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad (1)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad (2)$$

Experimentalmente, verifica-se que essas duas grandezas assumem valores característicos para cada material, pois dependem do índice de refração, e para cada comprimento de onda  $\lambda$ , fato justificado sob o aspecto teórico em função da natureza intrínseca da interação da radiação eletromagnética com cada material. Em razão disso, a medida de espectros de refletância em função do comprimento de onda  $R(\lambda)$  e da transmitância em função do comprimento de onda  $T(\lambda)$  se torna uma ferramenta importante para a identificação de materiais. Em particular, esses espectros têm uma relação com os níveis de energia eletrônicos e as distribuições de carga no espaço em cada material, de sorte que se concebe a simulação matemática desses espectros, o que sempre requer recursos computacionais pesados e complexos – que estão fora do escopo deste trabalho.

Outra técnica adotada neste trabalho foi a fotoluminescência (FL). O fenômeno da FL consiste na emissão de luz por um material (luminescência), ao ser excitado também por luz. Mais especificamente, a incidência em um material de um fóton de um determinado comprimento de onda  $\lambda$ , que assim possui a energia  $E$  dada por

$$E = h\nu \quad (3)$$

(onde  $h = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$  é a constante de Planck,  $\nu = c/\lambda$  é a frequência do fóton e  $c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$  é a velocidade da luz no vácuo), pode causar a excitação de um elétron para um determinado nível de energia  $E_e \leq E$ , que permanecerá nesse estado excitado por um certo tempo, após o que retornará ao estado fundamental emitindo um fóton com exatamente a energia  $E_e$ . O mapeamento desses fótons emitidos é assim capaz de fornecer valores de energias de transição entre níveis

específicos do material, revelando-se uma ferramenta de grande utilidade no estudo de uma vasta categoria de materiais.

Na prática, a FL pode ser classificada como fosforescência e fluorescência em função do tempo de emissão do segundo fóton após a absorção do primeiro. Para os tempos relativamente longos na faixa de  $10^{-3}$  s a  $10^0$  s denomina-se fosforescência, e para tempos relativamente curtos da ordem de  $10^{-8}$  s denomina-se fluorescência (MACHADO, 2010).

### 3.2. Estrutural

Para análise e caracterização estrutural de materiais há duas técnicas de espectroscopia vibracional que são mais utilizadas, o espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) e o espalhamento Raman (espalhamento inelástico), ambos os processos analisam o espalhamento de um fóton causado por uma cadeia atômica. No espalhamento elástico, os fótons incidente e espalhado têm a mesma energia, diferindo apenas em sua direção de propagação (MENDOZA, 2014).

Por outro lado, no processo Raman a interação do fóton com a matéria modifica a sua energia. Distingue-se dois processos distintos, denominados processo Stokes e processo anti Stokes. No processo Stokes, que é o mais comumente estudado, um fóton incidente de energia  $E$  perde parte de sua energia no processo de interação com a matéria, numa medida idêntica à de uma excitação vibracional característica do material,  $\varepsilon$ . Ao receber essa energia, o material passa para o estado vibracional excitado, e o fóton é espalhado com energia  $(E - \varepsilon)$ . Já no processo anti Stokes, o fóton recebe energia do material, que já se encontra no estado vibracional excitado e após a interação retorna ao estado fundamental, cedendo ao fóton o correspondente saldo de energia, que passa a ter a energia  $(E + \varepsilon)$ .

Por meio do espalhamento Raman podemos obter informações importantes sobre a natureza da ligação química entre os átomos constituintes de um material, já que cada ligação química entre átomos específicos possui energias características, de modo que o espectro de espalhamento Raman se constitui numa verdadeira assinatura do material. A análise do espectro Raman permite uma análise da composição molecular de quase qualquer material, seja orgânico ou inorgânico.

Porém, dentro dos propósitos deste trabalho, não se pretende realizar uma tal análise, deixando-se esse aprofundamento para estudos posteriores. Aqui, o intuito é apenas o de determinar qualitativamente se radiação gama pode causar alterações em níveis vibracionais nas ligações atômicas dos materiais analisados.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Rochas analisadas

Os carbonatos anidros, compostos inorgânicos formados pelo ânion  $\text{CO}_3$  que não possuem água em sua composição, são divididos nas categorias grupo da calcita, grupo da aragonita e grupo da dolomita. Dentro do grupo da calcita temos as rochas calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) e smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) e no grupo da dolomita as rochas dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ankerita ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) e a kutnahorita ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) (KLEIN e DUTROW, 2012).

Dentre todos os tipos de rochas classificadas como carbonáceas foram escolhidas para estudo a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), fornecidas pelo Departamento de Geologia.

FIGURA 4 – ROCHA DO TIPO CALCITA, REGIÃO CLARA, EM SUBSTRATO DE GRANITO, REGIÃO ESCURA, ANTES DO PREPARO PARA UTILIZAÇÃO.



FONTE: O AUTOR (2018).

FIGURA 5 – ROCHA DO TIPO DOLOMITA, REGIÕES CLARAS, COM INCLUSÕES DE BASALTO, REGIÕES ESCURAS, ANTES DO PREPARO PARA UTILIZAÇÃO.



FONTE: O AUTOR (2018).

A rocha do tipo calcita é a região translúcida que pode ser visualizada na figura 4, e está depositada em um substrato granítico (rocha escura). Amostras para estudo foram extraídas cuidadosamente por clivagem simples, por meio de uma espátula metálica. As amostras tinham forma aproximadamente hexaédrica, de faces paralelas duas a duas, obedecendo uma geometria remanescente da estrutura cristalina da calcita (romboedro), e arestas típicas entre 0,5 e 1,0 cm. No caso da dolomita, foi impossível uma clivagem regular, e por essa razão as amostras foram extraídas da matriz (figura 5) por corte a serra no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas) da UFPR. As amostras, de coloração clara, apresentavam inclusões de

basalto (regiões escuras). Fotografias de amostras são apresentadas nas figuras 6 (calcita) e 7 (dolomita).

FIGURA 6 – FRAGMENTO DE CALCITA APÓS PREPARO E PRONTA PARA SER ANALISADA.



FONTE: O AUTOR (2018).

FIGURA 7 – FRAGMENTO DE DOLOMITA (REGIÃO CLARA) COM INCLUSÕES DE BASALTO (REGIÕES ESCURAS) APÓS PREPARO E PRONTA PARA SER ANALISADA.



FONTE: O AUTOR (2018).

## 4.2. Metodologia

Para o desenvolvimento do trabalho foi feita uma colaboração com as professoras Dra. Eleonora M. G. Vasconcellos e Dra. Anelize B. Rumbelsperger, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, que forneceram amostras de rochas a serem analisadas. Do Departamento de Física, além do professor orientador deste trabalho, foi envolvido também o professor Dr. Dietmar W. Foryta, cuja especialidade é a Astronomia.

Deve ser ressaltado que a exposição destas amostras à radiação gama pretendeu simular os efeitos causados pela radiação espacial em meteoritos, que viajam pelo sistema solar, de forma natural. A atmosfera terrestre tem a capacidade de filtrar diversas faixas de comprimento de onda, abaixo de 100 nm, faixas onde se encontram o ultravioleta, raio-X e raio gama e ainda uma parte das micro-ondas que possuem comprimentos de onda bem maiores, entre  $3 \times 10^5$  e  $3 \times 10^8$  nm. Corpos

celestes que não possuem uma atmosfera com essa propriedade sofrem o efeito de todo tipo de radiação espacial.

A análise óptica se deu em três etapas distintas: a primeira com base na transmissão de luz apenas na calcita, por se tratar de um tipo de rocha caracterizada como translúcida. A faixa do espectro eletromagnético analisada compreendeu desde o visível até parte do infravermelho próximo (400 nm a 2700 nm). A segunda etapa tratou-se de um método com base na reflexão superficial de ambas as rochas na mesma faixa do espectro. Por fim, a terceira parte de caracterização óptica se deu com base na fotoluminescência por excitação com laser ultravioleta de comprimento de onda 266 nm. Para a caracterização estrutural foram feitas medidas com o procedimento de espalhamento Raman, também em ambas as rochas.

