

BR 90 22 720

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

INDUÇÃO DE COR, POR IRRADIAÇÃO, EM CRISTAIS DE TOPÁZIO

Antonio Carlos CASTAGNET, Héctor Carlos Camilo ROCCA e
Maria Elisa Chuery M. ROSTELATO

IPEN - PUB -- 264

PUBLICAÇÃO IPEN 264

AGOSTO/1989

SÃO PAULO

INDUÇÃO DE COR, POR IRRADIAÇÃO, EM CRISTAIS DE TOPÁZIO

**Antonio Carlos CASTAGNET, Héctor Carlos Camilo ROCCA e
Maria Elisa Chuery M. ROSTELATO**

DEPARTAMENTO DE APLICAÇÕES NA ENGENHARIA E NA INDÚSTRIA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B13.30

**COLOR
COLOR CENTERS
CRYSTALS
IRRADIATION**

IPEN - Doc - 3374

Aprovado para publicação em 22/06/89.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

INDUÇÃO DE COR, POR IRRADIAÇÃO, EM CRISTAIS DE TOPÁZIO

Antonio Carlos GASTAGNET, Héctor Carlos Camilo ROCCA
e Maria Elisa Chuery M. ROSTELATO.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

A presença de defeitos e impurezas na rede cristalina altera a distribuição do campo elétrico de um cristal, permitindo que alguns elétrons possam ocupar níveis de energia localizados dentro da faixa proibida.

As radiações ionizantes fornecem a energia necessária para que os elétrons, originalmente ligados aos átomos do cristal, possam, efetivamente ocupar esses níveis, criando assim, centros de cor.

Dependendo da natureza e energia da radiação utilizada, é possível produzir defeitos em regiões do cristal, gerando centros de cor.

Com base nessas premissas, o Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria (TE) desenvolveu uma técnica de indução de cor em cristais de topázio, originalmente incolores, utilizando o reator nuclear IEA-R1.

As amostras foram irradiadas em um invólucro de ferro, revestido internamente com cádmio. O ferro e principalmente o cádmio, absorvem os nêutrons térmicos que poderiam ativar as impurezas do cristal e gerar, assim, radioisótopos de meia-vida longa.

Os nêutrons epitérmicos que ultrapassam as barreiras do ferro e do cádmio, ao interagirem com os átomos do cristal, provocam defeitos na rede cristalina, subsequentemente convertidos em novos centros de cor, por processos de ionização.

O procedimento utilizado pelo TE induz a cor azul permanente nos cristais de topázio.

RADIATION INDUCED COLOR IN TOPAZ CRYSTALS

**Antonio Carlos GASTAGNET, Héctor Carlos Camilo ROCCA
e Maria Elisa Chuery M. ROSTELATO**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11.049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil**

ABSTRACT

The presence of defects and impurities in the crystal lattice alters the electric field distribution within the crystal, allowing the electrons to occupy energy levels in the forbidden band.

Ionizing radiation supply the required energy to permit the electrons originally bound to lattice atoms, to occupy effectively those intermediate levels, forming color centers.

Depending upon the nature and energy of the radiation, it is possible to produce defects in regions of the crystal, generating color centers.

Based on these premises, a technique to induce color in originally colorless topaz, by using the IEA-R1 nuclear reactor, was developed at Engineering and Industrial Application Department (TE).

Samples were irradiated inside iron capsules coated with cadmium foils. The iron, and principally the cadmium, absorb the thermal neutrons that could activate crystal impurities generating long-lived radioisotopes.

The epithermal neutrons that overpass the iron and cadmium barriers interact with the crystal atoms, causing lattice defects which give rise to color center, by subsequent ionization processes.

The procedure used at TE induces permanent blue color, in natural colorless topaz.

1.0.0 INTRODUÇÃO

Em 1904, Sir William Crookes descobriu que alguns diamantes incolores adquiriam uma tênue coloração verde, após terem sido expostos à radiação proveniente de uma fonte intensa de rádio-226.

A partir de então e muito antes de que os aspectos científicos desse processo de coloração fossem conhecidos, os comerciantes de pedras preciosas desenvolveram métodos empíricos de irradiação, para colorir diamantes de qualidade inferior.

Visando otimizar as condições de irradiação e obter uma coloração mais uniforme, as pedras eram geralmente imersas, por período de vários meses, em sais de cloreto ou brometo de rádio.

Esse procedimento nunca foi completamente satisfatório, em decorrência da contaminação radioativa originada na superfície dos cristais e dos riscos de inalação de radônio por parte dos operários encarregados de executar o tratamento.

Posteriormente apareceram técnicas modernas de irradiação, utilizando ciclotrons e outros aceleradores de partículas. Embora a cor obtida com aceleradores é de fato mais intensa que a originada por irradiação com rádio-226, sem os riscos inerentes ao manuseio desses sais, persiste o problema da limitada penetração das partículas responsáveis pela indução de cor em ambos os casos.

A disponibilidade de fontes intensas de radiação gama, particularmente as de Co-60, e de reatores nucleares de pesquisa, abriu novas perspectivas no aperfeiçoamento das técnicas de coloração de pedras preciosas por irradiação, permitindo estender esse tipo de tratamento a outras variedades de gemas além dos diamantes.

