



Universidade Federal da Bahia  
Instituto de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Implementação de um Laboratório de Preparação  
de Amostras para Datação por  $^{14}\text{C}$  via  
Espectrometria de Massa com Aceleradores na  
Bahia**

**Tárcio Henrique Ribeiro dos Santos**

Salvador  
2020

TÁRCIO HENRIQUE RIBEIRO DOS SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM LABORATÓRIO DE  
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA DATAÇÃO POR  $^{14}\text{C}$  VIA  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM ACELERADORES NA  
BAHIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Salvador

2020

**TÁRCIO HENRIQUE RIBEIRO DOS SANTOS**

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM LABORATÓRIO DE  
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA DATAÇÃO POR  $^{14}\text{C}$   
VIA ESPECTROMETRIA DE MASSA COM  
ACELERADORES NA BAHIA**

Esta tese de doutorado foi julgada para a obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física Nuclear Aplicada, pela banca examinadora no dia 15 de setembro de 2020

Profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi  
Orientadora

Prof. Dr. Alexandre Barreto Costa  
Coorientador

**BANCA EXAMINADORA**

**Profa. Dra. Carla Regina Alves Carvalho (UFF)**

**Prof. Dr. José Marques Lopes (IGEO - UFBA)**

**Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa (IGEO - UFBA)**

**Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe (IF - UFBA)**

**Profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi (IF - UFBA)**

Dedico à minha companheira, Mayara.

## AGRADECIMENTOS

À minha minha mãe, meu pai.

À minha companheira Mayara.

Aos meus irmãos.

Aos servidores terceirizados do Laboratório de Física Nuclear Aplicada.

Aos amigos do Instituto de Física, Eli, Mônica Caroline, Caio Guimarães, Andréia, Mariana, Michel, Rosana, Eric e Caio Porto pela ajuda, incentivo e motivação.

Às professoras do Laboratório de Carbono-14 da Universidade Federal Fluminense (UFF): Kita Macário pela ajuda em todas as etapas do processo de implementação do laboratório na Universidade Federal da Bahia (UFBA), da concepção às dúvidas dirimidas sempre que solicitada. Agradecer à Fabiana Monteiro pela grande ajuda nas medidas das amostras, tratamento dos dados e com as dúvidas que apareciam do decorrer do processo. Agradecer aos colegas do Instituto de Física da UFF, Renata, Isabela, Ingrid e Eduardo e pelo apoio.

Ao professor José Roberto pela ajuda com as medidas isotópicas. Ao José Marques pela ajuda no laboratório, ao professor Alexandre Barreto Costa pela co-orientação deste trabalho, aos professores Antonio Expedito e Thierry Lemaire pelo apoio nesta jornada.

Um agradecimento especial à professora Maria das Graças Reis Martins pelo apoio e dedicação incondicional àqueles que solicitam a sua ajuda e por estar sempre presente e disposta em ajudar.

À minha orientadora professora Maria do Rosário Zucchi pelo incentivo, por acreditar e confiar na execução deste trabalho.

A Marcos, servidor da Pós-Graduação em Física, por sempre tirar dúvidas sobre as questões burocráticas da pós e pelo apoio.

Aos colegas e amigos do IFBA *campus* Valença, Ricardo, Keyla, Ava (que ajudou na revisão), Rebeca, Marietta, Genny, Erahsto, Andreia, Gleidson, Caren, Paulo Tavares, Mônica Lemos, Fernando, Jamille, Ivo e Lúcio pelas palavras de incentivo, ajuda e descontração nesta caminhada.

Agradeço enormemente ao Saulo Spano pelas palavras de apoio, ajuda no controle do laboratório e por sempre estar presente e disposto em ajudar.

Aos funcionários terceirizados que me ajudaram nos diversos momentos quando tive que ficar até tarde no laboratório ou quando tinha que chegar muito cedo.

À FAPESB, CAPES e CNPQ, pelo apoio financeiro.

Ao programa de Pós-graduação do Instituto de Física da UFBA.

Às Instituições UFBA e UFF.

## RESUMO

A identificação do isótopo radioativo de carbono,  $^{14}\text{C}$ , no meio ambiente pode ser usado na avaliação de processos oceanográficos, geológicos, ambientais, paleoambientais, arqueológicos etc. O desenvolvimento da técnica de datação por radiocarbono se dá desde a década de 1950 por meio da medida da taxa de decaimento deste isótopo. Com o desenvolvimento da espectrometria de massa com aceleradores de partículas, se tornou possível a datação de amostras em quantidades menores que 1 mg. Esta tese apresenta o processo de implantação de um Laboratório de Preparação de Amostras para Datação por  $^{14}\text{C}$ , o terceiro no país, depois do Laboratório de Radiocarbono da UFF (LAC-UFF) e do Laboratório de Carbono 14 do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP), utilizando a técnica de espectrometria de massa com aceleradores. A criação deste novo laboratório está inserida no projeto INCT-Física Nuclear e Aplicações e tem a principal colaboração do LAC-UFF do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF). Na implementação deste laboratório, foi realizado todo o processo de preparação de materiais de referência (C2, C6, C9 e OXII) na UFBA e sua posterior intercomparação com os valores esperados. Parte dos grafites produzidos foram enviados ao LAC-UFF para análise do  $^{14}\text{C}$  no sistema *Accelerator Mass Spectrometry* (AMS), a fim de validar a rotina de preparação executada no que diz respeito à ausência de contaminações. Em outra parte do grafite, foram feitas réplicas para medidas do  $\delta^{13}\text{C}$  no Analisador Elementar acoplado ao Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica (EA-IRMS) para estudo do fracionamento isotópico e rendimento da reação de grafitização. As medidas de razão isotópica dos materiais C2, C6, C9 e OXII forneceram resultados com rendimento do grafite produzido (< 50%), acompanhado de fracionamento isotópico com diferença média de  $-9,17\text{‰}$ ; valores estes satisfatórios para uma primeira análise. Por fim, a implementação deste laboratório na Bahia cria um polo de pesquisa em radiocarbono no Norte e Nordeste do Brasil tornando a pesquisa nesta área mais acessível.

**Palavras-chave:** *datação, espectrometria de massa, grafitização, isótopos, radiocarbono.*

## ABSTRACT

The identification of the radioactive carbon isotope,  $^{14}\text{C}$ , in the environment can be used in the evaluation of oceanographic, geological, environmental, paleoenvironmental, archaeological processes, etc. The development of the radiocarbon dating technique has taken place since 1950 by measuring the decay rate of this isotope. With the development of mass spectrometry with particle accelerators it became possible to date samples smaller than 1 mg. This thesis presents the process of implanting a Laboratory for the Preparation of Samples for Dating by  $^{14}\text{C}$ , the third in the country, after the Radiocarbon Laboratory at UFF (LAC-UFF) and the Carbon Laboratory 14 at the Center of Nuclear Energy in Agriculture at the University of São Paulo (USP), using the mass spectrometry technique with accelerators. The creation of this new laboratory is inserted in the INCT- Nuclear Physics and Applications project and has the main collaboration the LAC-UFF in Physics Institute of the Fluminense Federal University (UFF). In the implementation of this laboratory, the entire process of preparing reference materials (C2, C6, C9 and OXII) was carried out at UFBA and its subsequent intercomparison with the expected values. Part of the graphites produced were sent to LAC-UFF for analysis of the  $^{14}\text{C}$  in the Accelerator Mass Spectrometry (AMS) system, in order to validate the preparation routine performed with respect to the absence of contamination. In another part of the graphite, replicates were made for measurements of the  $\delta^{13}\text{C}$  in the Elementary Analyzer coupled to the Isotopic Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS) to study the isotopic fractionation and the yield of the graphitization reaction. The measurements of isotopic ratio of materials C2, C6, C9 and OXII provided results with yield of the graphite produced ( $< 50\%$ ), accompanied by isotopic fractionation with an average difference of  $-9,17\%$ ; these values are satisfactory for a first analysis. Finally, the implementation of this laboratory in Bahia creates a radiocarbon research pole in the North and Northeast of Brazil, making research in this area more accessible.

**Keywords:** *dating, mass spectrometry, grafitization, isotopes, radiocarbon.*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de decaimento do $^{14}\text{C}$ . . . . .	13
Figura 2 – Diagrama representando o ciclo do carbono, formação e distribuição do $^{14}\text{C}$ . Modificado de (Burr, 2007) . . . . .	17
Figura 3 – Interação de prótons da radiação cósmica com as moléculas da atmosfera. . . . .	18
Figura 4 – Variação na produção do $^{14}\text{C}$ em função da latitude e da atividade solar. Modificado de (Plicht, 2007). . . . .	19
Figura 5 – Análise de $^{14}\text{C}$ de anéis de árvores em diversas localidades. Modificado de (Hua; Barbetti, 2004). . . . .	20
Figura 6 – A figura mostra a variação temporal da concentração de $^{14}\text{C}$ na atmosfera. Modificado de (Burr, 2007). . . . .	20
Figura 7 – Sistema LSC . . . . .	21
Figura 8 – Sistema espectrometria de massa com setor magnético . . . . .	23
Figura 9 – Esquema do sistema AMS . . . . .	25
Figura 10 – Esquema da fonte de íons . . . . .	26
Figura 11 – Esquema do acelerador e o stripper . . . . .	27
Figura 12 – Esquema do acelerador da UFF . . . . .	29
Figura 13 – Curva para calibração atmosférica obtida de <a href="http://intcal.qub.ac.uk/">http://intcal.qub.ac.uk/</a> . . . . .	35
Figura 14 – Curva para calibração atmosférica obtida do programa OxCal 4.3 . . . . .	36
Figura 15 – Exemplo de calibração de idade obtido com o programa OxCal 4.3. O resul- tado é dado como um intervalo de idade e neste caso tem-se que a amostra apresenta 95,4% de probabilidade de estar compreendida entre 9752 AP e 9325 AP. O eixo y é a concentração de $^{14}\text{C}$ expressa em anos AP, e o eixo x é a idade calibrada em AP. A curva azul é a curva de calibração obtida das medidas de carbono 14 dos anéis de árvores, a curva vermelha no eixo y indica uma distribuição gaussiana da idade convencional da amostra e a região cinza mostra as possíveis idades da amostra com base na distribuição Bayesiana. . . . .	37
Figura 16 – Exemplo de calibração de idade obtida com o programa OxCal 4.3. para o Hemisfério Sul com 95,4% de probabilidade de estar compreendida entre 9823 e 9257 AP. . . . .	38
Figura 17 – Exemplo de calibração de idade obtida com o programa Calib 7.0 para amostra marinha do Hemisfério Sul $1\sigma$ de confiança (68,2%) e com $2\sigma$ de confiança (95,4%) e suas respectivas faixas de idade. . . . .	40
Figura 18 – Diagrama com as principais etapas de preparação das amostras. . . . .	43
Figura 19 – Admissão do $\text{CO}_2$ para amostras inorgânicas e orgânicas. . . . .	49
Figura 20 – Armadilha de água com gelo seco e álcool a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	49