O tratamento por exposição à radiação gama foi feito por exposição ao radioisótopo  $^{192}\text{Ir}$  na Engisa, empresa do professor Dr. Cesar Lúcio Molitz Allenstein localizada em Pinhais (PR). A meia vida e a energia de emissão desse isótopo são, respectivamente, 241 anos e 500 keV (AUDI, BERSILLON, *et al.*, 2003). O tempo total da exposição das amostras a radiação foi de 60 minutos em intervalos esparsos, distribuídos ao longo de três semanas conforme as conveniências da empresa. A atividade radioativa total da fonte nesse período foi de 138 Ci (1 Ci equivale a  $3,7 \times 10^{10}$  desintegrações por segundo). A fonte de radiação emite partículas em todas as direções, sendo necessário determinar a atividade apenas sobre a amostra, que foi exposta a uma distância média 62 cm da fonte.

A área da superfície frontal exposta à radiação foi de aproximadamente  $1,1 \text{ cm}^2$  para a calcita e  $3,2 \text{ cm}^2$  para a dolomita. Utilizando a equação 4, determinamos a área da casca esférica da região em torno da fonte de radiação (ver figura 8):

$$A = 4\pi r^2 = 4,8 \times 10^4 \text{ cm}^2 \quad (4)$$

Dividindo a área de cada amostra pelo valor da área acima e multiplicando pela atividade total da fonte determinamos a atividade radioativa efetiva em cada amostras. Os valores são, para a calcita e para a dolomita respectivamente:

$$8,4 \times 10^5 \text{ desintegrações/s} \quad (5)$$

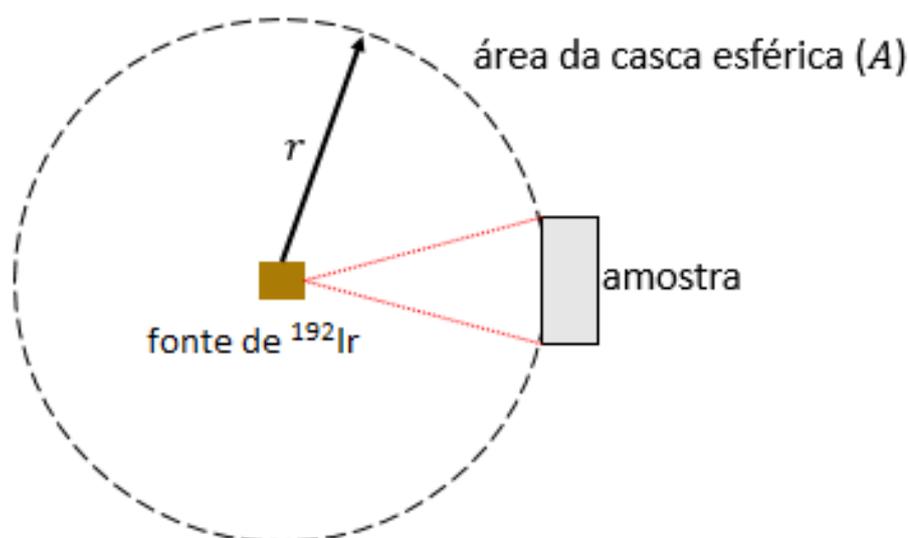
$$2,5 \times 10^6 \text{ desintegrações/s} \quad (6)$$

Tendo em vista que a exposição total foi de 60 minutos, a fração total de desintegrações que atingiram as amostras, respectivamente de calcita e de dolomita, foi de:

$$3,0 \times 10^9 \text{ desintegrações} \quad (7)$$

$$9,0 \times 10^9 \text{ desintegrações} \quad (8)$$

FIGURA 8 – FIGURA AUXILIAR PARA O CÁLCULO DA ATIVIDADE TOTAL INCIDENTE NA FACE DA AMOSTRA POSICIONADA A UMA DISTÂNCIA  $r$  DA FONTE RADIOATIVA  $^{192}\text{Ir}$  EM RELAÇÃO A ÁREA TOTAL  $A$  EM TORNO DA FONTE.



FONTE: O AUTOR (2018)

### 4.3. Refletância e Transmitância

Nas técnicas de refletância e transmitância foi utilizada como fonte luminosa uma lâmpada halógena de potência máxima de 150 W alimentada com uma tensão de 24 V e corrente de 6 A ligada a um monocromador Optronic modelo 746, utilizado para selecionar o comprimento de onda específico. Como dispositivo de captura de sinal foram utilizados dois detectores, um de silício (Si), para a faixa de 400 nm a 1100 nm e outro de arseneto de índio (InAs), cobrindo a região de 900 nm a 2700 nm, este

sendo refrigerado por um termo controlador Hamamatsu, que o mantinha à temperatura de  $-20,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ambos os detectores foram acoplados a um amplificador *lock-in*. Para as leituras com detector de Si foi utilizada uma sensibilidade de 10 mV no modo de tensão, e para o detector de InAs utilizou-se o modo de corrente com sensibilidade 50 nA. Sendo o *lock-in* um amplificador de sinais de corrente modulada no tempo, para que pudesse fazer as leituras dos sinais elétricos gerados pelos detectores, o feixe luminoso incidente foi recortado por um *chopper* ajustado à frequência de 220,0 Hz. A interface computacional utilizada para a automação e o registro dos dados já estava disponível para uso e foi desenvolvida no ambiente LabView.

#### **4.4. Fotoluminescência**

Na técnica de fotoluminescência, foi utilizado, para excitação, um laser ultravioleta de comprimento de onda de 266 nm. O sinal de fotoluminescência da amostra passou por um monocromador Andor iDus 303iSR acoplado a uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*). A faixa de comprimentos de onda analisada foi de 300 nm a 1100 nm, compatível com o limite de detecção da CCD. O *software* de controle e captura de dados utilizado foi o que acompanhou o monocromador em sua compra. Os parâmetros de tamanho de fenda e tempo de captura de dados variaram entre as medidas e serão apresentados em momento oportuno.

A fonte do laser ultravioleta tem como origem um laser verde em 532 nm, que passa por um dobrador de frequência que gera o sinal de 266 nm. Durante a captura do espectro de FL, verifica-se a ocorrência de picos em 532 nm, 798 nm e 1064 nm, de intensidade ordens de grandeza superior à do sinal de FL da amostra. Esses picos são réplicas (múltiplos) das emissões do laser, e por essa razão não interessam. Dada a inexistência de filtros seletivos apropriados para essas réplicas em nosso laboratório, todos os espectros de FL coletados as apresentam. Para efeitos práticos, as regiões desses picos foram encobertas por barras cinzas (ver figuras 13 e 17).

Tanto as medidas de transmissão e reflexão quanto de FL foram realizadas no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica (UFPR).

#### **4.5. Espalhamento Raman**

Nas medidas de espalhamento Raman foi utilizado o microscópio Raman Witec Alpha 300 do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, que opera com laser de comprimento de onda 532 nm. Foi utilizada uma lente de ampliação 50x, com 10 capturas de 10 s de duração cada uma. O sistema para operação e registro dos dados utilizado também foi o fornecido pela empresa desenvolvedora do equipamento. O foco deste trabalho será apenas o processo Stokes.