Considerando a importância especial que teria para a economia do Brasil, a transformação do topázio incolor, que é abundante em várias regiões do País, no valioso topázio azul (raramente encontrado), os autores desenvolveram experimentalmente, em 1980, um processo satisfatório para a indução de cor, utilizando o reator nuclear IEA-R1.

Este trabalho contou com a inestimável colaboração e estímulo do Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco, gemologista de conceituado renome no Brasil, a quem os autores expressam o seu reconhecimento.

2.0.0 FUNDAMENTOS DA COLORAÇÃO DE CRISTAIS

O estudo dos processos fundamentais que originam a cor dos cristais pertence à área da física do estado sólido dos materiais e está inteiramente distante das pretensões deste trabalho acrescentar fatos novos nessa especialidade.

Portanto, nesta seção, nos limitaremos a reproduzir, em forma resumida, conceitos extraídos de excelentes artigos (1,2).

2.1.0 Natureza e causas da cor

As cores são a representação subjetiva, feita por nosso cérebro, dos sinais que lhe são enviados pelos olhos através do nervo ótico, em resposta aos estímulos provocados nesses órgãos, por radiação eletromagnética numa faixa relativamente estreita de comprimento de onda, conhecida como luz visível.

Essa faixa estende-se de 400nm a 700nm, aproximadamente, o que corresponde a energias entre 3,1eV e 1,77eV.

Basicamente, as cores têm origem em algum dos fenômenos seguintes:

- emissão direta de luz colorida;
- absorção seletiva de determinados comprimentos de onda e transmissão de outros;
- dispersão da luz (refração e difração).

Em todos os casos porém, a causa última pode ser explicada com base na excitação eletrônica da matéria, mesmo que, às vezes, como acontece com a refração e a difração da luz, uma análise menos profunda, pelos métodos da física óptica e geométrica, seja mais informativa.

2.1.1 A cor nos átomos isolados

Os estados de maior interesse, na análise da cor, são os vários níveis de energia em que os elétrons podem estar situados. As cores resultam das transições de elétrons não emparelhados que são, muito frequentemente, os mais externos dos átomos, isto é, os elétrons de valência, que participam das ligações químicas.

Para esses elétrons existe uma variedade de estados excitados, em que as diferenças de energia entre dois níveis sucessivos decrescem e se situam na faixa da luz visível, a medida que a energia do elétron aumenta até o limite de ionização.

2.1.2.0 A cor nas moléculas e na matéria condensada

2.1.2.1 Excitações mecânicas

Quando os átomos se recombinaem para constituir moléculas ou condensam para formar um líquido ou um sólido, surgem novos modos de excitação, capazes de originar cores. Entre esses novos processos estão incluídas as vibrações e rotações mecânicas que não são possíveis em átomos isolados.

2.1.2.2 Transições eletrônicas no campo elétrico dos cristais

Nas moléculas e em muitos sólidos, as bandas de absorção dos elétrons de valência ficam deslocadas para a região ultravioleta do espectro, e eles não estão mais disponíveis para a produção de cor. Somente elétrons em estados excepcionais restam para dar origem à cor.

Os átomos dos metais das séries de transição, possuem camadas internas parcialmente ocupadas por elétrons sendo que alguns deles não estão emparelhados. Esses elétrons não emparelhados têm estados excitados que caem, frequentemente, no espectro visível e são responsáveis por uma ampla variedade de cores intensas.

Por exemplo, tanto o rubi quanto a esmeralda derivam suas cores do cromo, em quantidade de traços.

O material básico do rubi é o coríndon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que em estado puro é incolor. Com a substituição de uma pequena percentagem de íons de alumínio por íons de cromo (Cr^{+++}) obtêm-se a cor vermelha brilhante do rubi, em virtude dos estados excitados que os três elétrons não emparelhados dos íons de Cr podem assumir, quando imersos no campo elétrico do cristal.

A importância do campo elétrico do cristal na cor resultante, fica evidenciada pelo fato de que a mesma impureza do cromo na rede cristalina da esmeralda, que é silicato de alumínio e berílio ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), dá origem à cor verde.

Na alexandrita, pedra valiosa pela sua raridade, a cor também é originada por íons de cromo que ocupam o lugar do alumínio. Neste caso, a matriz cristalina corresponde a um aluminato de berílio (BeAl_2O_4) e o campo elétrico que circunda os íons de cromo é menor que no rubi, porém maior que na esmeralda. Como resultado, a cor da alexandrita tem uma composição espectral intermediária entre o rubi e a esmeralda, transmitindo intensidades balanceadas de verde e vermelho. O quase equilíbrio entre essas duas faixas de cor tem um efeito notável: sob a luz solar, rica em azul, a pedra aparece azul esverdeada e exposta à luz avermelhada de uma vela (ou de uma lâmpada incandescente) exhibe a cor vermelha.

A água marinha, o jade e o quartzo citrino derivam suas cores de mecanismos similares aos do rubi e da esmeralda, mas o metal de transição que constitui a impureza é o ferro em vez do cromo.

2.1.2.3 Centros de cor

O mecanismo físico responsável pelas cores derivadas do campo elétrico dos cristais não está confinado apenas aos elétrons de valência nos íons dos metais de transição.