Figura 21 – Armadilha de $CO_2$ com nitrogênio líquido a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	50
Figura 22 – Tubo de vidro boro silicato contendo $TiH_2$ , Zn e Fe em quantidades específicas. . . . .	51
Figura 23 – Tubo GT sendo selado a vácuo. . . . .	52
Figura 24 – Diagrama esquemático da linha de purificação de $CO_2$ do LFNA da UFBA. . . . .	52
Figura 25 – Linha de grafitização da UFBA. . . . .	53
Figura 26 – Gráfico da pressão versus quantidade de carbono obtido para calibração da linha de vácuo. . . . .	60
Figura 27 – Ajuste linear para as medidas de $\delta^{13}C$ no EA-IRMS versus os valores de $\delta^{13}C$ das referências . . . . .	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos valores isotópicos e porcentagem de carbono moderno (pMC) dos materiais de referência usados neste trabalho . . . . .	42
Tabela 2 – Quantidade de amostra necessária para se obter de 1 a 2 mg de Carbono (Macario, 2003). . . . .	46
Tabela 3 – Concentração e quantidade de <i>HCl</i> em função da quantidade de amostra (Oliveira, 2012). . . . .	47
Tabela 4 – Referência dos tubos, massas dos reagentes e referências C6, C9 e OXII preparadas para combustão . . . . .	54
Tabela 5 – Preparação dos tubos de grafitação GT com as massas de hidreto de titânio, zinco e ferro. . . . .	55
Tabela 6 – Relação de mostras de referência, massa, pressão de $CO_2$ e o tubo GT utilizado.	57
Tabela 7 – Valores de massa $CaCO_3$ e quantidade de carbono e pressão obtida para calibração da linha de vácuo . . . . .	59
Tabela 8 – Tabela com resultados do <i>swipe</i> do laboratório . . . . .	60
Tabela 9 – Valores isotópicos e porcentagem de carbono nas amostras de referência C2, C6, C9 e OXII medidos no EA-IRMS do LFNA . . . . .	61
Tabela 10 – Valores da massa de material usado antes da grafitação, a pressão de $CO_2$ e a massa de grafite total usada nas cápsulas de estanho . . . . .	62

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - BASES FÍSICAS E METODOLÓGICAS . . . . .	16
2.1	Produção e distribuição do $^{14}\text{C}$ . . . . .	16
2.1.1	Influências naturais e antropogênicas na variação do $^{14}\text{C}$ na atmosfera . . . . .	17
2.2	A espectrometria de massa com aceleradores - AMS . . . . .	21
2.2.1	Fonte de íons . . . . .	24
2.2.2	Injetor magnético . . . . .	26
2.2.3	Sistema de aceleração . . . . .	27
2.2.4	Analizador magnético . . . . .	27
2.2.5	Sistema de detecção . . . . .	28
2.2.6	O sistema AMS da UFF . . . . .	28
2.3	A datação por carbono . . . . .	29
2.3.1	Cálculo das idades . . . . .	31
2.3.2	Fracionamento isotópico . . . . .	31
2.3.3	Idade convencional . . . . .	32
2.3.4	Calibração das idades . . . . .	34
2.3.4.1	Calibração de amostras atmosféricas . . . . .	35
2.3.4.2	Calibração de amostras marinhas . . . . .	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	41
3.1	Os materiais de referência para $^{14}\text{C}$ . . . . .	41
3.2	Preparação de amostras . . . . .	43
3.2.1	Pré-tratamento físico . . . . .	43
3.2.2	Preparação de amostras orgânicas . . . . .	44
3.2.2.1	Pré-tratamento químico . . . . .	44
3.2.2.2	Combustão de Amostras Orgânicas . . . . .	46
3.2.3	Preparação de amostras inorgânicas . . . . .	47
3.2.3.1	O pré-tratamento químico . . . . .	47
3.2.3.2	Hidrólise com ácido fosfórico . . . . .	48
3.3	Purificação de $\text{CO}_2$ . . . . .	48
3.4	A linha de vácuo . . . . .	50
3.5	Processo de grafitização . . . . .	53
3.6	Procedimento de preparação dos materiais de referência . . . . .	54

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>59</b>
<b>4.1</b>	<b>Calibração da linha de vácuo</b>	<b>59</b>
<b>4.2</b>	<b><i>Swipe</i> e nível de fundo do laboratório</b>	<b>60</b>
<b>4.3</b>	<b>Medidas isotópicas dos materiais de referência</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>68</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O Laboratório de Física Nuclear Aplicada - LFNA da Universidade Federal da Bahia (UFBA), desenvolveu pesquisas em datação por radiocarbono desde seu início, em 1972, com vários trabalhos de Mestrado e Doutorado realizados em hidrologia isotópica, transgressão marinha e medidas arqueológicas utilizando o sistema de contagem com contador proporcional. No entanto, os acessórios para esse sistema deixaram de ser fabricados e, devido à falta de investimento, o laboratório foi extinto. Nesse contexto, a implementação de um laboratório de preparação de amostras para  $^{14}\text{C}$  no Instituto de Física da UFBA, somado com os equipamentos para medidas de isótopos estáveis já existentes, viabilizará a aplicação da técnica em diversas áreas de pesquisa. A implantação deste laboratório está inserida no Projeto CNPq – Edital 2014 – INCT- Física Nuclear e Aplicações, sendo o único existente no Norte e Nordeste.

A implantação deste laboratório seguiu uma sequência de protocolos de manipulação, preparação e análises dos materiais de referência utilizados (C2, C6, C9 e OXII). O laboratório de Preparação de Amostras para Datação por  $^{14}\text{C}$  apresenta ampla capacidade para realização de preparação de amostras orgânicas (madeira, carvão, matéria orgânica em sedimento etc) e inorgânicas (carbonato). Sendo assim, ele se encontra aberto para novas aplicações em projetos de pesquisa envolvendo grupos de outros departamentos e institutos da UFBA bem como de outras instituições brasileiras.

O  $^{14}\text{C}$  é o único isótopo radioativo do carbono. A abundância do carbono radioativo é de 1 átomo de  $^{14}\text{C}$  para cada  $10^{-12}$  átomos de  $^{12}\text{C}$ . Seu decaimento radioativo, Figura 1, se dá em  $\beta^-$  formando  $^{14}\text{N}$  (estável) e um antineutrino  $\bar{\nu}$  e energia máxima de 156 keV.

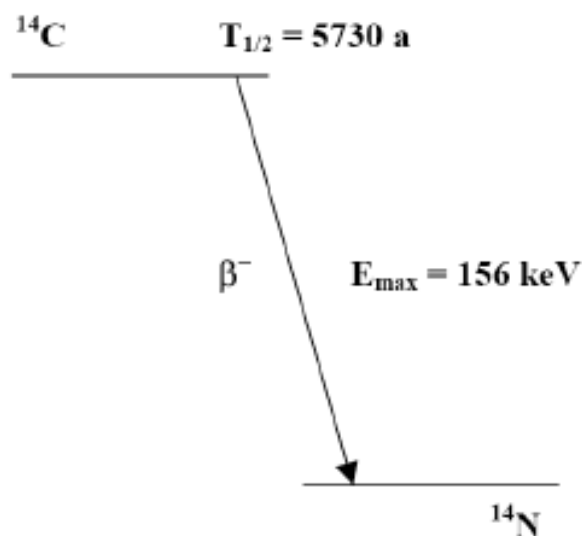
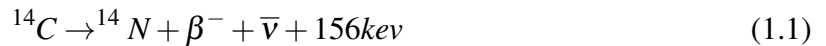


Figura 1 – Processo de decaimento do  $^{14}\text{C}$ .



Deve-se a Willard F. Libby o advento da técnica de datação por radiocarbono, no final da década de 1940, desenvolvida na Universidade de Chicago. A técnica tem como base teórica a medida da taxa de decaimento do  ${}^{14}\text{C}$ , cuja meia vida é de  $5568 \pm 30$  anos (Libby et al., 1949).

Durante décadas, foram usadas em datações de radiocarbono as medidas da radiação produzida pelo decaimento radioativo de átomos de  ${}^{14}\text{C}$ . As chamadas técnicas convencionais mais conhecidas são a de cintilação líquida (*Liquid Scintillation Counting* - LSC) e a de contagem proporcional a gás (*Proportional Gas Counter* - PGC). A técnica de espectrometria de massa com aceleradores (AMS) mede diretamente o número de átomos de  ${}^{14}\text{C}$  presentes em uma amostra. Este procedimento reduziu consideravelmente o tempo de medida, uma vez que não há necessidade de esperar o acúmulo de contagens por decaimento radioativo. Além disso, a quantidade de material da amostra foi reduzida à ordem de um milésimo com relação as técnicas convencionais, pois o AMS permite a análise de nuclídeos radioativos de abundâncias isotópicas extremamente baixas, da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-16}$  partes.

A técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS) vem sendo aplicada de forma exitosa em grande variedade de aplicações com isótopos de meia-vida relativamente pequena, que podem ser de origem cosmogênica ou antropogênica como, por exemplo:  ${}^{10}\text{Be}$ ,  ${}^{14}\text{C}$ ,  ${}^{26}\text{Al}$ ,  ${}^{36}\text{Cl}$  etc.

Para o sistema AMS usado em datação por radiocarbono é possível a utilização de aceleradores de partículas que operam com tensões do terminal de 20 MV adaptados para a técnica. Existem, também, aceleradores AMS mais específicos desenvolvidos para operar com tensões variando entre 0,25 e 3MV. O sistema AMS do Laboratório de Radiocarbono da Universidade Federal Fluminense (UFF) é do tipo *single stage* (com apenas um estágio de aceleração) e foi desenvolvido especialmente para medidas com  ${}^{14}\text{C}$ . O sistema conta com uma fonte de íons negativa, onde a extração do feixe é feita pelo método de *sputtering* com íons de cério. O material que se deseja estudar é levado à fonte de íons na forma de grafite. Além da amostra que se deseja medir, são inseridas na fonte de íons uma amostra com baixíssima quantidade de  ${}^{14}\text{C}$ , para determinação do nível de fundo, e outra com razão isotópica conhecida para realizar a normalização. Ao sair da fonte de íons, o feixe desejado é injetado no acelerador, passa por um *stripper*, que tem a função de quebrar os íons moleculares de mesma massa, e segue para o sistema de detecção que, geralmente formado por telescópios  $E - \Delta E$  de detectores de barreira de superfície. Mais detalhes sobre o princípio de funcionamento do sistema AMS e aplicações da técnica podem ser encontrados em (Donahue, 1995), (Fifield, 1999) e (Chen et al., 2011).

A amostra que se deseja estudar deve ser convertida em uma forma conveniente de modo que, a partir dela, se possa produzir um feixe de íons. Assim, o carbono da amostra pode ser

utilizado sob a forma de grafite ou gás carbônico, dependendo da fonte de íons de que se dispõe. Neste trabalho, desejou-se que a amostra fosse transformada em uma forma adequada ao sistema AMS presente no Laboratório de Radiocarbono da UFF no qual a amostra deveria ser convertida em grafite e levada à fonte de íons para a extração do feixe. A transformação da amostra, de origem orgânica ou inorgânica, em grafite é o processo mais delicado em toda a análise. A amostra de estudo, assim como amostras de referência e controle passa por diversos estágios de tratamento. Esses estágios se referem, resumidamente, ao pré-tratamento físico e químico cuja finalidade é a remoção de contaminantes, extração de gás  $CO_2$ , purificação do gás e posterior grafitização.