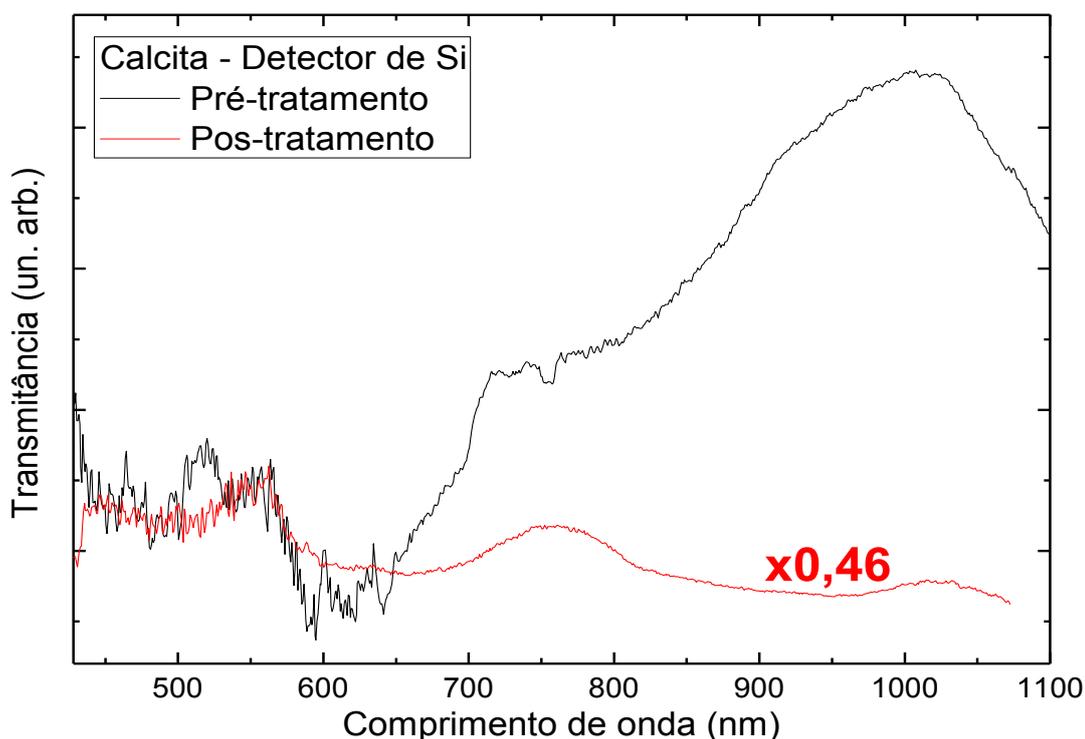
## 5. Resultados e análises

Para a apresentação dos resultados neste trabalho, após a coleta de dados foi escolhida a divisão por tipo de amostra (mineral: calcita, dolomita) subdividida pela técnica empregada (transmitância, refletância, fotoluminescência e espalhamento Raman, nesta ordem). Em particular, quanto à transmitância e à refletância, foi feita uma subdivisão por tipo de detector utilizado (Si e InAs).

### 5.1. Calcita – $\text{CaCO}_3$

Quanto aos dados obtidos referentes à transmitância da amostra de calcita na faixa de varredura coberta pelo detector de Si, que são apresentados na figura 9, pode-se observar que houve alterações significativas no espectro após tratamento por radiação gama.

FIGURA 9 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE Si. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 0,46 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.



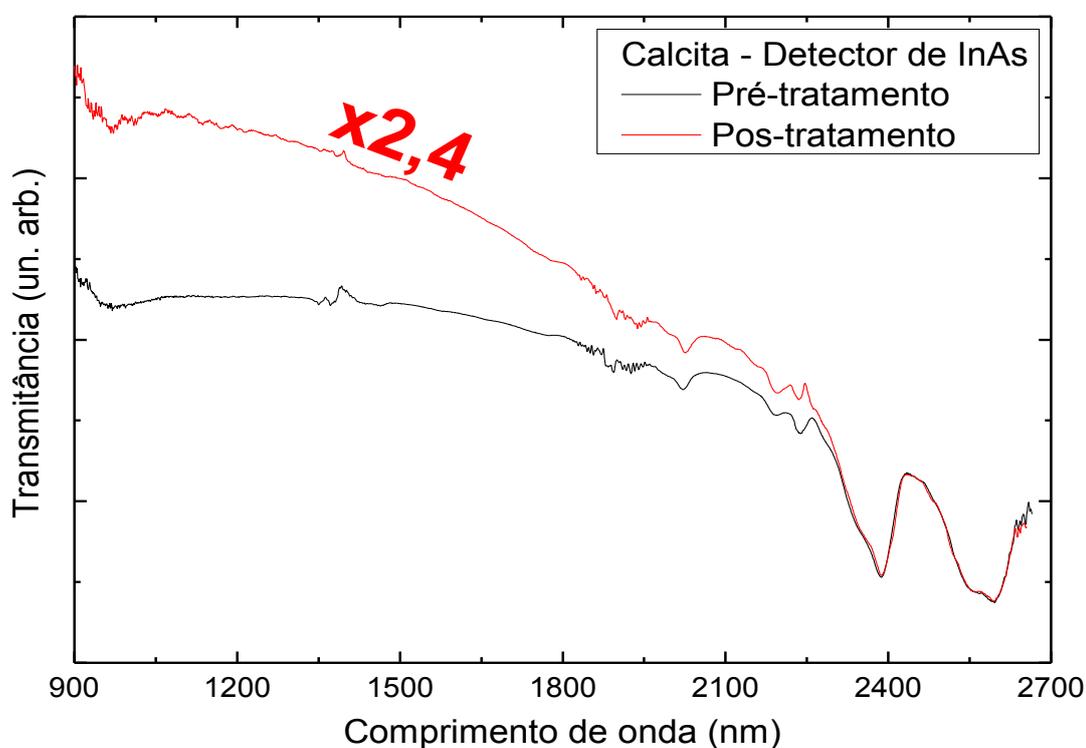
FONTE: O AUTOR (2018).

Existe uma clara distinção entre os espectros de transmissão. O pico bastante arredondado e simétrico em 750 nm visível no pós tratamento mostrava-se largo e irregular antes do tratamento. A estrutura larga e um tanto irregular com máximo em 1000 nm antes do tratamento deu lugar a um segundo pico também arredondado,

centrado entre 1000 e 1050 nm. É perceptível também uma troca de hierarquia de intensidades entre os picos mencionados: antes do tratamento, o pico em ~1000 nm era 1,3x mais intenso que o em ~750 nm, e após o tratamento a situação se inverteu, passando a ser 1,1x menor.

Abaixo de 600 nm, há um nível elevado de ruído resultante do processo de normalização dos espectros, que consistiu na divisão dos espectros da amostra pelo espectro de emissão da lâmpada, que nessa faixa tinha baixa intensidade em relação ao ruído. Por essa razão, descartamos essa região na análise.

FIGURA 10 – ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE InAs. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 2,4 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.



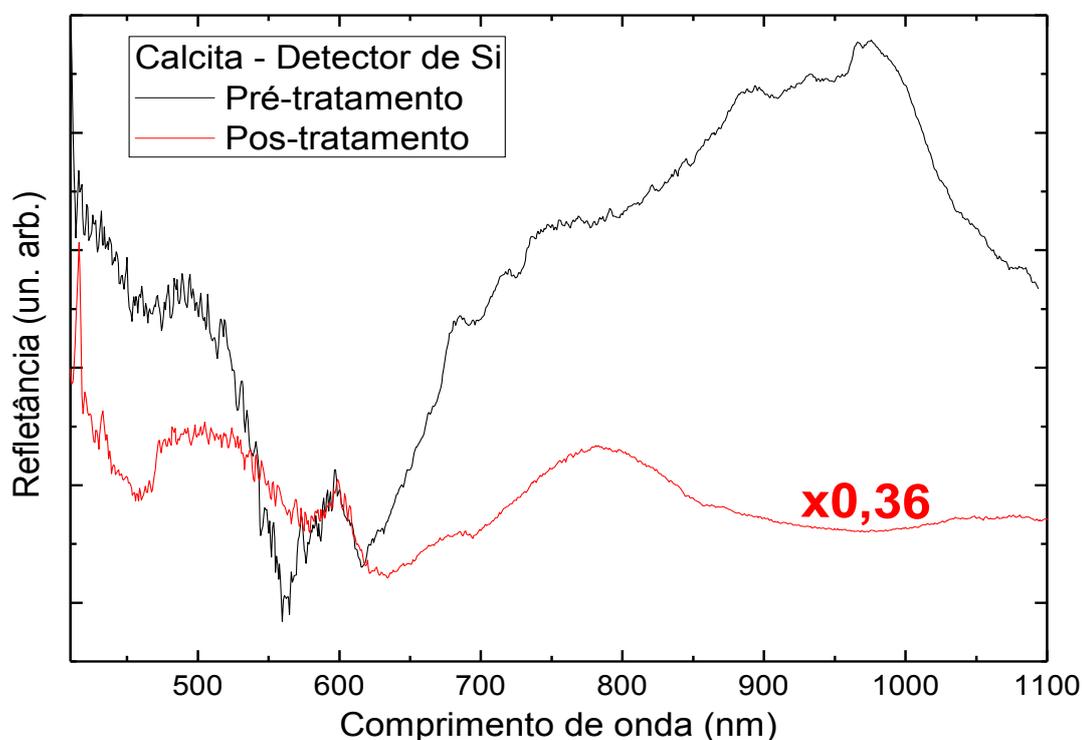
FONTE: O AUTOR (2018).