Na realidade os elétrons não precisam pertencer a nenhum átomo em particular. Um elétron em excesso, desvinculado de qualquer átomo isolado, será suficiente para produzir a cor, desde que possa ser retido em algum defeito estrutural, tal como um íon não existente ou uma impureza. Também uma "lacuna" -ausência de um elétron em um par- pode

ter o mesmo efeito. As anomalias desta classe denominam-se centros de cor ou centros F (da palavra alemã "Farbe", que significa cor).

Em alguns materiais, a própria luz solar faz esvaecer os centros de cor. Por exemplo, alguns topázios incolores, quando expostos a radiação gama ou de raios-X, adquirem uma tonalidade marron-laranja profunda, que desaparece após poucos dias de exposição à luz solar. Porém, o topázio natural da mesma cor é bastante estável.

2.1.2.4 Fenômenos de espalhamento e interferência de luz

Em todos os casos analisados nas seções precedentes, a cor deriva seja da emissão de luz colorida (fluorescência) ou da absorção seletiva de determinados comprimentos de onda da luz branca e transmissão dos restantes.

Porém, existe um outro grupo de fenômenos geradores de cor baseados na mudança de direção da luz como consequência de sua interação com a matéria. A mudança de direção é a causa primária da cor na refração e difração da luz, onde a magnitude do espalhamento pode variar com o comprimento de onda. Na dispersão da luz por pequenas partículas, a deflexão de qualquer fóton em particular, não é uma função determinística do comprimento de onda, mas a intensidade da luz dispersada sim depende desse comprimento.

A interferência dá lugar ao aparecimento de cor por causa da interação da luz com a luz, mas, para que isso aconteça, necessita-se também, de uma mudança na direção do feixe original.

A refração origina os "flashes" de cor característicos dos diamantes e, em menor escala, de outras gemas transparentes lapidadas.

3.0.0 COLORAÇÃO POR IRRADIAÇÃO

A radiação ionizante de alta energia e os nêutrons, ao interagirem com a matéria, podem alterar a cor original de um cristal ou induzirem uma determinada cor no caso de cristais inicialmente incolores.

As cores induzidas pela radiação podem ser explicadas com base na formação de centros de cor. Conforme foi mencionado na seção 2.1.2.3, a formação de centros de cor requer a existência prévia de defeitos e/ou impurezas na rede cristalina.

Os defeitos podem ser produzidos pela própria radiação, especialmente se ela é radiação ionizante de energia elevada ou está constituída por um fluxo de nêutrons, tal como acontece num reator nuclear. Neste último caso, além dos defeitos na rede cristalina, podem aparecer impurezas derivadas das transmutações e desintegrações nucleares.

A existência de defeitos ou impurezas é condição necessária, mas não suficiente, para a coloração dos cristais. A formação de centros de cor requer que um elétron seja promovido ao nível intermediário de energia criado (na faixa proibida) pelo defeito, ou que seja produzida uma lacuna, nas proximidades de uma impureza, mediante a expulsão de um elétron de um par. Ambos os efeitos, a ligação de elétrons nos níveis energéticos associados à presença de defeitos e a formação de lacunas por expulsão de elétrons de valência, podem ser conseguidos bombardeando o cristal com radiação ionizante ou com nêutrons.

3.1.0 A intensidade da cor em função dos parâmetros de irradiação

O processo de indução de cor por irradiação é bastante complexo, em virtude dos seguintes fatores:

- a) a cor depende de defeitos e impurezas pré-existentes no cristal;
- b) a radiação pode provocar novos defeitos, criar outras impurezas (no caso de nêutrons ou fótons de alta energia), e formar e destruir centros de cor ao mesmo tempo;
- c) a estabilidade dos centros de cor depende da natureza do cristal e, no caso dos defeitos induzidos por irradiação, da energia e tipo de radiação;
- d) a concentração final dos centros de cor num processo de radiação, para um determinado cristal, depende da intensidade ou fluxo de radiação e do tempo de irradiação.

Experimentalmente, verifica-se que em um processo de irradiação de cristais originalmente incolores, a intensidade da cor aumenta em função do tempo, até atingir um valor de quase saturação, que depende da intensidade da radiação incidente.

Após ter alcançado o valor de saturação, a cor só pode ser intensificada mediante o aumento de intensidade da radiação incidente. Uma primeira aproximação da variação do coeficiente de absorção da luz μ em função do tempo t , durante a irradiação, está dada por:

$$\mu = \mu_{\infty} (1 - e^{-at}) \quad (1)$$

onde:

μ : coeficiente de absorção para $t = \infty$

a : constante

Admitindo a proporcionalidade entre o coeficiente de absorção e a concentração "n" de centros de cor (número de centros por centímetro cúbico de material), obtêm-se:

$$n = n_{\infty} (1 - e^{-bt}) \quad (2)$$

sendo:

n_{∞} : concentração de centros para $t = \infty$

b : constante

As equações (1) e (2) estão baseadas na suposição de que o valor de saturação está pré-definido pela existência de um número limitado "N" de centros potenciais de cor, que podem ser transformados em centros efetivos.