Para calcular a idade por  $^{14}C$  com a técnica AMS, também é necessário conhecer a medida da razão entre os isótopos estáveis ( $\delta^{13}C$ ) e as razões  $^{14}C/^{13}C$  ou  $^{14}C/^{12}C$ . Medidas de  $\delta^{13}C$  são comumente realizadas em espectrometria de massa de razão isotópica (IRMS), pois contribuem menos no fracionamento isotópico.

O processo de transformação da amostra em grafite, ou processo de grafitização, é o objetivo desta pesquisa. Para isso, antes, foi necessário a implantação de um laboratório de preparação de amostras para  $^{14}C$  com toda a estrutura necessária para este fim. Assim, projetos de pesquisa foram escritos e submetidos aos editais das agências de fomento nacionais (CAPES e CNPq) e estadual (FAPESB) para captação de recursos financeiros para, em seguida, serem alcançados os objetivos de implantação do laboratório de preparação de amostras para datação, implementação, no laboratório, de toda a rotina de preparação da amostra até a forma final de grafite e por fim realizar um exercício de intercalibração com o LAC-UFF.

Amostras como carvão, solo, sedimento marinho, conchas, madeira, ossos etc, podem ser analisadas por espectrometria de massa com aceleradores. Porém, essas amostras obtidas na natureza, cuja datação por  $^{14}C$  se deseja realizar, podem apresentar diversos contaminantes - átomos de carbono que foram aderidos à amostra posteriormente à sua "morte". Esses átomos de carbono aderidos se não forem removidos, interferirão na determinação da idade real da amostra, podendo fornecer idades mais jovens ou mais antigas. Portanto, procedimentos relacionados à tratamentos químicos e físicos devem ser realizados para eliminar os átomos de carbono de outros materiais que tenham aderido à amostra ou até mesmo frações da própria amostra.

Esta tese está dividida em cinco capítulos: o Capítulo 1 onde se encontra a introdução deste trabalho; o Capítulo 2, que discorre sobre a fundamentação teórica que embasou a tese, trata sobre a produção do  $^{14}C$  e suas influências, a datação, cálculo e calibração das idades, seguida dos detalhes do estado da arte do sistema AMS; no Capítulo 3 foram apresentados os procedimentos de preparação de amostras orgânicas e inorgânicas, e o processo de purificação do  $CO_2$  e grafitização; no Capítulo 4 foram apresentados os procedimentos utilizados nas medidas, resultados obtidos e as discussões; no Capítulo 5 foram discutidas as conclusões e perspectivas deste trabalho.

---

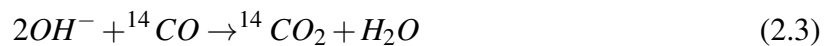


## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - BASES FÍSICAS E METODOLÓGICAS

### 2.1 PRODUÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO $^{14}\text{C}$

O  $^{14}\text{C}$  é produzido em consequência da interação da radiação cósmica com a atmosfera (Libby, 1946). A produção acontece na atmosfera superior (estratosfera inferior e troposfera superior). Os raios cósmicos primários apresentam, aproximadamente, 90 % de prótons e produzem nêutrons secundários a partir da interação com os átomos da atmosfera. Uma única partícula proveniente de um raio cósmico, ao interagir com a matéria, pode produzir sete nêutrons. Em média, esses nêutrons participam de duas ou três reações de espalhamento até serem capturados como nêutrons térmicos pela reação principal  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  (Lal; Peters, 1967).

O  $^{14}\text{C}$  formado se encontra em maior concentração nos polos; isso se deve aos raios cósmicos serem desviados pelo campo magnético terrestre. Uma vez formado, o  $^{14}\text{C}$  é rapidamente oxidado, formando o  $^{14}\text{CO}$  que, em seguida reage com o radical hidroxil  $\text{OH}^-$  formando o  $^{14}\text{CO}_2$ . A formação do dióxido de carbono, no entanto, depende da disponibilidade do radical  $\text{OH}^-$ . A concentração desse radical varia com a intensidade da luz solar, pois é formado pela dissociação do ozônio. Sua produção varia com a latitude, altitude, estações do ano e até mesmo com os ciclos dia e noite. Com isso, as concentrações atmosféricas do  $\text{OH}^-$  são maiores nos trópicos, onde há maior incidência da luz solar e umidade (Macario, 2003), (Santos et al., 1999). Resumidamente, o processo de formação do  $^{14}\text{C}$  pode ser esquematizado da seguinte forma:



O  $^{14}\text{CO}_2$  é incorporado nos reservatórios de carbono da atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera pelos mesmos mecanismos que o  $^{12}\text{CO}_2$  no ciclo do carbono. O  $^{14}\text{C}$  pode ser removido da atmosfera de duas maneiras: pela troca isotópica na superfície dos oceanos, onde cerca de 90% da produção total é misturada e é depositada nos sedimentos marinhos, e por fotossíntese (Burr, 2007). A Figura 2 mostra, esquematicamente, o processo de formação e distribuição do  $^{14}\text{C}$  na Terra.

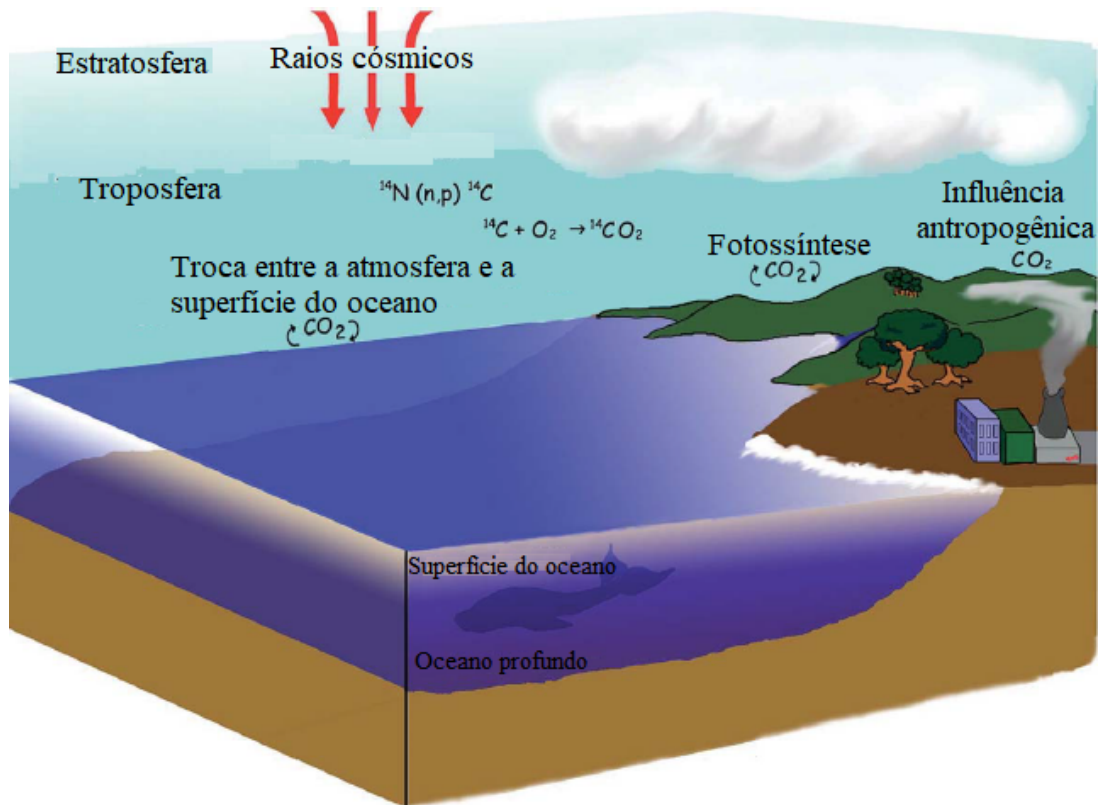


Figura 2 – Diagrama representando o ciclo do carbono, formação e distribuição do  $^{14}\text{C}$ . Modificado de (Burr, 2007)

Todos os seres vivos absorvem o radiocarbono junto com os isótopos estáveis do carbono ( $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e apresentam uma quantidade de  $^{14}\text{C}$  que está em equilíbrio com a atmosfera. Quando o organismo morre, o processo de troca, que mantém o equilíbrio com o meio ambiente, cessa e o sistema passa a ser denominado isolado. Quando isso ocorre, não há mais incorporação de  $^{14}\text{C}$  e resta apenas o processo de decaimento radioativo. Portanto, o momento da morte de um ser vivo, ou quando um sistema qualquer, que troca carbono com o meio ambiente, deixou de realizar esta troca, representa o marco temporal  $t_0$  que pode ser medido usando a técnica de datação por radiocarbono.

### 2.1.1 Influências naturais e antropogênicas na variação do $^{14}\text{C}$ na atmosfera

A variação do  $^{14}\text{C}$  na natureza apresenta diversas influências e ele é um radionuclídeo cosmogênico, ou seja, é formado pela interação de radiação cósmica com a atmosfera. As partículas de radiação cósmica galácticas possuem energia da ordem de 0,1 a 10 GeV e são constituídas de 87% prótons, 12% de partículas  $\alpha$  e 1% de núcleos leves e pesados (Schechter; Bertulani, 2007). A interação da radiação cósmica (Figura 3) com as partículas da atmosfera produz uma "chuva" de partículas secundárias, em sua maioria nêutrons, que interagem com o  $^{14}\text{N}$  formando o  $^{14}\text{C}$  a partir da reação nuclear descrita pela Equação 2.4 (Plicht, 2007):

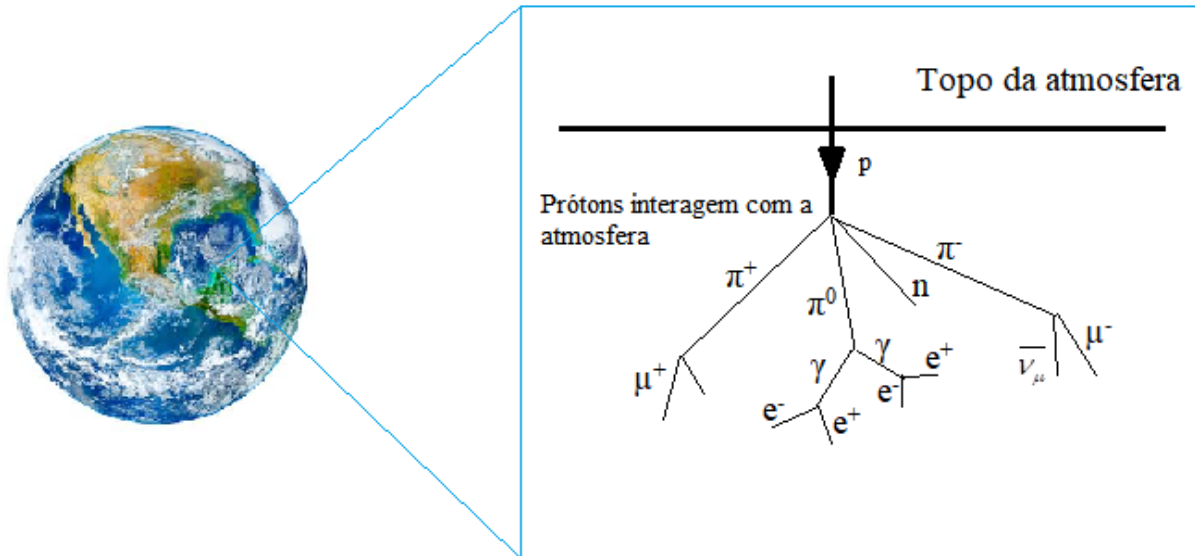
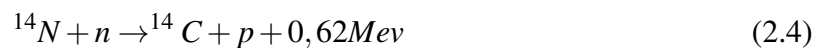


Figura 3 – Interação de prótons da radiação cósmica com as moléculas da atmosfera.