Na sequência da análise, temos o gráfico da figura 10 onde é visualizado o espectro de transmitância empregando-se o detector de InAs. Diferentemente do caso anterior da figura 9, percebemos uma grande semelhança entre os dois espectros encontrados. Foi procurado um fator multiplicativo que pudesse resultar numa boa sobreposição das duas curvas. O melhor fator (2,4x ao espectro obtido pós tratamento) permitiu uma excelente sobreposição das regiões de alto comprimento de onda. Inexiste um fator que faça o ajuste para a região de baixo comprimento de onda.

Deste modo vemos uma invariabilidade morfológica do espectro na região de 2250 nm até 2700 nm, à parte o fator de redução de intensidade 2,4x.

Com respeito à refletância, o resultado das medidas realizadas com o detector de Si são apresentados na figura 11. A inspeção dessa figura nos leva a conclusões similares à do caso da figura 9, o que é um fato de certa maneira esperado, já que, dada a natureza translúcida da amostra, os sinais refletidos continham grande fração de transmissão, devido ao espalhamento de luz em sua travessia dentro do cristal. Essa “contaminação” do sinal refletido por componentes transmitidas e espalhadas dentro do cristal também é visível na faixa de comprimentos de onda coberta pelo detector de InAs, fato que se pode verificar observando a grande semelhança entre os espectros das figuras 10 e 12. A reflexão mostra, entretanto, um pico pronunciado em ~1050 nm e um menor ligeiramente acima de 1500 nm - ambos persistindo no pós tratamento, ambos inexistentes na transmissão (compare-se com a figura 10). E, inversamente, a transmissão apresentava oscilações pronunciadas acima de 2250 nm, que deram lugar a uma curva suave e monotonicamente decrescente na reflexão.

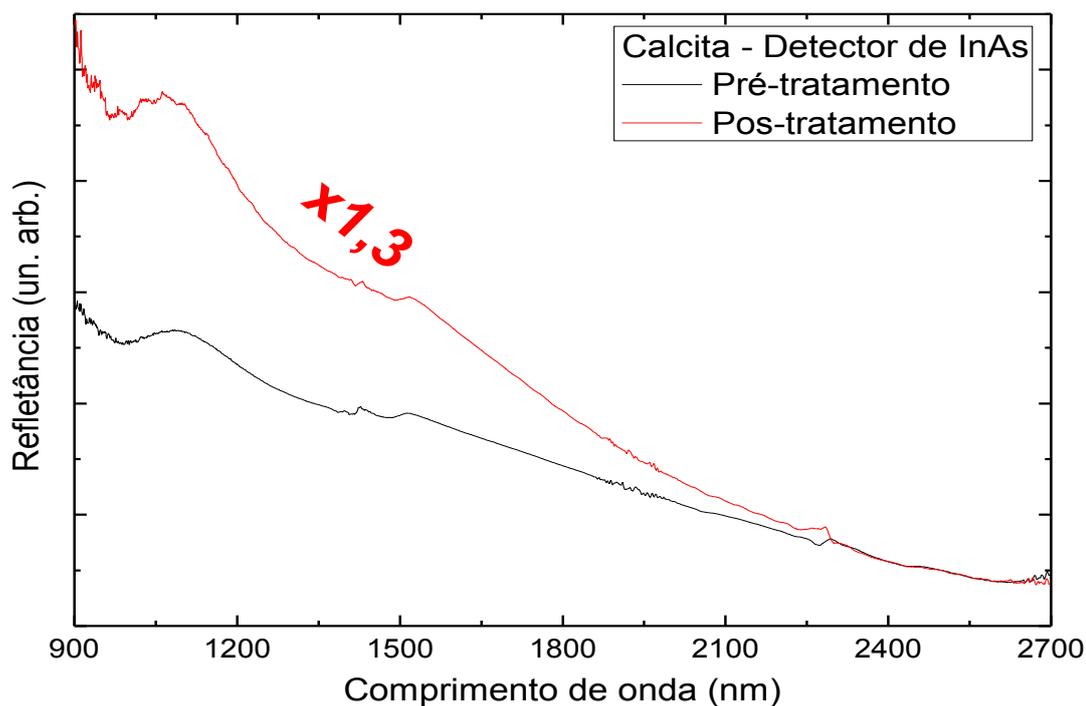
FIGURA 11 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE Si. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 0,36 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.



FONTE: O AUTOR (2018).

De modo similar ao caso da transmissão, as curvas apresentadas na figura 12, para antes e após o tratamento, seguem o mesmo padrão. O melhor fator de ajuste encontrado foi também para altos comprimentos de onda sendo impossível uma sobreposição em outro ponto do espectro. Novamente a diferenciação morfológica dos espectros se dá para a região inferior a 2250 nm.

FIGURA 12 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA CALCITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE InAs. CURVA DE PÓS TRATAMENTO FOI AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 1,3 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.



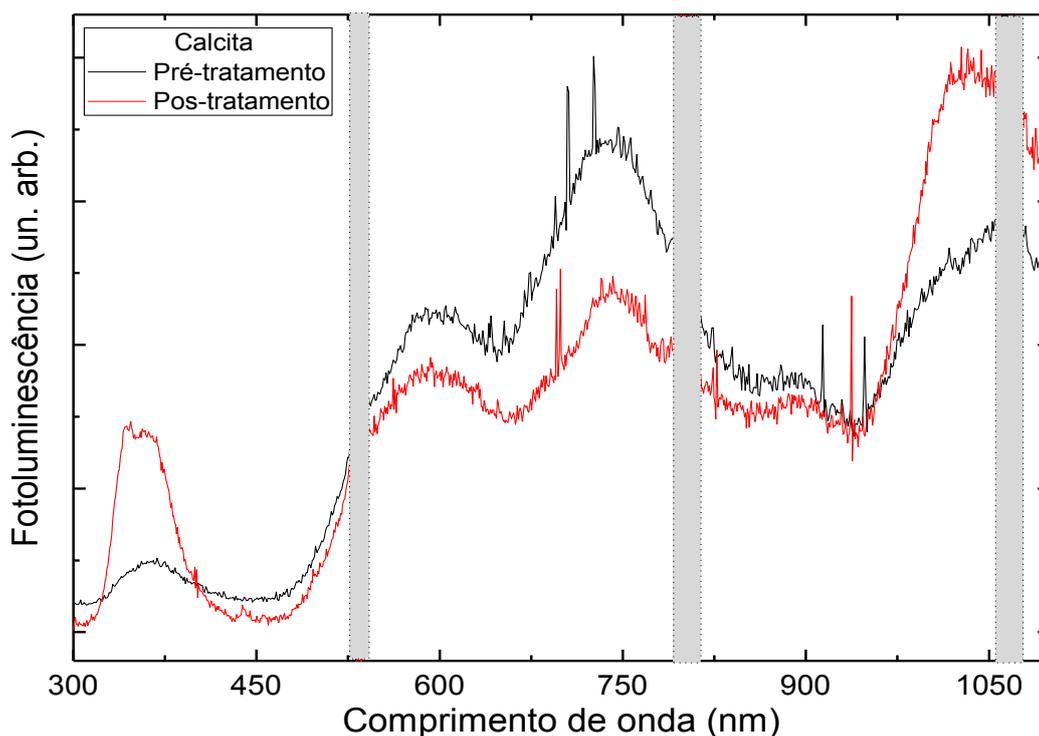
FORNE: O AUTOR (2018).

Iniciaremos a discussão sobre a técnica óptica fotoluminescência, em que foi utilizada uma fenda de 200  $\mu\text{m}$  para a captação de luz pela CCD do equipamento. O gráfico da figura 13 representa a FL da amostra de calcita antes e após a exposição à radiação gama. Como mencionado na seção 4.4, introduziu-se barras verticais de cor cinza para encobrir as contribuições de linhas características do laser utilizado para excitação da amostra.

Ao comparar os espectros, percebemos um aumento relativo na FL dos picos centrados em 360 nm e 1000 nm em relação aos centrados em 600 nm e 750 nm. Segundo a literatura, há um nível energético referente à inclusão de  $\text{Ce}^{3+}$  na calcita, que corresponde a um pico de FL localizado entre 350 nm e 355 nm. De modo similar,

a inclusão de  $Mn^{2+}$  resulta em pico na faixa de 580 nm a 620 nm (BARMARIN, 2010b). Não se encontrou na literatura referência a dopagens com outros elementos que possam originar os picos de FL encontrados em torno de 750 nm e 1000 nm.