Nesse caso, se "n" é o número de centros efetivos, no tempo t , a quantidade de centros que ainda podem ser transformados em efetivos é $(N - n)$.

Considerando que para outras condições fixas, a taxa de formação dos centros de cor é proporcional ao número de centros potenciais remanescentes, resulta:

$$\frac{dn}{dt} = b (N - n) \quad (3)$$

ou seja:

$$\frac{dn}{N-n} = b dt \quad (4)$$

de onde:

$$N - n = C e^{-bt} \quad (5)$$

Para $t = 0$, $n = 0$: portanto $C = N$

então:

$$n = N (1 - e^{-bt}) \quad \text{centros/cm}^3 \quad (6)$$

Para $t = \infty$, $n = n_{\infty} = N$, e obtém-se a equação:

$$n = n_{\infty} (1 - e^{-bt}) \text{ idêntica a eq. (2)}$$

Na prática, as equações (1) e (2) estão afetadas de erro, por duas razões:

- 1) a relação experimental $n = f(t)$ cresce inicialmente mais rápido que a eq. (2);
- 2) na eq. (2), n_{∞} resulta independente da intensidade da radiação incidente, o que também contraria a evidência experimental.

Para desenvolver um modelo matemático que represente melhor o processo físico da indução de cor por irradiação, devem ser considerados os seguintes postulados:

- 1) independentemente dos centros potenciais de cor que possam existir originalmente num cristal, a radiação gera novos centros de cor, num processo em que, ao mesmo tempo, parte deles é destruída (por recombinação ou pela própria radiação);
- 2) com relação aos centros potenciais pré-existentes, a radiação atua em dois sentidos opostos: por um lado destrói esses centros e por outro os converte em centros efetivos;
- 3) parte dos centros efetivos, formados a partir dos centros potenciais, é também destruída pela radiação.

O primeiro postulado está representado pela equação diferencial:

$$\frac{dn_1}{dt} = a_1 - b_1 n_1 \quad (7)$$

onde "a₁" e "b₁" são constantes que dependem do tipo e intensidade da radiação utilizada e da natureza do material.

A solução da eq. (7) é:

$$n_1 = \frac{a_1}{b_1} (1 - e^{-b_1 t}) \quad (8)$$

Para $t = \infty$:

$$n_1 = n_{1\infty} = \frac{a_1}{b_1} \quad \text{ou} \quad n_1 = n_{1\infty} (1 - e^{-b_1 t}) \quad (9)$$

O segundo postulado implica no desaparecimento dos centros potenciais, seja porque eles são destruídos pela radiação ou convertidos por ela em centros efetivos de cor. É lógico supor que, num instante qualquer, a taxa de desaparecimento dos centros potenciais será diretamente proporcional ao número de centros remanescentes nesse instante.

Matematicamente:

$$\frac{dN_2}{dt} = -b_2 N_2 \quad (10)$$

onde " b_2 " é uma constante que depende, entre outros fatores, da intensidade da radiação e " N_2 " representa o número de centros potenciais "sobreviventes" no tempo t .

Integrando a eq. (10) obtêm-se:

$$N_2(t) = N_{20} e^{-b_2 t} \quad (11)$$

sendo N_{20} o número de centros potenciais que existiam inicialmente ($t = 0$) no cristal.

Por último, o terceiro postulado pode ser expressado pela equação:

$$\frac{dn_3}{dt} = N_2(t) a_3 - b_3 n_3 \quad (12)$$

onde:

n_3 : centros efetivos existentes no tempo t , criados a partir dos centros potenciais;

a_3, b_3 : constantes que dependem da intensidade da radiação.

O primeiro termo do segundo membro representa a taxa de transformação de centros potenciais remanescentes em centros efetivos e o segundo termo a taxa de destruição desses últimos.

Substituindo $N_2(t)$ pela eq. (11).

$$\frac{dn_3}{dt} = a_3 N_{20} e^{-b_2 t} - b_3 n_3 \quad (13)$$

$$\frac{dn_3}{dt} + b_3 n_3 = a_3 N_{20} e^{-b_2 t} \quad (14)$$

Resolvendo:

$$n_3 = C e^{-b_3 t} + e^{-b_3 t} \int_0^t e^{b_3 t} a_3 N_{20} e^{-b_2 t} dt \quad (15)$$

$$n_3 = C e^{-b_3 t} + \frac{a_3 N_{20}}{b_3 - b_2} (e^{-b_2 t} - e^{-b_3 t}) \quad (16)$$

Para $t = 0$, $n_3 = 0$; portanto $C = 0$ e:

$$n_3 = \frac{a_3}{b_3 - b_2} N_{20} (e^{-b_2 t} - e^{-b_3 t}) \quad (17)$$

Multiplicando e dividindo o 2º membro por b_2 e chamando

$$\frac{a_3}{b_2} N_{20} = N'_{20} \quad (18)$$

resultará:

$$n_3 = \frac{b_2}{b_3 - b_2} N'_{20} (e^{-b_2 t} - e^{-b_3 t}) \quad (19)$$

expressão inteiramente análoga à lei que rege a formação de produtos radioativos por decaimento de radionuclídeos de meia-vida curta.