A taxa de produção natural de  ${}^{14}\text{C}$  também sofre variações. Isso acontece porque o fluxo de prótons primários provenientes dos raios cósmicos não é constante. As principais causas para isso são o vento solar, o campo heliomagnético e o campo magnético da Terra. A atividade solar gera uma espécie de escudo magnético contra os raios cósmicos ocasionando uma variação temporal na produção do  ${}^{14}\text{C}$ . Quanto maior for a atividade solar, maior será o fluxo de raios cósmicos solares exercendo modulação no fluxo dos raios cósmicos galácticos ao longo do sistema solar. As partículas de radiação cósmica que entram na heliosfera acabam interagindo com o campo magnético do Sol e com o vento solar ocasionando a redução do seu fluxo até a Terra. Durante o ciclo solar, que dura cerca de 11 anos, o fluxo de raios cósmicos é maior no período de mínima atividade solar. A intensidade do campo magnético solar é diretamente proporcional ao número observado de manchas solares e inversamente proporcional às concentrações de núclídeos cosmogênicos registrados no ciclo (Stuiver; Quay, 1980), (Plicht, 2007). Se sabe que as partículas carregadas têm suas trajetórias desviadas na presença de um campo magnético. Uma vez que o campo geomagnético varia com a latitude, a produção de  ${}^{14}\text{C}$  também dependerá deste parâmetro. A taxa de produção de  ${}^{14}\text{C}$ , portanto, depende da intensidade do campo geomagnético e da atividade solar, que juntos causam uma variação local e temporal na barreira dos raios cósmicos que chegam na Terra. A Figura 4 mostra a produção de  ${}^{14}\text{C}$  (em número de núcleos por  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) como uma função da latitude geomagnética. Segundo (Lingenfelter, 1963), a média global de produção do radiocarbono por nêutrons de raios cósmicos, nos últimos dez ciclos solares em relação a 1963, é de  $2,50 \pm 0,50$  núcleos por  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Segundo (Masarik; Beer, 1999) a média de produção global de  ${}^{14}\text{C}$  na atmosfera terrestre é de 2,02 átomos por  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

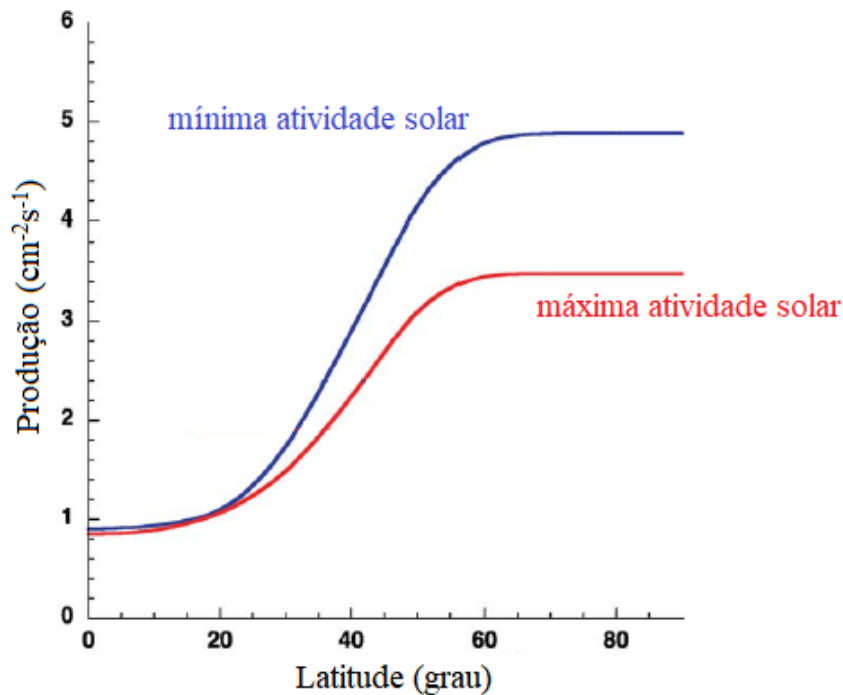


Figura 4 – Variação na produção do  $^{14}\text{C}$  em função da latitude e da atividade solar. Modificado de (Plicht, 2007).

Além dos fatores naturais relacionados à modulação solar e os campos magnéticos solar e terrestre, a variação na produção do radiocarbono apresenta o fator antropogênico. Nêutrons foram produzidos e liberados em grande quantidade na atmosfera através dos testes com bombas nucleares. Estes testes nucleares provocaram o aumento na abundância do  $^{14}\text{C}$  na atmosfera, levando a um pico de concentração no ano de 1963, conhecido como pico da bomba. Em adição aos testes com bombas nucleares, também, há a inserção de  $^{14}\text{C}$  devido à atividade industrial da energia nuclear. A Figura 5 mostra a influência antropogênica na inserção de nêutrons na atmosfera em diferentes localidades devido ao pico de testes nucleares, em 1963. Os dados obtidos dos diversos trabalhos foram realizados com anéis de árvores (Hua; Barbetti, 2004).

Há outro fator que contribui para a variação do  $^{14}\text{C}$  na atmosfera, mas este sendo responsável pela sua diluição: trata-se do efeito Suess (Suess, 1953). A partir da Revolução Industrial, em meados do século XVIII, a queima de combustíveis fósseis aumentou a quantidade de carbono na atmosfera na forma  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$ ,  $^{12}\text{CO}$  e  $^{13}\text{CO}$ . Uma vez que os combustíveis fósseis não apresentam mais em sua composição o isótopo radioativo do carbono, os derivados da queima contribuíram para redução da concentração do radiocarbono na atmosfera terrestre. Nos trabalhos de (Suess, 1953) e (Vries, 1958) foi observado que a quantidade de radiocarbono na atmosfera apresenta uma variabilidade temporal. Este fenômeno pode ser mostrado através de uma série temporal que mostra a história dos valores de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera. Sabe-se que as árvores, durante seu crescimento, absorvem o dióxido de carbono da atmosfera através do processo de fotossíntese e vão formando anéis anuais que podem ser datados por Dendrocronologia. Estes

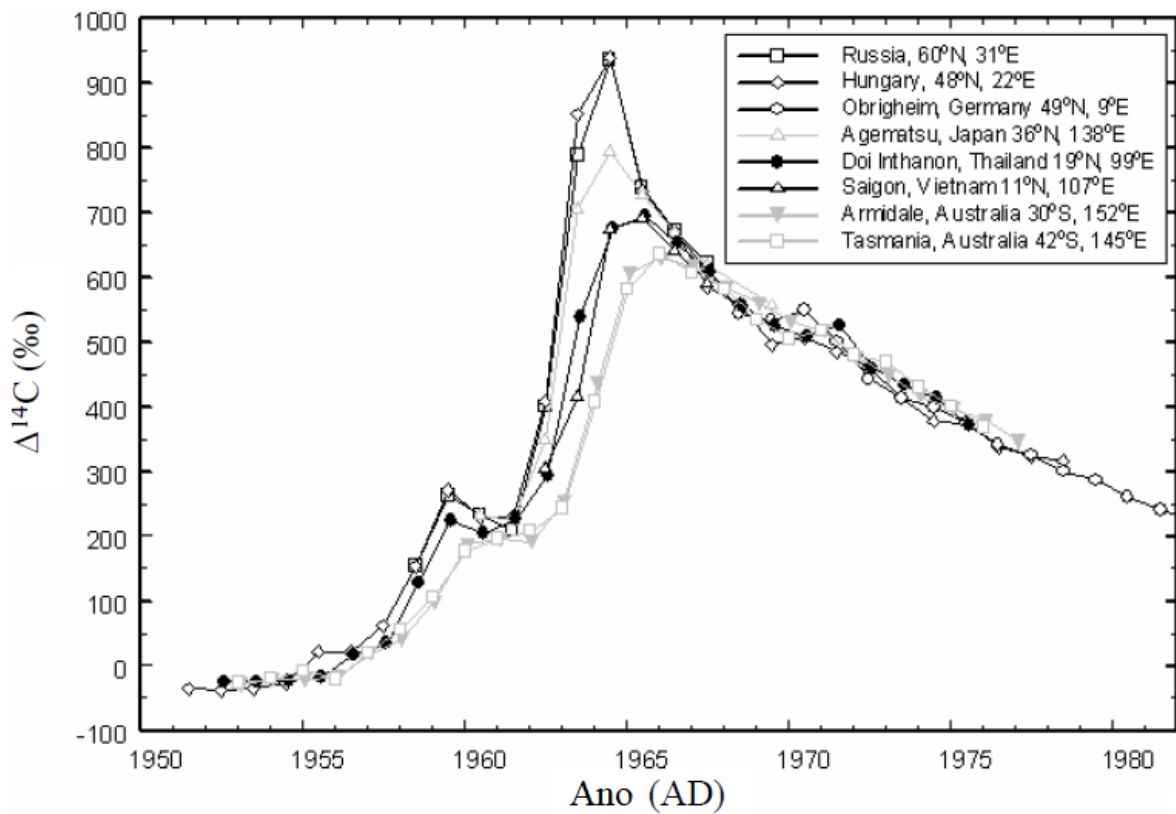


Figura 5 – Análise de  $^{14}\text{C}$  de anéis de árvores em diversas localidades. Modificado de (Hua; Barbetti, 2004).

resultados, obtidos das datações dos anéis, determinam um calendário de idades e o  $^{14}\text{C}$  medido fornece a concentração de  $^{14}\text{C}$  para cada anel, e, conseqüentemente, para um ano específico (Burr, 2007). Isso pode ser visto na Figura 6.