FIGURA 13 – ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DA CALCITA, CURVA EM PRETO REFERENTE A ROCHA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E EM VERMELHO APÓS O TRATAMENTO. OS ANTEPAROS CINZAS ENCOBREM REGIÕES DAS LINHAS ESPECTRAIS EMITIDAS PELO LASER.



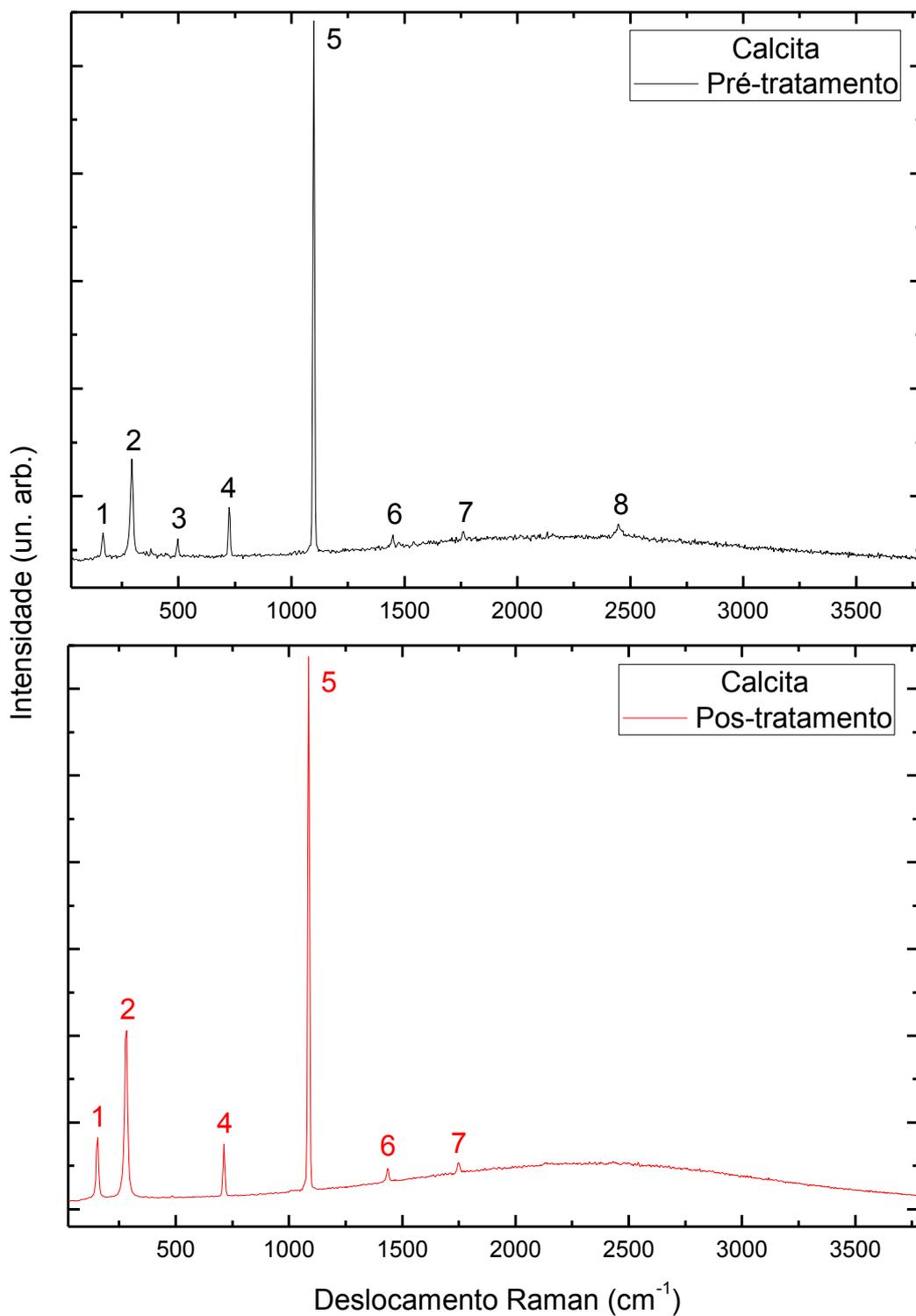
FORNE: O AUTOR (2018).

Considerando a possibilidade de que os picos em baixo comprimento de onda correspondam aos acima relatados pela literatura, notemos, em primeiro lugar, que o íon  $Ce^{+3}$  tem valência maior do que a do  $Ca^{+2}$ , em razão do que se constitui numa impureza aceitadora na matriz de calcita (consideramos, portanto, que os átomos de Ce são substitucionais aos de Ca). Por outro lado, os íons de  $Mn^{+2}$  preservam a mesma valência da matriz, e assim se constituem numa impureza neutra. Possivelmente essa diferenciação explique porque a hierarquia de intensidades tenha se invertido com o processo de irradiação da amostra.

Na sequência, foi realizada a análise estrutural da amostra por espalhamento Raman. A figura 14 apresenta os espectros obtidos, em preto para a amostra antes do tratamento e em vermelho para após o tratamento. Pode-se observar nesses gráficos que ambos apresentam características gerais semelhantes, com algumas

diferenciações. As alturas dos picos são diferentes pela diferença nas escalas do eixo vertical em cada gráfico, porém suas posições coincidem.

FIGURA 14 – ESPECTROS OBTIDOS PARA A CALCITA COM ESPALHAMENTO RAMAN, CURVA EM PRETO PARA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E CURVA EM VERMELHO PARA APÓS O TRATAMENTO, PICOS CARACTERISTICOS SINALIZADOS NUMERICAMENTE.



FONTE: O AUTOR (2018).

Para melhor visualização das posições de cada pico os mesmos foram tabelados e estão dispostos na tabela 1. Para se estabelecer uma comparação entre as intensidades de cada pico presente nos gráficos, a tabela 1 apresenta também a intensidade relativa de cada pico normalizada pela intensidade do pico 2, escolhido por estar sempre presente na literatura. A maioria dos picos encontrados se repetiram em ambas as análises, desta maneira podemos verificar que não houve mudanças a nível de estrutura cristalina.

Os picos número 1 e 2 são modos vibracionais de baixa frequência característicos da calcita (SOOD, ARORA, *et al.*, 1981). Os picos 4 e 5 (juntamente com os 1 e 2) são encontrados em rochas sedimentares compostas principalmente por calcita e silicatos, e são oriundos de traços de querogênio, matéria orgânica modificada por ações geológicas (SCIENTIFIC, 2013).

TABELA 1 – POSIÇÃO DOS PICOS, EM  $\text{cm}^{-1}$  E INTENSIDADE RALATIVA EM RELAÇÃO AO PICO NÚMERO 2, PARA A CALCITA, ANTES E APÓS O TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA.

Número do pico	Pré-tratamento		Pós-tratamento	
	Posição	Intensidade relativa	Posição	Intensidade relativa
1	153	0,2	154	0,4
2	282	1,0	283	1,0
3	487	0,2	-	-
4	714	0,5	715	0,3
5	1085	5,5	1087	3,4
6	1434	0,1	1436	0,1
7	1752	0,1	1754	0,1
8	2443	0,1	-	-

FONTE: O AUTOR (2018).