O número total de centros de centros cor, no instante t , será:

$$n = n_1 + n_3 = \frac{a_1}{b_1} (1 - e^{-b_1 t}) + \frac{b_2}{b_3 - b_2} (e^{-b_2 t} - e^{-b_3 t}) \quad (20)$$

Se a destruição dos centros n_3 se processa do mesmo modo que a dos centros n_1 (como cabe esperar), então $b_3 = b_1$ e a eq. (20) pode ser escrita como:

$$n = \frac{a_1}{b_1} - \left(\frac{a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1 - b_2} \right) e^{-b_1 t} + \frac{b_2}{b_1 - b_2} e^{-b_2 t} \quad (21)$$

ou:

$$n = A - (A + B) e^{-b_1 t} + B e^{-b_2 t} \quad (22)$$

Esta fórmula tem um máximo quando:

$$b_1 (A + B) e^{-b_1 t} = b_2 B e^{-b_2 t} \quad (23)$$

que explica o decréscimo da coloração após ultrapassar uma determinada dose, já observada em 1928, por Jendrzejowsky (6), na irradiação com partículas alfa.

A equação (22) descreve convenientemente os processos de coloração que envolvem a produção de uma densidade elevada de centros de cor, como são os casos da irradiação com partículas alfa e com o reator nuclear.

3.2.0 Coloração de minerais provocada pela radioatividade natural

Alguns minerais cristalizados, como o quartzo e o topázio apresentam, às vezes, cores naturais.

No decorrer deste trabalho comprovou-se que, em geral, essas cores desaparecem por aquecimento dos cristais a temperaturas entre 200°C e 400°C, mas podem ser recuperadas, depois, por irradiação.

Considerando que os processos de formação dos cristais ocorrem a temperaturas superiores às mencionadas, cabe supor que, após completa da a cristalização, os cristais eram incolores. Portanto é muito provável que a coloração desses cristais tenha sido causada pela radioa-

tividade natural das próprias pedras ou dos mineirais circundantes. Nesse caso, os cristais assim coloridos viriam a ser verdadeiros dosímetros naturais e indicadores da existência, presente ou passada, de minerais radioativos.

3.2.3 Princípio de seleção natural das cores

Como a intensidade da radiação natural é relativamente baixa, a concentração de centros instáveis de cor, criado por ela, não pode superar um limite também baixo. Antes de que novos centros possam ser formados, os centros por ventura existentes se esvaecem. Portanto, nos casos em que a coloração induzida pela radioatividade natural é ainda perceptível, os centros de cor devem ser bastante estáveis contra os procesos naturais de descoloração, particularmente aos provocados pela temperatura.

Consequentemente, existe uma seleção natural dos centros de cor mais estáveis, o que tem sido corroborado por uma série de experiências. Por exemplo, a silvita, que pode ser colorida facilmente de púrpura por irradiação, jamais apresenta essa cor na natureza, em virtude da instabilidade dos centros correspondentes a essa coloração.

4.0.0 TÉCNICA PARA A INDUÇÃO DE COR POR IRRADIAÇÃO

Basicamente, o reator nuclear oferece duas possibilidades para a irradiação de cristais: 1) durante os períodos de desligamento ("shut down") e 2) em operação normal.

No primeiro caso, tem-se um fluxo de radiação gama decrescente em função do tempo, com fótons de várias energias, onde prevalece uma energia média de 0,6MeV, aproximadamente. A taxa de dose gama, conforme medições feitas pelo TE em 1975, parte de cerca de 7Mrad/h e decresce, em forma assintótica para o valor de 3,5Mrad/h, aproximadamente.

A experiência demonstrou que estas condições de irradiação não são suficientes para induzir uma cor aceitável, nos cristais de topázio incolor, no período máximo disponível de cerca de 50 horas, durante os fins de semana.

No segundo caso, a intensidade de radiação gama no caroço do reator deve ser constante e bem maior que no primeiro, mas existe o problema da ativação das pedras assim tratadas, por captura de nêutrons térmicos.

Os nêutrons epitérmicos, por outro lado, podem contribuir à formação de defeitos na rede cristalina, como consequência do deslocamento dos núcleos atômicos que participam dos choques elásticos.

Para analisar, em escala atômica, a produção de átomos deslocados, pode começar-se pelo cálculo da energia média que um nêutron rápido transmite a um íon da rede, em um choque. Essa energia está dada por

$$\overline{\Delta E} = \frac{2 E_0 m M}{(m + M)^2} \text{ MeV}$$

onde:

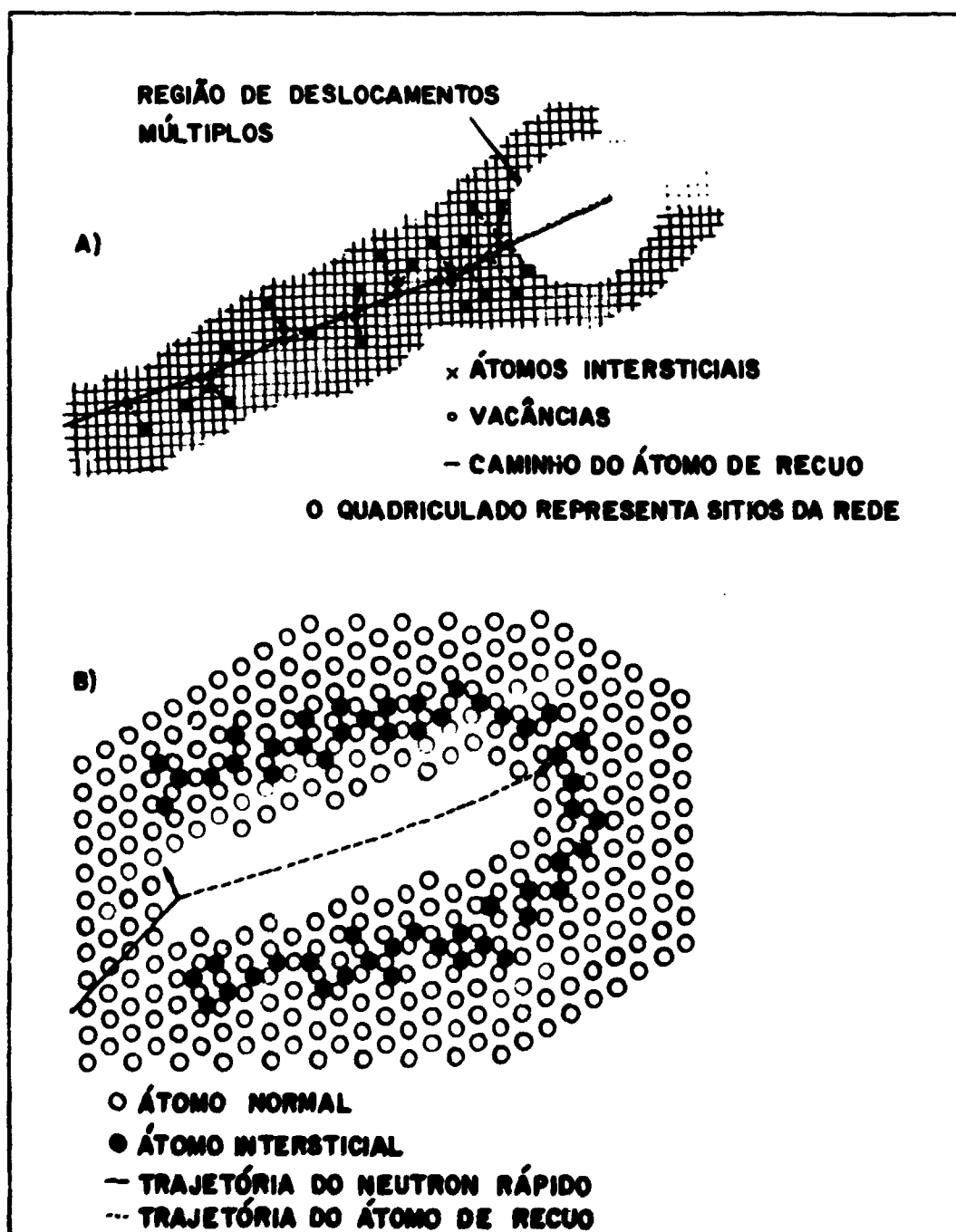
E_0 : energia do nêutron (MeV);

M : massa do íon;

m : massa do nêutron.

Por exemplo, quando um nêutron de fissão possuindo energia de 2MeV colide elasticamente com um átomo de silício ou de alumínio, forma-se um átomo de recuo primário, com cerca de 135keV. Os eventos atômicos, que presumivelmente ocorrem como consequência do movimento do átomo de recuo através da rede cristalina, estão representados na figura 1 (a e b).

Inicialmente, e enquanto sua energia ultrapassar um determinado limiar, o átomo de recuo primário colidirá elasticamente com átomos da matriz cristalina, deixando detrás de si um rastro de pares intersticiais, (vacâncias e átomos deslocados). Entre essas colisões de deslocamento (que formam os pares intersticiais) o átomo de recuo primário perde sua energia mediante colisões inelásticas ou colisões elásticas fracas e por ionização, o que deriva apenas num vestígio tênue



**Fig.1.- A) TRAJETÓRIA DO ÁTOMO DE RECUO PRIMÁRIO E DANOS PRODUZIDOS NA REDE;
 B) REPRESENTAÇÃO CONCEITUAL DA REGIÃO DE DESLOCAMENTOS MÚLTIPLOS.**

de material aquecido, denominado, às vezes, rastro térmico ("thermal spike"). A elevação da temperatura do material, localizado ao longo do rastro térmico, foi estimada em 40°C .

Finalmente, no fim do percurso, quando a energia do átomo de recuo atinge um valor abaixo do limiar (que depende do número atômico), o caminho médio livre entre colisões de deslocamento torna-se da ordem dos espaços interatômicos, e cada colisão resulta em um átomo deslocado. Nessa região, a dissipação de energia da partícula rápida pode ser vista como originada pela introdução de uma grande quantidade de calor num ponto localizado e que eleva fortemente a temperatura do material circundante.

Os cálculos de alguns autores (2,6) indicam que a duração possível de uma região com temperatura da ordem de 1000°K (727°C), envolvendo aproximadamente 5000 átomos, deve estar em torno de 10^{-10} segundos a 10^{-11} segundos.