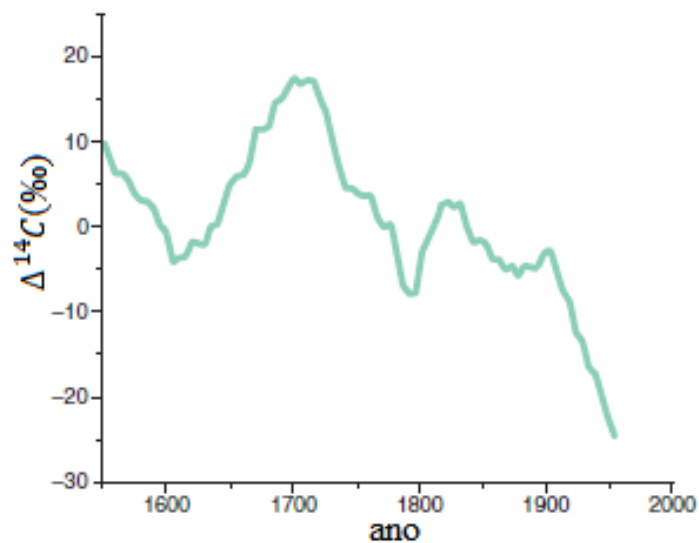


Figura 6 – A figura mostra a variação temporal da concentração de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera. Modificado de (Burr, 2007).

## 2.2 A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM ACELERADORES - AMS

A técnica convencional se baseia na medida da atividade da amostra e foi, até a década de 1980, a única alternativa para datação por  $^{14}\text{C}$ ; ainda é empregada na grande maioria dos laboratórios de datação do mundo devido ao alto custo de investimento e manutenção dos sistemas AMS.

A inserção da técnica de datação por AMS não exclui o uso das técnicas convencionais baseadas no decaimento do radiocarbono. Como dito acima, os custos envolvidos no AMS são altos e em alguns casos o uso das técnicas convencionais pode ser suficiente. Há modernos métodos de análise de  $^{14}\text{C}$ , os contadores proporcionais a gás (Gas Proportional Counting - GPC) e cintilação líquida (Liquid Scintillation Counting - LSC). Historicamente, as primeiras análises de  $^{14}\text{C}$  foram realizadas usando os contadores de Geiger Muller.

O método LSC consiste no fato de um composto líquido converter a energia absorvida da radiação em fótons que, por sua vez, são convertidos em pulsos elétricos via tubos fotomultiplicadores. A Figura 7 apresenta o esquema do LSC.

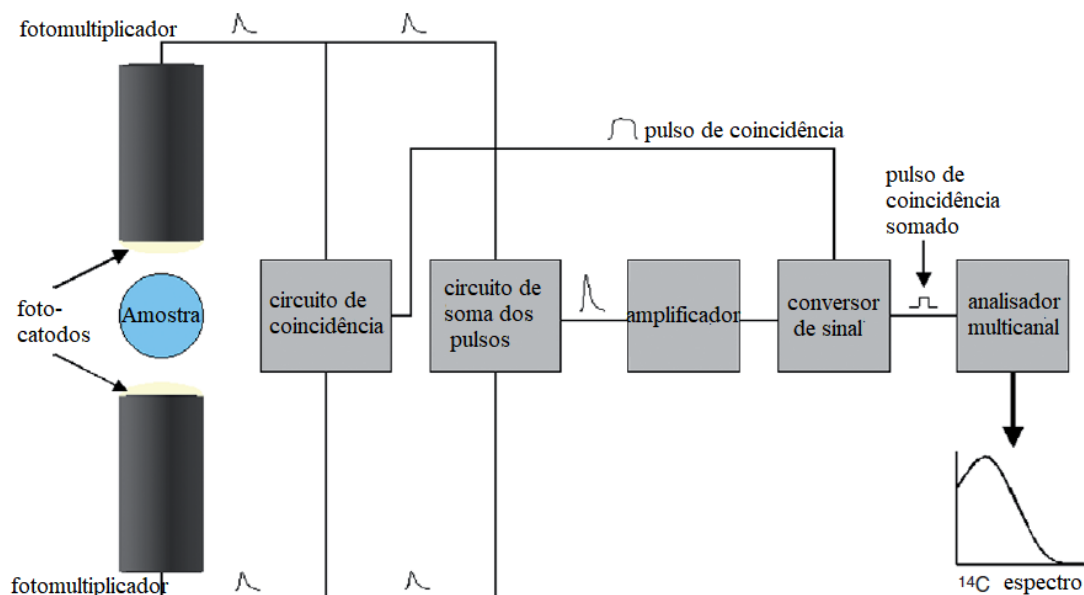


Figura 7 – Esquema de funcionamento da técnica LSC. A amostra na sua forma previamente preparada é colocada em um recipiente que é levado para uma região com duas fotomultiplicadoras que converterão os fótons de luz em pulsos elétricos. O sistema faz uma análise de coincidência dos pulsos, realiza a soma dos pulsos não coincidentes, amplifica o sinal e converte o sinal analógico em digital. Por fim, o analisador multicanal fornece um espectro. Modificado de (Cook; der Plicht, 2007).

O sistema GPC é mais recente que o LSC. Consiste de um cilindro com um fino fio metálico ao longo do seu eixo, em meio a um gás geralmente argônio ou álcool, que é ionizado por partículas ou radiação eletromagnética. Cria-se uma diferença de potencial entre as paredes

do cilindro (cátodo) e o fio metálico (ânodo). Os elétrons e íons produzidos sofrem a ação do campo elétrico e são detectados pulsos elétricos proporcionais à energia de decaimento de cada evento.

Cada técnica necessita de um método de preparação de amostras, com o intuito de se obter o carbono na forma conveniente ao sistema de análise. Para o LSC, a amostra deve passar por um processo de preparação até ser purificada e transformada em benzeno. O GPC necessita da amostra na forma de  $CO_2$ , que também deve ser purificado. As amostras na forma de benzeno e  $CO_2$  são armazenadas em um recipiente fechado pelo período de um mês para evitar a influência de qualquer decaimento de radônio ( $^{222}Rn$ ).

Entretanto, o método convencional apresenta alguns problemas que consistem no fato de que: (i) a atividade medida é baixa devido a grande meia vida do  $^{14}C$ . Por exemplo, a atividade do carbono moderno é  $\approx 226Bq/kg$ , isto é, apresenta cerca de 13,59 átomos em 1g de carbono moderno decaindo por minuto, ou seja, 13,59 dpm/g (Cook; der Plicht, 2007); (ii) para uma amostra antiga, a atividade será ainda menor e necessitará de um tempo de contagem ainda maior; (iii) a quantidade mínima de amostra necessária para análise é muito grande e isso dificulta ou inviabiliza a medida em algumas situações onde a quantidade de amostra disponível é escassa.

A espectrometria de massa com aceleradores (AMS) é um método de análise que incorporou a tecnologia de aceleração de partículas ao espectrômetro de massa convencional. Um espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) é um instrumento que separa e simultaneamente focaliza íons ao longo de um plano focal a partir da razão  $m/q$ . Os íons com diferentes razões  $m/q$  se movem em um campo magnético com diferentes trajetórias e isso está relacionado com a tensão com que os íons são extraídos da câmara de ionização, acelerados e focalizados em um feixe de íons positivos em direção ao analisador de massa. A separação das massas é obtida aplicando-se diferentes forças magnética e elétrica no feixe de íons. Um espectrômetro de massa de setor magnético é baseado na lei de Lorentz, Equação 2.5.

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.5)$$

Um íon, movendo-se em um campo magnético (Figura 8 (a)), sente a ação de uma força  $F$  proporcional à sua carga  $q$ , velocidade  $v$  e à intensidade do campo magnético  $B$ . Em instrumentos destinados às medidas de razões isotópicas de elementos leves como H, C, N, O e S, os campos magnéticos são criados por eletroímãs que são configurados de modo a manter o campo magnético fixo. Dessa forma, é possível focalizar um feixe de íons, com determinada razão massa/carga, em um coletor, realizando a variação da tensão de aceleração dos íons e do campo magnético. Em um campo homogêneo, o íon seguirá uma trajetória circular de raio  $r$

(Equação 2.6). Portanto, diferentes massas seguirão diferentes trajetórias, (Figura 8 (b)).

$$\frac{mv^2}{r} = qvB \rightarrow r = \frac{mv}{qB} \quad (2.6)$$

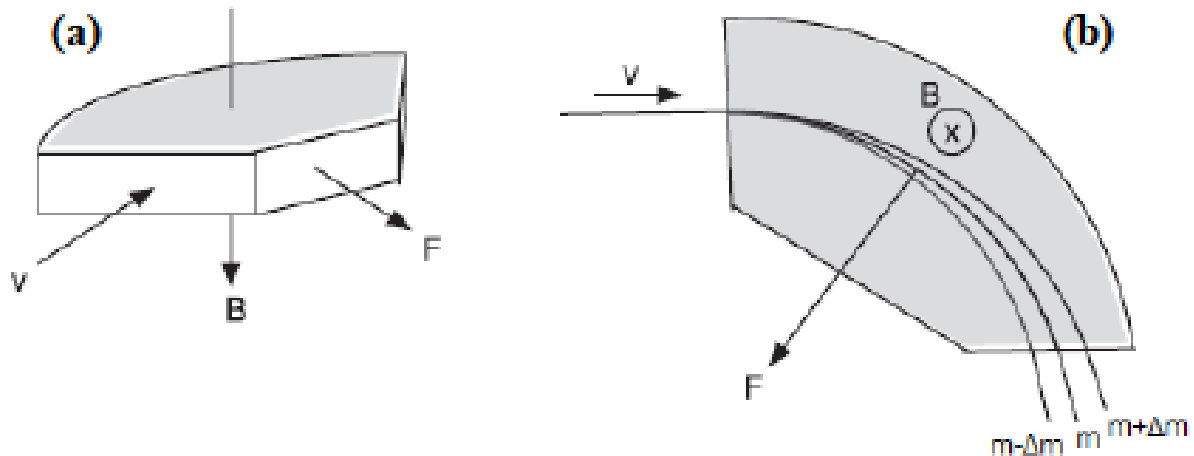


Figura 8 – Esquema de um setor magnético. (a) Direção da força de Lorentz de acordo com a regra da mão direita. (b) Íons sob a ação da força de Lorentz movendo-se ao longo de uma trajetória circular proporcional a massa. Modificado de (Ireland, 2013)

A varredura das massas é feita variando a tensão de aceleração dos íons que normalmente possuem uma energia cinética entre 2,5 e 10 keV. A deflexão dos feixes de íons nos espectrômetros de massa ocorre no analisador e, dependendo do tipo de deflexão, os espectrômetros podem ser do tipo de única direção de focalização ou de dupla direção de focalização. Nos primeiros espectrômetros de setor magnético, os íons entravam na região do campo magnético perpendicularmente à borda do magneto (Brand, 2004).

A técnica AMS vem sendo desenvolvida e aperfeiçoada desde a década de 1980 como uma das primeiras ferramentas analíticas de medidas de isótopos de  $^{14}\text{C}$ . A técnica também foi estendida para medida de outros radionuclídeos, tais como,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$  etc. As medidas de razões isotópicas em concentração na ordem de partes por trilhão foram experimentadas com sucesso por (Schnitzer et al., 1975) e (Anbar, 1975) (patente), em espectrômetro de massa do tipo Tandem e por (Muller, 1977) em espectrômetros de massa do tipo ciclotron. Deve-se observar que as medidas de abundâncias isotópicas extremamente baixas (de  $10^{-12}$  a  $10^{-16}$  em relação ao isótopo mais abundante) se tornaram possíveis graças às energias mais altas utilizadas no AMS, a qual é capaz de diferenciar as interferências isobáricas e moleculares, enquanto a espectrometria de massa convencional acelera as partículas em apenas algumas dezenas de energia (da ordem de keV), impossibilitando tal diferenciação das massas.