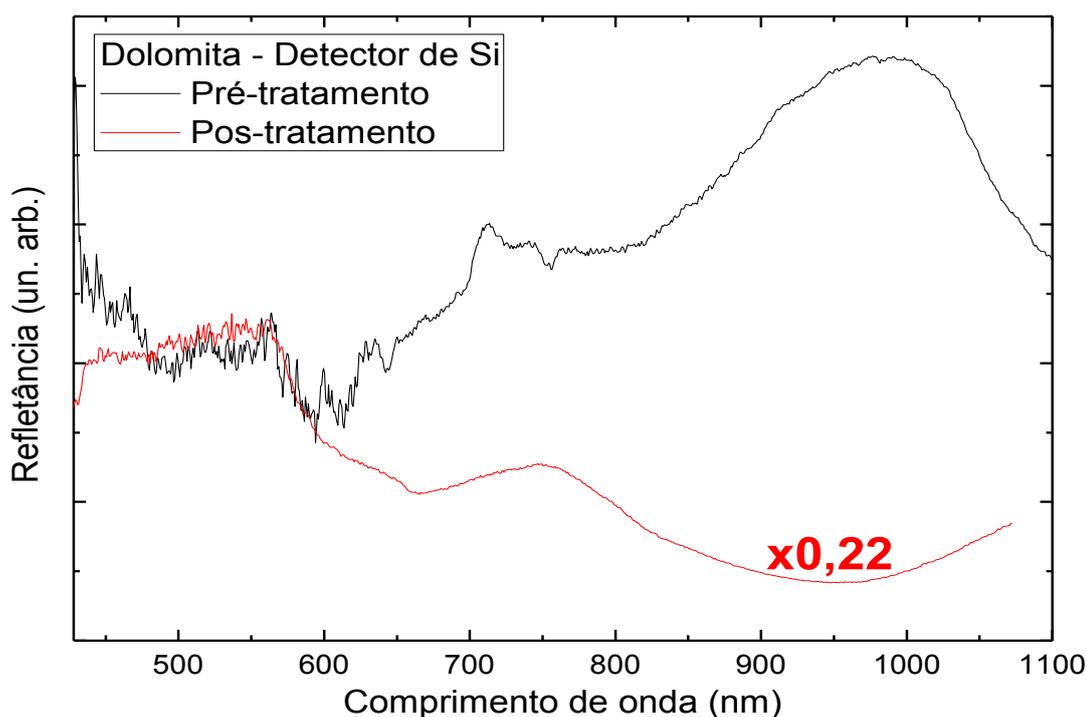
O pico 6 é encontrado para grandes energias do modo fundamental e o pico 7 é referente a um pico adicional para energias além das definidas para modos fundamentais (DE LA PIERRE, CARTERET, *et al.*, 2014). É perceptível o desaparecimento dos picos 3 e 8 após o tratamento, revelando uma alteração em níveis vibracionais da estrutura cristalina da amostra. Não foi encontrada referência a esses dois picos na literatura.

## 5.2. Dolomita – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

A análise da dolomita se iniciará pela técnica de refletância dado ser opaca, ou seja, não permite que a luz a atravesse e dê sinal de transmitância. Na figura 15 podemos verificar os espectros pré e pós tratamento.

De maneira similar à calcita, é muito evidente a diferença entre os espectros. O pico na região de 740 nm passou a apresentar uma regularidade, o que não ocorria antes do tratamento. Já o segundo pico, em 1000 nm, passou a ser uma região com depressão em 950 nm indicando que onde existia uma maior intensidade da luz refletida agora passou a ser inferior se comparada ao pico em 740 nm. O fator de ajuste de escala de pós tratamento foi de 0,22.

FIGURA 15 – ESPECTROS DE REFLEXÃO DA DOLOMITA OBTIDOS POR MEIO DE DETECTOR DE Si. CURVA DE PÓS TRATAMENTO AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 0,22 PARA FACILITAR A COMPARAÇÃO.

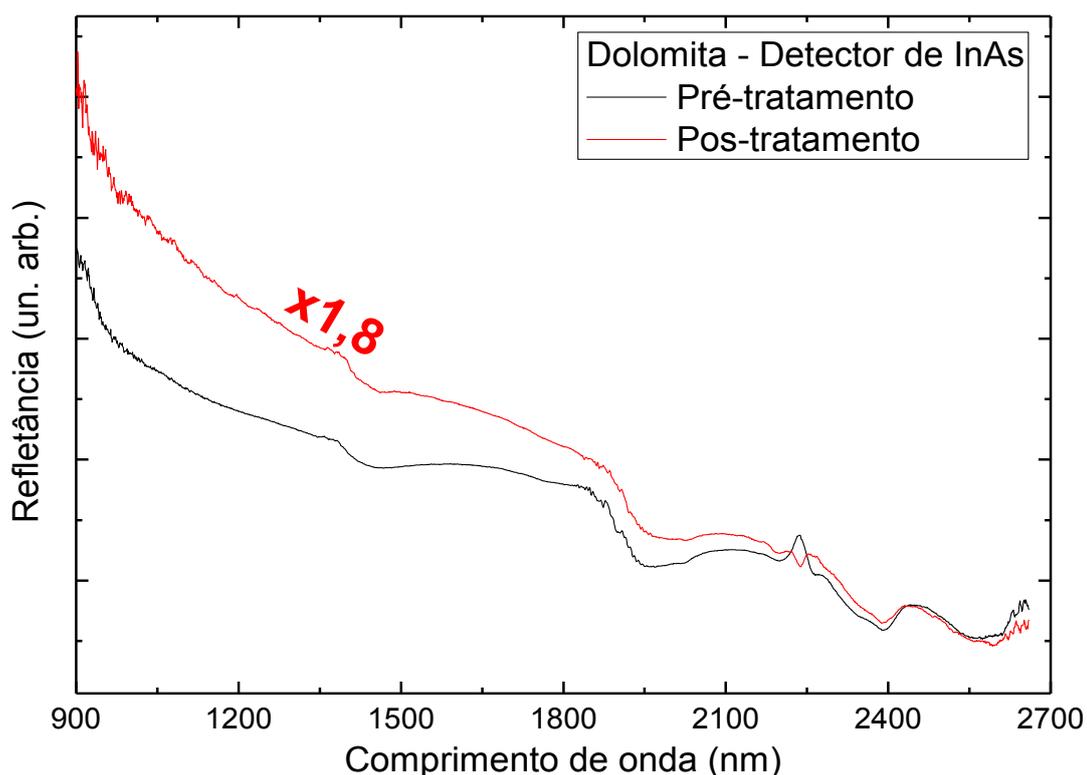


FONTE: O AUTOR (2018).

Analisando agora os espectros obtidos com o detector de InAs (figura 16), vemos, novamente, um padrão de alteração que se assemelha ao obtido para a calcita. A sobreposição dos espectros a grandes comprimentos requereu um fator de escala de 1,8x no pós tratamento, e novamente foi impossível uma boa sobreposição para comprimentos de onda menores.

Uma região que merece destaque também é a de 2250 nm, onde inicialmente existia um pequeno pico. Após o tratamento passou a apresentar um pequeno vale. Ao se verificar o comportamento da lâmpada na mesma região, percebemos que tal anomalia pode ser vestígio de seu espectro de emissão, que se manteve mesmo após o procedimento de normalização do espectro da amostra pelo da lâmpada.

FIGURA 16 – ESPECTRO DE REFLEXÃO DA DOLOMITA ANALIZADO POR MEIO DE DETECTOR DE InAs, CURVA EM PRETO REFERENTE A ROCHA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E EM VERMELHO APÓS O TRATAMENTO. CURVA EM VERMELHO AJUSTADA COM FATOR MULTIPLICADOR 1,8 PARA MELHOR APRESENTAÇÃO COMPARATIVA.



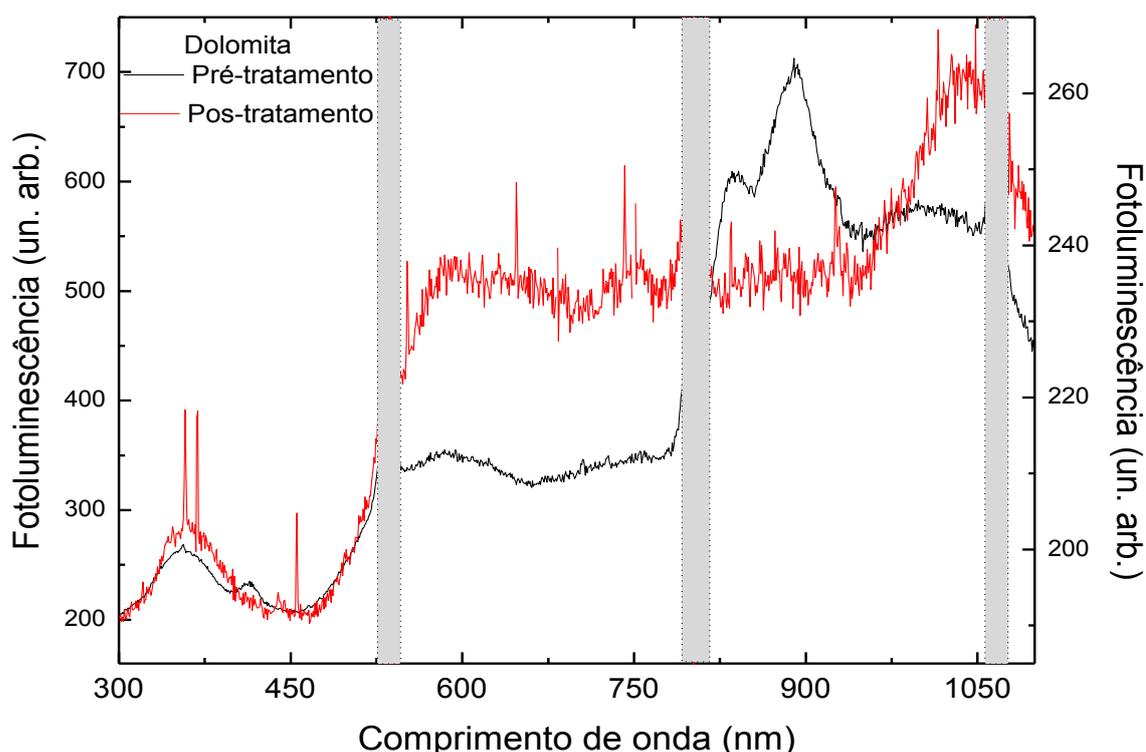
FONTE: O AUTOR (2018).