Portanto, presume-se que o extremo final da trajetória do átomo de recuo primário é uma região abrangendo de 1000 a 10.000 átomos, onde, durante um brevíssimo intervalo de tempo, houve fusão e fluxo turbulento localizado.

Em adição a estes efeitos causados pelo deslocamento dos átomos, o cristal sofrerá também, por ser isolante elétrico, danos provocados pela ionização. Os elétrons liberados no processo de ionização podem ficar ligados às imperfeições ou impurezas da rede cristalina, originando mudanças permanentes das propriedades físicas (por exemplo, alteração ou indução de cor).

As considerações precedentes permitem concluir que o reator nuclear em operação constitui uma excelente fonte de irradiação para a colocação de cristais, desde que sejam satisfeitos os seguintes requisitos:

- 1) eliminação de nêutrons térmicos para diminuir a ativação de impurezas e outros elementos constitutivos do cristal;
- 2) tratamento restrito a cristais em cuja composição não entrem elementos que possam gerar radioisótopos de vida longa por captura de nêutrons epitérmicos.

A primeira condição pode ser satisfeita colocando-se os cristais num invólucro de ferro revestido internamente por uma camada de cádmio de 0,5mm de espessura.

O invólucro de ferro e, fundamentalmente o revestimento de cádmio absorvem os nêutrons térmicos, gerando raios gama de captura de várias energias que, para as condições destes ensaios, podem ser assimilados a fontes radioativas com a distribuição de atividades e energias mostrados na Tabela 1.

Como os cristais estão dentro do invólucro, a geometria de irradiação é ótima. Por outro lado, os elétrons expulsos na interação com raios gama de alta energia têm a possibilidade de serem deslocados a grande distância dos átomos originários, o que dificulta a recombinação dos íons e assegura a estabilidade dos centros de cor assim formados.

TABELA 1 Atividades equivalentes, em becquerel, supondo um fóton por desintegração, para raios gama de captura em ferro e cádmio.

FERRO		CÁDMIO	
INTERVALO DE ENERGIAS (MeV)	ATIVIDADE (bqx10 ¹⁰)	INTERVALO DE ENERGIAS (MeV)	ATIVIDADE (bqx10 ¹⁰)
0 - 2	551	0,56	24.920
2 - 4	363	0,66	7.119
4 - 6	348	0,73	3.559
6 - 7,3	237	0,76 - 2	13.882
7,636	540	2 - 5	8.010
8 - 9,3	55	5 - 9	4.769

A segunda condição implica na escolha de determinadas pedras e na medição cuidadosa da eventual atividade gerada durante o processo. Essa atividade pode ser limitada, em parte, diminuindo o tempo de irradiação.

Na prática, para o tratamento dos cristais, utiliza-se um dispositivo porta-cápsulas, análogo ao usado normalmente para a irradiação de amostras no reator IEA-R1. A seção tubular onde vão alojadas as cápsulas de alumínio (cinco no total) que contém as pedras, é feita em aço inoxidável e revestida internamente com uma lâmina de cádmio de 0,5mm de espessura.

Os cristais são irradiados, nessas condições, durante períodos de 8 ou 16 horas, dependendo da natureza do material e da intensidade de cor desejada.

Após a irradiação, as pedras são aquecidas num forno com temperaturas entre 250°C e 350°C, para depurar e estabilizar a cor na tonalidade e intensidade definitivas.

A atividade gama remanescente de cada pedra é analisada em um espectrômetro multicanal e a radiação beta medida com um tubo Geiger com janela de mica.

Conforme a experiência acumulada na irradiação de topázio incolor e posterior análise por espectrometria gama com detector de Ge(Li), as principais impurezas ativadas por nêutrons são:

Elementos	Meia-vida
^{24}Na	14,96h
^{42}K	12,36h
^{46}Sc	83,82d
^{59}Fe	45,1d
^{72}Ga	14,1d
^{124}Sb	60,3d
^{198}Au	2,69d

O elemento mais importante do ponto de vista radiológico é o ^{46}Sc que em todos os ensaios realizados apresentou sempre a maior atividade remanescente depois de algumas semanas de decaimento.

Algumas pedras apresentaram atividade correspondente ao ^{134}Cs , de meia-vida 2,07 anos e, conseqüentemente, foram tratadas como rejeitos radioativos.

A estabilidade da cor azul, induzida nos topázios, foi comprovada por medições de absorvância óptica no comprimento de onda de 580mm repetidas ao longo de um mês. A amostra usada nestas experiências foi exposta por longos períodos à luz solar.

5.0.0 PROCEDIMENTO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA UTILIZADO

Para assegurar a devida proteção da população em geral, e dos usuários de pedras irradiadas em particular, foram definidos alguns procedimentos que eliminam a possibilidade de pedras ainda ativas saírem do IPEN.

Qualquer transferência de pedras (ativas ou não) entre diferentes setores do IPEN é feita sob recibo que define o número de pedras e a massa total compreendida. Em todo momento existe um controle da fração de cada lote que está em determinada fase do processo.

Todas as pedras irradiadas no reator IEA-R1 permanecem na piscina, depois da irradiação, pelo período de uma semana, com a finalidade de deixar decair os elementos de meia-vida curta formados, especialmente o Na-24.