Diferentemente dos métodos convencionais que medem a radiação do decaimento do



radiocarbono, o AMS faz a contagem dos átomos de  $^{14}\text{C}$  diretamente em quantidades ínfimas, da ordem de mg de amostra, com grande confiabilidade e em intervalo de tempo muito menor que a técnica convencional. Um grama de carbono moderno contém aproximadamente  $6.10^{10}$  átomos de  $^{14}\text{C}$ . Um típico AMS pode contar, aproximadamente, 100 átomos por segundo (Fifield, 1999). Outra vantagem do sistema AMS sobre a convencional é o fato de que, por necessitar de quantidades menores de amostras, acaba por minimizar os danos ou até mesmo a destruição de artefatos históricos que se deseja analisar. Porém, o fato de se usar quantidades muito pequenas de amostras acaba por potencializar o risco de contaminação, ou seja, para uma quantidade grande de amostra uma pequena contaminação não causará prejuízo na confiabilidade do resultado, mas quanto menor a amostra, maior o rigor nos cuidados com contaminações; pois, por menor que seja, poderá comprometer o resultado final da datação.

A espectrometria de massa convencional não é capaz de medir as razões isotópicas  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Isso se deve a impossibilidade do espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) resolver interferências isobáricas tais como  $^{14}\text{N}$  residual dentro do espectrômetro e moléculas contaminantes que podem estar presentes nas amostras, como  $^{12}\text{CH}_2$  e  $^{13}\text{CH}$ .

Qualquer que seja a amostra, deve ser convertida em grafite (Capítulo 3 Seção 3.3 Processo de grafitação). A grande sensibilidade encontrada no AMS se deve: ao processo de aceleração dos átomos da amostra que foi convertida em grafite, à forma de íons a altas energias usando um acelerador de partículas e às técnicas nucleares de detecção de partículas. Os primeiros sistemas AMS foram construídos a partir de aceleradores de Van der Graaff, no início da década de 1980, nas universidades de Oxford, Arizona, Toronto e Nagoya. Os sistemas mais recentes são provenientes de empresas que obtiveram os direitos de patentes após sua expiração (Jull, 2007).

Os sistemas AMS podem ser utilizados com aceleradores eletrostáticos de diferentes energias dependendo do isótopo a ser estudado. Estes aceleradores são constituídos por uma fonte de íons, sistema de pré-aceleração, injetor magnético, acelerador de partículas, analisadores magnéticos e eletrostáticos, e detectores. A Figura 9 representa um AMS do tipo Tandem compacto da National Eleostatics Corp (NEC) modelo específico para carbono "CAMS" de 0,5MV (Carbon Accelerator Mass Spectrometry). A seguir será descrito o funcionamento destes componentes.

### 2.2.1 Fonte de íons

Nos sistemas AMS, a fonte de íons se encontra em um potencial negativo em relação ao acelerador. Isso torna necessário que os íons sejam negativos. As formas finais da amostra após os processos de preparação podem ser de dois tipos: grafite ou  $\text{CO}_2$ .

As fontes de íons mais usadas são as do tipo *sputter* (Middleton, 1983). Nesta fonte de

---

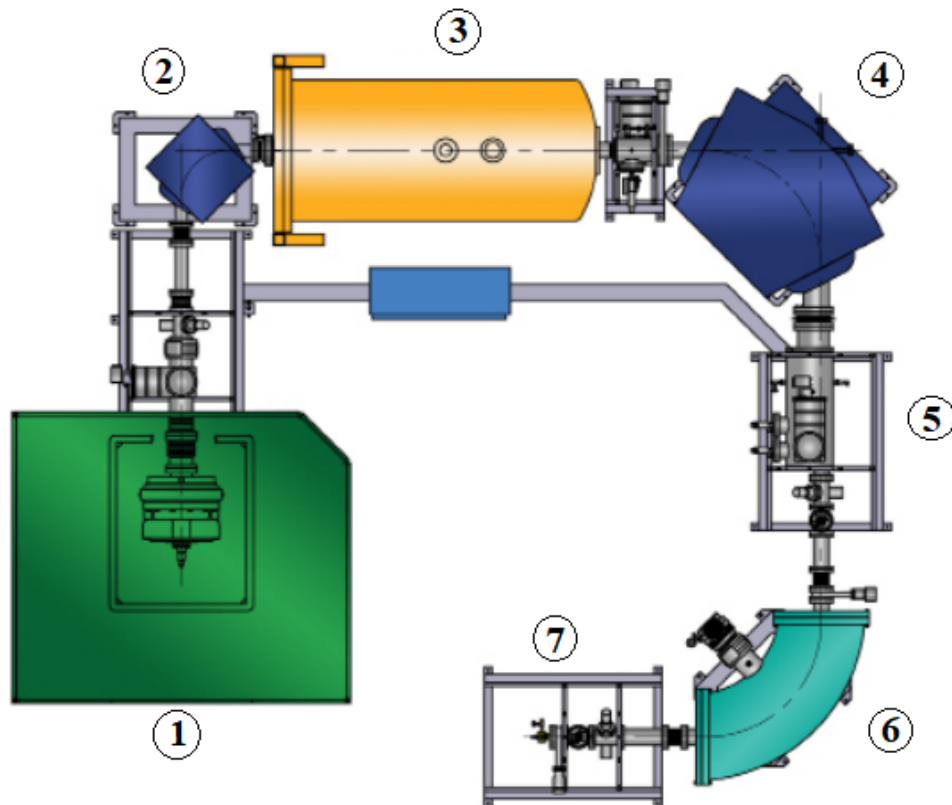


Figura 9 – Esquema de um AMS do tipo Tandem. Consiste de: 1 - fonte íons, 2 - injetor magnético, 3 - acelerador, 4 - analisador magnético, 5 - sistema de detecção de isótopos estáveis, 6 - defletor eletrostático para filtrar interferências e 7 - detector. Modificado de NEC (www.pelletron.com, 2019).

íons (Figura 10), os íons negativos são ejetados do cátodo da roda de amostras pelo choque com íons de núcleos pesados, por exemplo céscio, provocando o espalhamento (*sputtering*) destes íons negativos e gerando uma corrente de 20 a 60  $\mu A$ .

Em um forno se aquece o céscio e o seu vapor é jateado sobre uma superfície ionizadora provocando a formação do íon  $Cs^+$  por ionização térmica. O feixe de  $Cs^+$  é focalizado em uma posição da roda de amostra. Essa roda executa um processo de troca dos cátodos onde se encontram as amostras na forma de grafite. As amostras desconhecidas e conhecidas (padrão) devem ser dispostas de modo a diminuir os efeitos de memória, ou seja, a contribuição ou influência da amostra anterior sobre a amostra seguinte. Este mesmo efeito ocorre em espectrometria de massa convencional como pode ser visto no trabalho de (Santos et al., 2019). Para fontes de  $CO_2$ , mais detalhes podem ser encontrados em (Ramsey; Hedges, 1990) e (Ramsey; Hedges, 2004). Vale ressaltar, que por apresentarem maior efeito de memória, as fontes de íons que usam  $CO_2$  não alcançaram o mesmo rendimento e confiabilidade quando comparado com as fontes do tipo *sputter* com grafite.

Uma grande vantagem do uso de íons negativos é o fato de eliminar a interferência isobárica

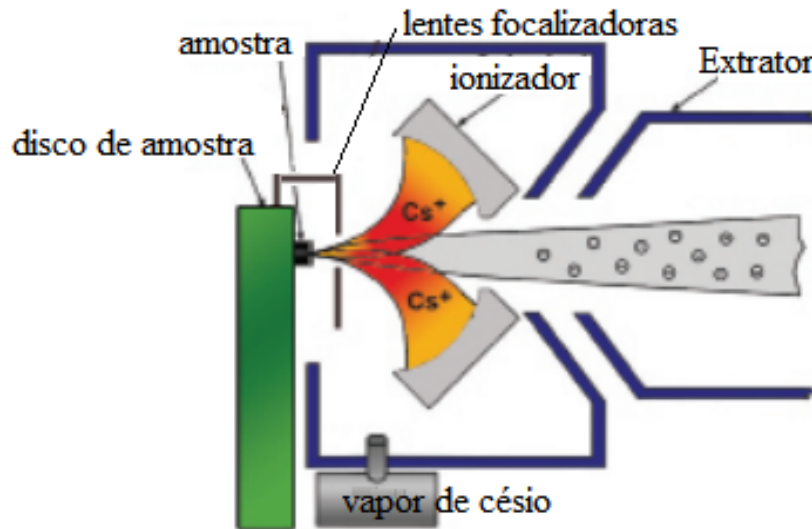


Figura 10 – Diagrama da fonte de íons de um AMS. Modificado de NEC (www.pelletron.com, 2019).

do  $^{14}\text{N}$  com o  $^{14}\text{C}$ , pois o nitrogênio não forma um feixe de íons negativos estável (Middleton, 1989).

### 2.2.2 Injetor magnético

O injetor magnético tem a finalidade realizar a separação inicial dos feixes de íons negativos de interesse que chegam após sofrerem uma pré-aceleração. A pré-aceleração dos feixes de íons negativos é da ordem de 100 a 400 keV em aceleradores do tipo Tandem. O termo "Tandem" refere-se à configuração dual do processo de aceleração, pois o feixe negativo é acelerado até o terminal do acelerador em potencial positivo na faixa de 2 a 10 MV e, após passar pelo *stripper* é acelerado novamente ao potencial da Terra (Elmore; Phillips, 1987).

Um analisador do tipo setor magnético pode ser tratado como um prisma da óptica geométrica; os íons de diferentes massas são dispersados através do campo magnético. Os íons leves possuem trajetórias com raios menores, enquanto os íons pesados seguem trajetórias com raios maiores. Após sua focalização e entrada no injetor magnético, os feixes de íons com massas diferentes podem ser defletidos pela interação do campo magnético através da relação  $mE/q^2$ , onde  $m$  é a massa,  $E$  a energia fornecida pela pré-aceleração, e  $q$  a carga. Com isso, é possível ajustar o campo magnético para se obter a trajetória desejada para um feixe de massa  $m$  específico. Dessa forma, o injetor magnético funciona como um filtro que remove os isóbaros do  $^{14}\text{C}$ ; entretanto, não impede a passagem de isóbaros moleculares do  $^{14}\text{C}$ , tais como  $^{12}\text{CH}_2^-$  e  $^{13}\text{CH}^-$ , que serão removidos apenas pelo *stripper*.

### 2.2.3 Sistema de aceleração

É no acelerador que a alta voltagem é gerada fornecendo ao feixe de íons a energia necessária para serem separados no analisador magnético. Esse consiste de um tubo de baixa energia, um terminal de alta tensão onde se encontra o *stripper* e um segundo tubo de alta energia, Figura 11.