Para a fotoluminescência da dolomita foi utilizado um tamanho de fenda de 500  $\mu\text{m}$ . Os dados obtidos podem ser vistos no gráfico da figura 17. Novamente estão presentes as barras cinzas em regiões características do laser.

Assim como no caso da calcita, a inclusão de outros elementos resulta no aparecimento de picos característicos de luminescência. A literatura atribui ao  $Ce^{3+}$  um pico em torno de 370 nm, um pico em 585 nm devido ao  $Dy^{3+}$  e um pico em 602 nm devido ao  $Sm^{3+}$ , que possivelmente correspondam às estruturas equivalentes visíveis nos espectros da figura 17 (BARMARIN, 2010a).

Neste caso uma comparação direta das curvas pode não discernir as alterações resultantes do tratamento. A dolomita possui inclusões de basalto (ver regiões escuras na Figura 5), que eventualmente podem chegar a ter dimensões microscópicas (não percebidas por inspeção a olho nu), gerando sinais de FL não discerníveis dos sinais da dolomita, tirando a homogeneidade da superfície. Este fato, em combinação com a impossibilidade de reproduzir as medidas com incidência do laser exatamente nos mesmos pontos (pré e pós tratamento) compromete, portanto, a comparação exata entre medidas distintas. Uma peculiaridade no pós-tratamento foi o desaparecimento do par de picos localizados entre 830 e 900 nm, onde agora se estende um patamar horizontal que se prolonga desde 500 a 950 nm.

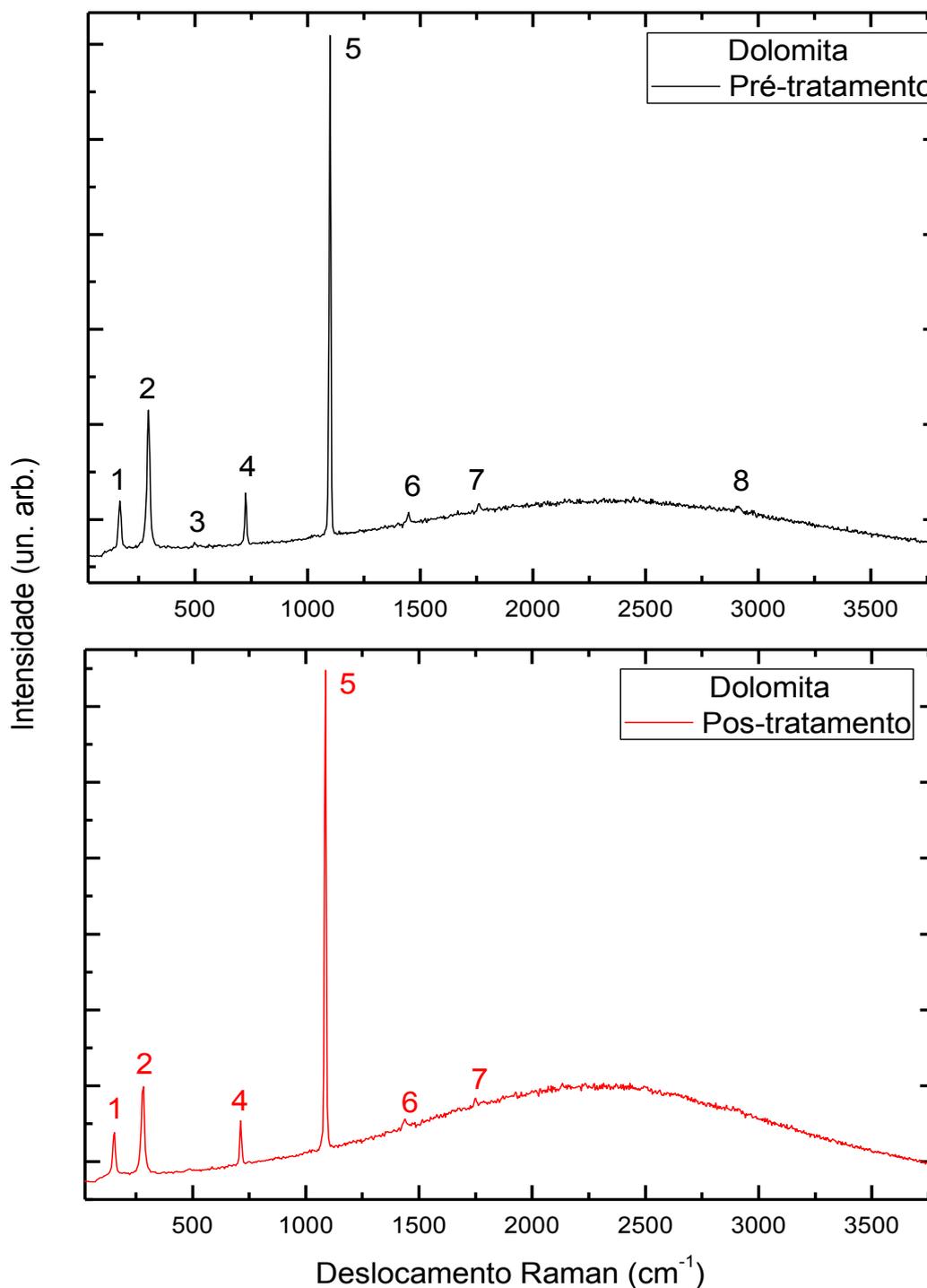
FIGURA 17 – ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DA DOLOMITA, CURVA EM PRETO REFERENTE A ROCHA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA COM ESCALA A ESQUERDA E EM VERMELHO APÓS O TRATAMENTO COM ESCALA A DIREITA. OS ANTEPAROS CINZA ESTÃO ENCOBRINDO OS PONTOS ONDE O DETECTOR REGISTRA AS LINHAS ESPECTRAIS EMITIDAS PELO LASER.



FONTE: O AUTOR (2018).

Para a apreciação das características estruturais por espalhamento Raman teremos como base o gráfico da figura 18 e na tabela 2 estão dispostas as posições dos picos antes e depois do tratamento, bem como as intensidades relativas dos picos parametrizados pela intensidade do pico 2, como realizado no caso da calcita.

FIGURA 18 - ESPECTROS OBTIDOS PARA A DOLOMITA COM ESPALHAMENTO RAMAN, CURVA EM PRETO PARA ANTES DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA E CURVA EM VERMELHO PARA APÓS O TRATAMENTO, PICOS CARACTERISTICOS SINALIZADOS NUMERICAMENTE.



FONTE: O AUTOR (2018).

A ligação carbono-oxigênio no grupo  $\text{CO}_3$  da dolomita possui os modos vibracionais característicos localizados nos picos 1, 2, 4 e 5, que são similares e próximos aos encontrados para a calcita, mas distintos e identificáveis em cada tipo diferente de mineral carbonáceo (FREZZOTTI, TECCE e CASAGLI, 2012). A diferenciação das linhas do grupo  $\text{CO}_3$  nesses dois minerais se deve à influência das diferentes vizinhanças atômicas. Outras bandas típicas da dolomita podem ser localizadas em 258, 1019, 1069 e 1393  $\text{cm}^{-1}$  (SUN, WU, *et al.*, 2014), porém não são visíveis no espectro presente na figura 18, tal como os picos de número 3 e 8 não podem ser distinguidos na curva característica do espectro.

TABELA 2 – POSIÇÃO DOS PICOS, EM  $\text{cm}^{-1}$  E INTENSIDADE RALATIVA DOS PICOS PARAMETRIZADA EM RELAÇÃO AO PICO NÚMERO 2, PARA A DOLOMITA, ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA.