Posteriormente as cápsulas são abertas e procede-se ao tratamento térmico já indicado (4.0.0), sendo as pedras então, guardadas sob blindagem por um período mínimo de três meses.

Transcorrido esse prazo, as pedras são medidas individualmente utilizando-se um detector Geiger, de geometria definida, previamente calibrado.

As pedras que apresentarem atividades inferiores a 15Bq/g são liberadas e entregues aos contratantes do serviço junto com um atestado emitido pelo setor responsável pela Proteção Radiológica.

Quanto às pedras cujas atividades ultrapassem os 15Bq/g, são novamente guardadas por um período de um mês.

Passado esse novo prazo, o processo de verificação da atividade é então repetido e se a pedra continuar ativa depois de 12 meses, é considerada como rejeito, sendo quebrada antes de ser entregue ao pessoal encarregado do tratamento dos rejeitos radioativos.

De forma geral, as atividades dos topázios irradiados decaem por baixo do limite estabelecido em um prazo de 4 a 6 meses. Evidentemente, esse tempo está relacionado à concentração de impurezas ativáveis, que como já foi dito é formada quase que exclusivamente pelo elemento escândio.

Algumas pedras escolhidas aleatoriamente de cada lote irradiado e as que não decaem com a velocidade média, são analisadas espectrograficamente em um sistema de alta resolução gama. A medida permite não só detectar os elementos responsáveis pela atividade, como também decidir se o decaimento necessário levará mais de um ano, o que automaticamente converte a pedra em rejeito radioativo.

6.0.0 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

O tratamento de pedras preciosas ou semipreciosas por irradiação, para induzir ou modificar a cor, é um processo bastante conhecido e aplicado em diversos países, inclusive no Brasil, onde existem pelo menos duas empresas privadas que prestam esse serviço.

Em geral, utilizam-se para esses processos irradiadores gama equipados com fontes de Co-60 de alta atividade, embora tenham-se desenvolvido, em alguns países, técnicas mais complexas com o uso de aceleradores de partículas.

Para que o tratamento por irradiação gama proporcione resultados satisfatórios, requer-se, em primeiro lugar, que a atividade da fonte

seja suficientemente alta para que a intensidade da cor, na saturação, (seção 3.1.0) atinja um grau aceitável. Em segundo lugar, as pedras devem possuir, originalmente, os defeitos e impurezas que as tornem susceptíveis de adquirir cor, quando expostas à radiação gama da energia do Co-60.

Ao irradiar um cristal de topázio incolor, seja com as fontes gama de Co-60 ou com o reator nuclear, observam-se frequentemente, zonas com diferentes intensidades de cor, nitidamente separadas. No caso da irradiação com o Co-60 existem zonas de cristal que, após o tratamento, permanecem praticamente incolores, o que não ocorre quando se utiliza o reator nuclear.

Isto significa que a irradiação no reator, contrariamente ao que ocorre com a radiação gama do Co-60, induz a cor no topázio não apenas pela transformação dos centros potenciais já existentes no cristal em efetivos, senão, também, pela formação de centros de cor em regiões onde antes não existiam.

Conseqüentemente, o processo desenvolvido pelo TE, conduz a um melhor aproveitamento dos cristais de topázio incolor, no que diz respeito a sua coloração. Aproximadamente 90% das pedras irradiadas durante dois períodos de 8h no reator IEA-R1, adquirem uma cor azul classificada como "boa" e "muito boa".

Foram realizados exaustivos ensaios preliminares para estabelecer as melhores condições de irradiação assim como para otimizar os tempos de irradiação e decaimento para topázio incolor de diversas procedências. Os resultados foram excelentes no que diz respeito à intensidade e à estabilidade da cor obtida.

Para proceder à produção rotineira foi solicitada a autorização correspondente ao Departamento de Instalações e Materiais Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear que deverá aprovar os procedimentos de proteção radiológica propostos.

Atualmente existe uma grande demanda do processo de coloração por irradiação pois a cor azul eleva substancialmente o valor comercial do topázio incolor, abundante no Brasil.

7.0.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. - NASSAU, K. The causes of color. Scientific American, 243 (4): 106-23, 1980.
2. - PRZIBRAM, K. & CAFFYN, J. E. Irradiation colours and luminiscence
A contribution to mineral physics. London, Pergamon Press, 1956
3. - BOLTAX, A. Nuclear materials. In: WEINSTEIN, R. Nuclear
engineering fundamentals. New York, 1964. Cap. IV, p. 104-113.
4. - LANZA, G. Nuclear reactor theory. In: WEINSTEIN, R. Nuclear
engineering fundamentals. New York, 1964, Cap. V, p. 101-108.
5. - MUMME, I. A. Irradiation of gemstones, The Australian Gemmologist,
August: 7-10, 1973.
6. - MUCCILLO, R. Contribuição ao estudo dos mecanismos responsáveis
pela formação radioativa de centros de cor em cristais de KBr
dopados com impurezas de terra alcalina: propriedades elétri-
cas e óticas. São Paulo, 1975. (Tese de doutorado, Instituto
de Física-USP). (IEA-DT-34).