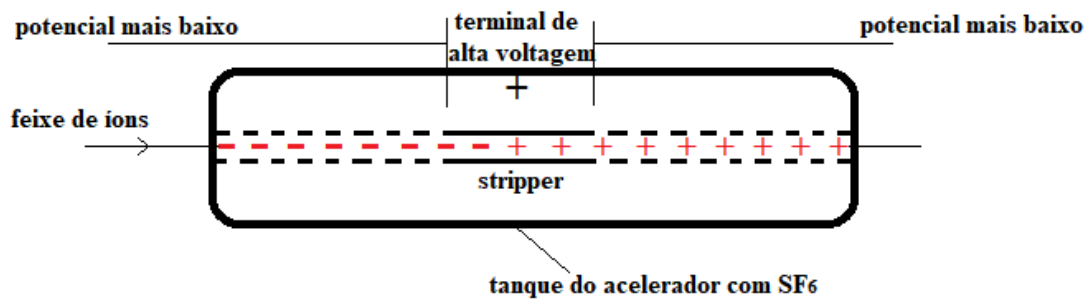


Figura 11 – Diagrama do acelerador do tipo Tandem.

Os aceleradores do tipo Tandem ficam em tanques de aço contendo gás  $SF_6$  como isolante, sob pressão de 5 atm (Gove et al., 1980), (Santos et al., 1997).

No acelerador, os íons são acelerados até o terminal positivo, no centro, onde se localiza o *stripper*. O *stripper* pode ser um gás ou uma fina folha de carbono. A finalidade do *stripper* é dissociar as moléculas e retirar os elétrons dos íons incidentes, através das colisões, alterando o seu estado de carga.

### 2.2.4 Analisador magnético

O segundo analisador magnético tem a finalidade de selecionar um estado de carga específico para maximizar a transmissão do feixe e minimizar as interferências isobáricas.

As interferências que o  $^{14}C$  pode sofrer são de  $^7Li_2$ ,  $^{12}CH_2$  e  $^{13}CH$ . Isso é reduzido através da escolha do estado de carga 3+ (Gove et al., 1980). A molécula  $^7Li_2$ , após o *stripper*, apresenta estado de carga  $^7Li_2^{+2}$  e só causaria interferência no estado de carga 4+. O isóbaro do  $^{14}C$ , o  $^{14}N$ , como mencionado acima, é muito instável na forma de íon negativo (Purser et al., 1977). As moléculas  $^{12}CH_2$  e  $^{13}CH$  não são estáveis no estado de carga 3+ e se desintegram em íons de hidrogênio e carbono. Portanto, a combinação do *stripper* com o analisador magnético resolve o problema de interferência e garantem melhor rendimento nas análises (Donahue, 1995). O componente molecular de massa 14 mais dominante é o  $^{13}CH^+$ . A intensidade e qualidade do feixe dependem das condições da fonte de íons, tais como vácuo, umidade e a preparação das amostras (Jacob; Suter; Synal, 2000).

### 2.2.5 Sistema de detecção

Ao sair do acelerador, os íons positivos são separados no analisador magnético de alta energia através da relação entre a energia e a carga.

Os feixes de íons de massa 12 e 13 são detectados em detectores do tipo copo de Faraday (Figura 9), e a intensidade da corrente de cada isótopo estável é medida. Neste tipo de detector não se identifica a massa ou o número atômico dos íons.

O sistema de detecção do  $^{14}\text{C}$  deve ser capaz de diferenciar os elementos por uma unidade de número atômico dentro de uma faixa de massa de interesse. Os detectores usados para  $^{14}\text{C}$  são os do tipo barreira de superfície, que têm a propriedade de produzir pulsos proporcionais à energia do íon que nele chega; antes de chegar no detector, os íons atravessam uma fina folha de Mylar para diminuir a velocidade de alguns íons  $^{14}\text{N}^{3+}$  que podem ter sido criados. Nos sistemas AMS, os detectores usados são os mesmos empregados em detecção de reações nucleares. Segundo (Santos et al., 1997) e (Gomes et al., 2000) os detectores podem ser do tipo semicondutores de barreira de superfície, telescópicos ( $E - \Delta E$ ) ou detector de Bragg, por tempo de voo, detectores de câmaras de ionização com múltiplos anodos, filtros de velocidade etc.

A contagem e a energia são obtidas e cada um dos íons são separados e podem ser distinguidos. Sabendo a energia fornecida ao íon é possível determinar em qual região do espectro de energia se distribuirão as suas contagens, determinando assim uma janela associada ao radioisótopo.

Uma vez obtidas as correntes dos isótopos  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  nos copos de Faraday e a contagem do  $^{14}\text{C}$  das amostras desconhecidas, as razões  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  são determinadas e comparadas com os padrões. Após feitas as devidas correções do fracionamento isotópico e do ruído, as idades de radiocarbono podem ser calculadas.

### 2.2.6 O sistema AMS da UFF

O sistema AMS da UFF (Figura 12) é um acelerador com um único estágio de aceleração (SSAMS - Single Stage Accelerator Mass Spectrometry), com tensão máxima de 250 KV, da National Electrostatics Corporation - NEC. É especialmente construído para medidas de  $^{14}\text{C}$  em amostras de grafite com precisão de 0,3%, com *stripper* utilizando gás argônio e, para detecção, um detector de barreira de superfície.

O sistema SSAMS é descrito em detalhes por (Synal; Jacob; Suter, 2000), (Schroeder et al., 2004) e (Skog, 2007). Nesse sistema, as amostras de grafite são prensadas em uma roda de alumínio com 40 posições e colocadas na fonte de íons. Neste sistema de único estágio, é possível dissociar as moléculas com energias mais baixas e produzir íons com cargas +1, que elimina a interferência isobárica do  $^7\text{Li}_2$ , ao invés do estado de carga +3. Assim, retira-se a

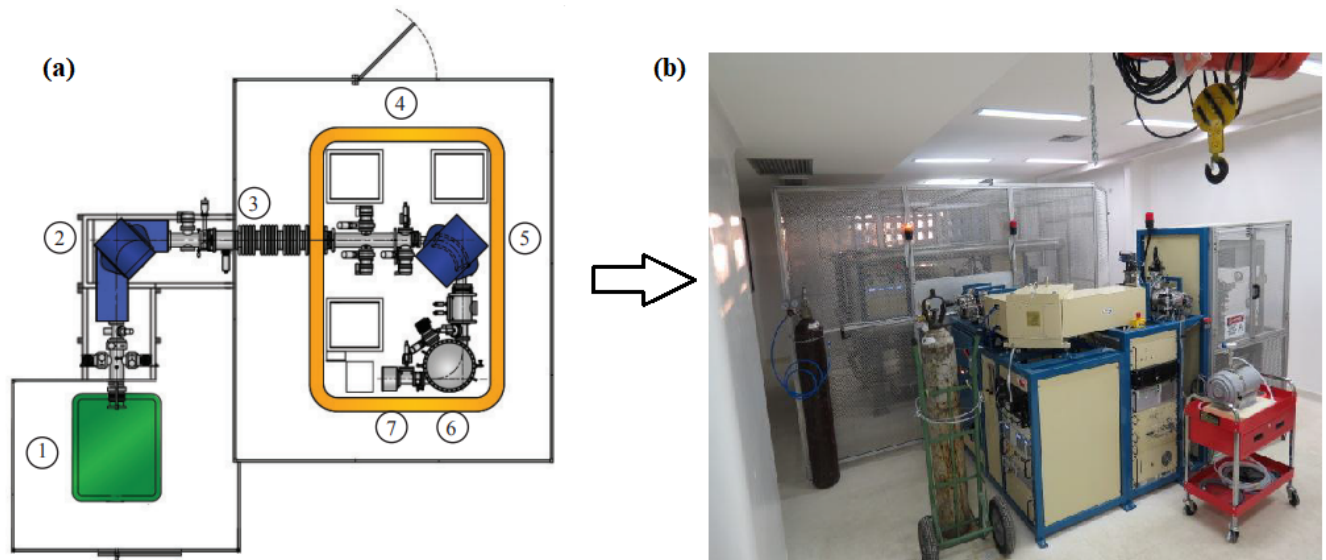


Figura 12 – (a) Diagrama do acelerador SSAMS da UFF. Em 1 - se encontra a roda de amostra e a fonte de íons, 2 - injetor magnético de 90°, 3 - aceleração 250 KV, 4 - região isolada, 5 - analisador magnético a 90°, 6 - analisador eletrostático, 7 - detector de estado sólido. Modificado de NEC ([www.pelletron.com](http://www.pelletron.com), 2019). (b) Imagem do acelerador SSAMS da UFF

necessidade de um segundo estágio de aceleração.

No sistema SSAMS da UFF a medida é realizada de modo sequencial, medindo cada isótopo nas mesmas condições como descrito por (Oliveira, 2016). As medições são feitas em ciclos em que são medidas as correntes dos isótopos estáveis  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  nos copos de Faraday e as contagens do  $^{14}\text{C}$  no detector. Todo percurso do feixe e os parâmetros de cada componente do sistema são controlados através de computador pelo programa AccelNET. O  $^{12}\text{C}$  é injetado por cerca de  $150\ \mu\text{s}$  por ciclo, o  $^{13}\text{C}$  é injetado durante cerca de  $300\ \mu\text{s}$ , e o  $^{14}\text{C}$  o restante do tempo, cerca de 99% do tempo de cada ciclo.

### 2.3 A DATAÇÃO POR CARBONO

Alguns núcleos em seu estado natural, com excesso de energia, podem emitir radiação a fim de alcançar a estabilidade. Esse processo de emissão de radiação por parte do núcleo se chama desintegração ou decaimento radioativo. Os principais processos são:

(i) decaimento alfa, emissão de partícula  $\alpha$  (núcleo de hélio);

(ii) decaimento beta: emissão de partícula  $\beta^-$  (elétron) ou  $\beta^+$  (pósitron);

(iii) decaimento gama: o núcleo ainda com excesso de energia pode emitir radiação eletromagnética  $\gamma$ .

Assim como todos os outros métodos de datação, o método do  $^{14}\text{C}$  tem como finalidade datar acontecimentos, ou o fim destes, que foram marcados por processos físicos/químicos específicos. Por exemplo, os arqueólogos utilizam a datação para compreender sobre a cultura e modos de vida de sociedades humanas antigas.

Uma vez que um sistema deixa de trocar carbono com o meio ambiente, a incorporação de  $^{14}\text{C}$  é interrompida e o sistema se torna isolado dando lugar somente ao processo de decaimento (Equação 1.1).

O processo de desintegração ou decaimento radioativo é um fenômeno estatístico de transformação de um núcleo instável em outro estável. O número de decaimentos por unidade de tempo de uma população de  $N$  núcleos radioativos, contidos em uma amostra, é dado pela Equação 2.7:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2.7)$$

em que  $\lambda$  é a constante de decaimento do isótopo radioativo.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (2.8)$$

e  $T_{1/2}$  é o tempo de meia vida do elemento radioativo, ou seja, tempo gasto para que metade da população inicial decaia.