Número do pico	Pré-tratamento		Pós-tratamento	
	Posição	Intensidade relativa	Posição	Intensidade relativa
1	171	0,3	160	0,5
2	302	1,0	289	1,0
3	498	0,03	-	-
4	732	0,4	716	0,5
5	1098	3,8	1093	5,6
6	1451	0,1	1443	0,07
7	1750	0,06	1755	0,06
8	2911	0,03	-	-

FONTE: O AUTOR (2018).

No caso da dolomita, houve variações entre as posições dos picos antes e após o tratamento, que podem ser explicadas pela existência de inclusões de basalto no mineral, como ocorreu no caso da fotoluminescência. O ponto analisado antes e

depois do tratamento não foi o mesmo, podendo ter resultado em uma análise vibracional de uma região do cristal com mais ou menos basalto, influenciando na posição de cada pico. Sabemos que a frequência de oscilação  $\omega$  pode ser descrita por:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (9)$$

onde  $k$  é a constante elástica característica da oscilação no regime de aproximação harmônico, oriunda da força de interação entre os átomos, e  $m$  seria a massa característica do sistema oscilante (por exemplo, para um par de átomos de massas  $m_1$  e  $m_2$ , seria a sua massa reduzida  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ).

Após o tratamento por radiação, constatamos na Tabela 2 o deslocamento dos picos 1, 2, 4 e 6 para menores valores de energia (expressa, como de costume em medidas de espalhamento Raman, em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ). Essa diminuição na posição do pico representa uma redução na frequência do modo vibracional original, uma vez que a energia  $\varepsilon$  de um estado de oscilador harmônico quântico é proporcional à frequência ( $\varepsilon = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ , sendo  $n$  um inteiro e  $\hbar = h/2\pi$ ). Para que a frequência  $\omega$  seja reduzida é necessário um aumento na massa do sistema oscilante ou uma redução na constante elástica da ligação (ver equação 9). No caso estudado a segunda opção aparenta ser a responsável pela alteração na frequência, já que não se espera um aumento ou diminuição da massa dos átomos das amostras pela irradiação gama de energia relativamente baixa, como no caso deste trabalho. Dado que a constante elástica  $k$  está diretamente relacionada à energia potencial do sistema por:

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad (10)$$

segue assim que a diminuição do valor de  $k$  representa uma diminuição da concavidade da energia potencial.

De modo geral, isso quer dizer que a alteração causada pela radiação gama no mineral pode de algum modo modificar a interação entre os átomos.

### **5.3. Considerações**

No decorrer da análise dos dados foi percebido que o passo do monocromador, utilizado para as medidas da transmitância e da refletância, não estava avançando a cada 1 nm como havia sido estabelecido nas configurações iniciais da interface, com isso os comprimentos de onda apresentaram uma variação de aproximadamente 40 nm. Por este motivo houve a necessidade de corrigir este detalhe manualmente na fase de preparação dos dados para apresentação deste trabalho.

Como houve a necessidade de utilizar empresa externa para o tratamento radioativo e após este tratamento as rochas foram transportadas e devolvidas para serem feitas as novas medidas, o ponto analisado em cada técnica de caracterização não se manteve o mesmo.

## Conclusão

Utilizando as técnicas de caracterização ópticas de transmitância, refletância e fotoluminescência e uma técnica de caracterização estrutural, espalhamento Raman, foi analisado o efeito do tratamento por radiação gama em rochas carbonáceas do tipo calcita e dolomita. As rochas em questão apresentaram uma variação espectral quando analisadas com as técnicas ópticas. Com a utilização do detector de Si nos casos de transmitância e refletância os padrões espectrais encontrados após o tratamento apresentavam uma grande alteração quando comparado ao espectro original, tanto em intensidade quanto no padrão da curva característica do espectro. Ao se utilizar um detector de InAs para analisar os mesmos espectros as alterações se deram apenas na intensidade da luz transmitida e refletida.

Na técnica de FL houve também variações em níveis de intensidade em determinadas faixas de comprimento de onda. Foi possível ainda encontrar uma relação entre os picos apresentados no espectro com possíveis inclusões de outros elementos na calcita, o que nos revela uma certa impureza presente no mineral. No caso da dolomita, e por ela possuir muitas inclusões de basalto, a comparação dos espectros de fotoluminescência não resultou em dados muito conclusivos.

Quando se fez uso da técnica de análise estrutural vimos que os picos característicos dos modos vibracionais de ambas as rochas praticamente se mantiveram inalterados após o tratamento por radiação, havendo alterações mais significativas em termos de intensidade relativa dos picos e o deslocamento dos picos 1, 2, 4, 5 e 6 no caso da dolomita.

Os minerais estudados nesse trabalho possuem em sua composição o elemento carbono, elemento que também está presente nos meteoros classificados como condritos carbonáceos. A calcita pura possui 12% de sua massa molar composta por carbono enquanto a dolomita possui 13%. A quantidade de carbono presente nessas rochas é até quatro vezes maior do que em condritos carbonáceos (3%).

De modo geral podemos concluir que a incidência de radiação gama sobre minerais do tipo carbonáceos é capaz de provocar alterações em níveis eletrônicos e estruturais, mesmo tendo sido apenas 60 min o tempo de atividade radioativa sobre a

amostra. Com isso imaginamos que o efeito da radiação no espaço sobre esse mesmo tipo de mineral possa causar ainda mais alterações e talvez até alterações mais significativas.

Pretendemos, em um estudo futuro, manter a linha de pesquisa, porém refinando os métodos de análise a fim de minimizar as incertezas de natureza instrumental e experimental. Almejamos ainda fazer uso de uma fonte radioativa com maior energia e ainda elevar a atividade sobre a amostra para, quem sabe, obtermos mais alterações significativas nos minerais.

## Bibliografia

- AUDI, G. et al. The NUBASE Evaluation of Nuclear and Decay Properties. **Nuclear Physics A**, v. 729, p. 3-128, 2003.
- BARMARIN, G. Database of luminescent Minerals. **Dolomite**, 2010a. Disponível em: <<https://www.fluomin.org/uk/fiche.php?id=322>>. Acesso em: 22 de Novembro de 2018.
- BARMARIN, G. Database of luminescent Minerals. **Calcite**, 2010b. Disponível em: <<https://www.fluomin.org/uk/fiche.php?id=157>>. Acesso em: 21 de Novembro de 2018.
- BASTOS, T. C. D. M. **Modelagem de efeitos térmicos em condritos carbonáceos: Uma aplicação à família de Eos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro. 2012.
- BRANCO, P. M.; CHAVES, M. L. S. C. A Mineralogia e alguns de seus minerais raros ou de gênese exótica. **Terræ Didática**, v. 2, p. 75-85, 2006.
- DE LA PIERRE, M. et al. The Raman spectrum of CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite: A combination experimental and computational study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, Abril 2014.
- FREZZOTTI, M. L.; TECCE, F.; CASAGLI, A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 112, p. 1-20, 2012.
- GONÇALVES, M. C. Propriedades ópticas dos materiais: O controlo da radiação solar é um dos factores determinantes no design sustentado de edifícios. **Arquitectura e Vida**, Lisboa, p. 80-86, Maio 2004.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 4, 2009.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 4, 2012.
- HECHT, E. **Óptica**. 2ª. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Tradução de Rualdo Menegat. 23ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

MACHADO, F. S. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Belo Horizonte. 2010.

MENDOZA, C. A. D. **Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Parede Simples produzidos por CVD em Alto Vácuo**. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica (PUC Rio). Rio de Janeiro. 2014.

NICKEL, E. H. The definition of a mineral. **The Canadian Mineralogist.**, v. 33, p. 689-690, 1995.

RIBEIRO, A. R. et al. Luz: História, Natureza e Aplicações. **Sociedade Portuguesa de Física**, v. 39, p. 6-13, Junho 2016.

SCIENTIFIC, H. Characterization of Kerogen Structure of Oil Shale Using Raman Spectroscopy. **AZO Materials**, 2013. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8893>>. Acesso em: 21 de Novembro de 2018.

SOOD, A. K. et al. Raman study of temperature dependence of lattice modes in calcite. **Pramana**, v. 16, n. 1, p. 1-16, Janeiro 1981.

SUN, J. et al. A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 158-162, 2014.