Integrando a Equação 2.7, obtém-se:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.9)$$

sendo  $N_0$  o número de elementos no tempo  $t = 0$ , ou seja, a quantidade inicial de átomos da amostra no momento em que se torna isolado do ambiente.

Se for possível determinar ou estimar o valor de  $N_0$  de uma amostra, a sua idade pode ser calculada por:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left( \frac{N_0}{N} \right) \quad (2.10)$$

Entretanto, é mais usual trabalhar com o número de desintegrações por segundo, atividade

---

(A), de modo que:

$$A(t) = \frac{dN}{dt} = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.11)$$

em que  $A_0$  é a atividade inicial da amostra, e a idade pode ser calculada como:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) \quad (2.12)$$

Assim, é com base na atividade da amostra que a técnica convencional de datação por  $^{14}\text{C}$  é empregada para calcular sua idade.

### 2.3.1 Cálculo das idades

Os resultados finais, para qualquer amostra desconhecida ou padrão que sai do AMS, são o número de contagens de  $^{14}\text{C}$  e as intensidades das correntes do  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ . Esses dois últimos são usados para se obter as razões  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ . Com estas medidas em mãos, as correções devem ser realizadas por métodos específicos e aceitos pela comunidade científica de modo que seja possível realizar comparações entre os laboratórios de datação espalhados pelo mundo.

Em 1977, Stuiver e Polach apresentaram algumas definições importantes relacionadas à datação por  $^{14}\text{C}$ : foi adotado o ano de 1950 como referência para o "presente", ou seja, as idades são reportadas em AP (Antes do Presente - 1950 como  $t = 0$ ). Assumiu-se, também, que a variação do radioisótopo na atmosfera é constante ao longo do tempo. Dessa forma, o cálculo da idade é realizado com relação a um padrão que é escolhido de modo que reflita o valor da concentração do  $^{14}\text{C}$  na atmosfera em uma determinada época. Escolheu-se o ácido oxálico como padrão, com valor aceito de 0,95x a atividade do ácido oxálico, em 1950 AP, normalizado com o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  que, por convenção, tem valor de  $-25\text{‰}$  em relação ao padrão PDB para correção do fracionamento isotópico (Stuiver; Polach, 1977). Após 1950, não há necessidade de um fator de correção, pois a amostra e o ácido oxálico apresentam a mesma taxa de decaimento. Com o término do estoque de ácido oxálico I (OxI), um novo ácido oxálico foi sintetizado (OxII) (Mann, 1983), com fator de 0,7459x a atividade do ácido. Uma outra definição é a convenção da meia vida de Libby como  $5568 \pm 30\text{anos}$ .

### 2.3.2 Fracionamento isotópico

Além do processo de decaimento radioativo, a concentração do radiocarbono é influenciado pelo processo de fracionamento isotópico que ocorre naturalmente. O fracionamento isotópico resulta no enriquecimento ou empobrecimento dos isótopos mais raros em relação aos mais abundantes, através de processos físicos ou químicos, reversíveis ou não. Pode ocorrer



como uma mudança na composição isotópica pela transição de um componente de um estado físico para outro (ex. água líquida e vapor), ou em outra substância como  $CO_2$  atmosférico em carbono orgânico, por processos biogeoquímicos e fotossintéticos (Craig, 1954), (O’Leary, 1988). Também pode ocorrer como mudança na composição isotópica entre duas substâncias em equilíbrio (ex. carbonato dissolvido em água e  $CO_2$ ). Os principais tipos de fracionamento isotópico que ocorrem na natureza são de equilíbrio e cinético. O primeiro também é conhecido como fracionamento isotópico de troca e descreve as reações de troca isotópica que ocorrem entre duas diferentes substâncias, diferentes fases ou entre moléculas individuais. Já o segundo, o fracionamento cinético, apresenta a característica de ser unidirecional e resulta de processos físicos, químicos e biológicos irreversíveis (Dansgaard, 1964); (Mook; Vries, 2001).

As variações das razões isotópicas encontradas em processos naturais são muito pequenas e, por isso, seu uso não é conveniente. Na década de 1950, (McKiney et al., 1950) introduziram a notação ( $\delta$ ). Esta notação permite trabalhar mais facilmente com as razões isotópicas por expressar, em partes por mil (‰), o desvio das razões isotópicas de uma amostra (a) em relação a um padrão (p) de referência:

$$\delta_{a/p}(\text{‰}) = \left[ \frac{R_a}{R_p} - 1 \right] \times 1000 \quad (2.13)$$

em que,  $R_a$  é a razão isotópica na amostra e  $R_p$  é a razão isotópica da referência ou padrão.

Assim, com o objetivo de se remover os efeitos do fracionamento no cálculo da idade convencional de radiocarbono, o termo F na equação 2.22 (Donahue; Linick; Jull, 1990), é corrigido ou normalizado para o valor que teria se seu  $\delta^{13}C$  original fosse  $-25 \text{‰}$  (Seção 2.3.3).

### 2.3.3 Idade convencional

A razão dos isótopos estáveis, expressa na forma  $\delta^{13}C$ , é usada para corrigir o efeito de fracionamento no cálculo da idade convencional. A correção é realizada tomando 1950 como referência e assumindo a atmosfera livre das influências humanas e normalizada com  $\delta^{13}C = -25 \text{‰}$ .

Para uma amostra desconhecida e para o padrão OXI ou OXII (ácido oxálico I ou II), determina-se o fator de fracionamento  $FF_{13/12}$  (Equação 2.14), usando o valor do  $\delta^{13}C$  de  $-19 \text{‰}$  para OXI e  $-17,8 \text{‰}$  para OXII.

$$FF_{13/12} = \frac{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{-25\text{‰}}}{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_a} \quad (2.14)$$

onde o subíndice (a) se refere a amostra  $-25\text{‰}$  ao valor de referência para o  $\delta^{13}\text{C}$  da atmosfera, livre das influências humanas.

No trabalho de (Stuiver; Robinson, 1974) foi analisada a influência da correção do fracionamento isotópico sobre os resultados da razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . O fator de fracionamento para a razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  pode ser calculado por:

$$FF_{14/12} = (FF_{13/12})^2 \quad (2.15)$$

A atividade medida da amostra,  $A_a$ , pode ser normalizada e escrita como  $A_{aN}$  (Stuiver; Robinson, 1974):

$$A_{aN} = A_a \left[ \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{-25\text{‰}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_a} \right]^2 \quad (2.16)$$

que pode ser reescrita usando a Eq. 2.13 na Eq. 2.16 como:

$$A_{aN} = A_a \left[ \frac{1 - \left( \frac{25}{1000} \right)}{1 - \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_a}{1000} \right)} \right]^2 \approx \quad (2.17)$$

$$\approx A_a \left[ 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C}_a)}{1000} \right] \quad (2.18)$$

Assim, encontram-se os valores normalizados para amostra

$$A_{aN} = A_a [1 - 2(\delta^{13}\text{C}_a + 25)/1000] \quad (2.19)$$

Para normalizar a atividade do ácido oxálico II, tem-se:

$$A_{OxII N} = 0,7459 A_{OxII} [1 - 2(\delta^{13}\text{C}_{OxII} + 25)/1000] \quad (2.20)$$

Com os valores das atividades normalizadas para as amostras e para os padrões pode-se, então, calcular a idade convencional corrigida por meio da equação 2.21:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{1}{F} \right) \quad (2.21)$$

em que  $F$  é denominado "fração moderna"(Donahue; Linick; Jull, 1990):

$$F = \frac{A_{aN}}{A_{OxII_N}} \quad (2.22)$$

No sistema AMS não é medida a atividade, mas as razões isotópicas  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  por meio de contagem direta do  $^{14}\text{C}$  e dos pulsos elétricos dos isótopos estáveis nos copos de Faraday. Entretanto, a razão entre o número de isótopos de  $^{14}\text{C}$  e o número total dos isótopos do carbono pode ser aproximada por  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  (Macario, 2003). Assim, as equações podem ser reescritas substituindo as atividades pela razão isotópica  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ .

Portanto, a idade convencional corrigida é calculada como:

$$Idade = 8033 \ln \left[ \frac{0,7459 \left( \frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{OxII}}{\left( \frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_a} \left[ \frac{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_a}{1000}}{1 - \frac{25}{1000}} \right] \right] \quad (2.23)$$

onde  $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_a$ ,  $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{OxII}$  são medidos no AMS, e  $\delta^{13}\text{C}_a$  é medido no IRMS.

Nas medidas de AMS, frequentemente se usa, o *pMC*, do inglês *percente Modern Carbon*, porcentagem de carbono moderno, Equação 2.24, de modo que esta razão é constante no tempo. A *pMC* foi, inicialmente, introduzida como substituição ao  $D^{14}\text{C}$  durante a 8ª Conferência Internacional sobre Datação de Carbono 14, como descrito por (Stuiver; Polach, 1977):

$$pMC = \frac{A_{aN}}{A_{OxII_N}} 100\% \quad (2.24)$$

### 2.3.4 Calibração das idades

A calibração da idade se trata de uma correção empírica, que tem a finalidade de corrigir os erros oriundos do modelo teórico, das convenções adotadas e das mudanças na concentração do radiocarbono ao longo do tempo nas amostras que se encontravam em equilíbrio com os diferentes reservatórios, para aumentar a precisão dos resultados. Este tipo de correção não é levado em consideração no cálculo da idade convencional. Por exemplo: no cálculo da idade convencional assume-se que a concentração de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera é constante ao longo do tempo, o que já se sabe não ser verdade. O tempo de meia vida utilizado é  $5568 \pm 30$  anos (meia vida de Libby), mas o valor mais preciso é  $5730 \pm 40$  anos. Entretanto, como visto na Seção 2.1.1, os reservatórios terrestre e marinhos sofreram e sofrem mudanças. Há, também, alterações do campo magnético da Terra e do Sol, que influenciam nas variações da radiação cósmica e na produção do  $^{14}\text{C}$ , a queima de combustíveis fósseis e testes nucleares etc, que contribuíram e contribuem para a variação da concentração do radiocarbono na atmosfera. Verifica-se que a

diferença entre as idades convencionais de carbono 14 e as calculadas por dendrocronologia apresentam flutuações senoidais do presente até 10.000 anos AP (Macario, 2003).

#### 2.3.4.1 Calibração de amostras atmosféricas

A calibração das amostras atmosféricas é feita a partir da comparação das idades calculadas por dendrocronologia e a datação de carbono de cada anel da árvore que viveu na mesma atmosfera que a amostra que se deseja realizar a datação. Para estender a faixa de calibração, utiliza-se a datação via razão U/Th em corais (Stuiver et al., 1998). Dessa forma, é possível converter a idade de radiocarbono em idades de calendário. Além disso, com a dendrocronologia, é possível saber qual a concentração isotópica da atmosfera em um tempo passado e, com isso, relacionar com uma amostra que tenha vivido neste mesmo período. Ou seja, se há uma medida de carbono 14 de uma amostra, basta procurar o anel da árvore com a correspondente concentração de carbono 14.

A curva usada para calibração na Figura 13, obtida de (Ramsey et al., 2012), se estende de 11,2 anos a 52 mil anos AP, limite de aplicação da técnica.

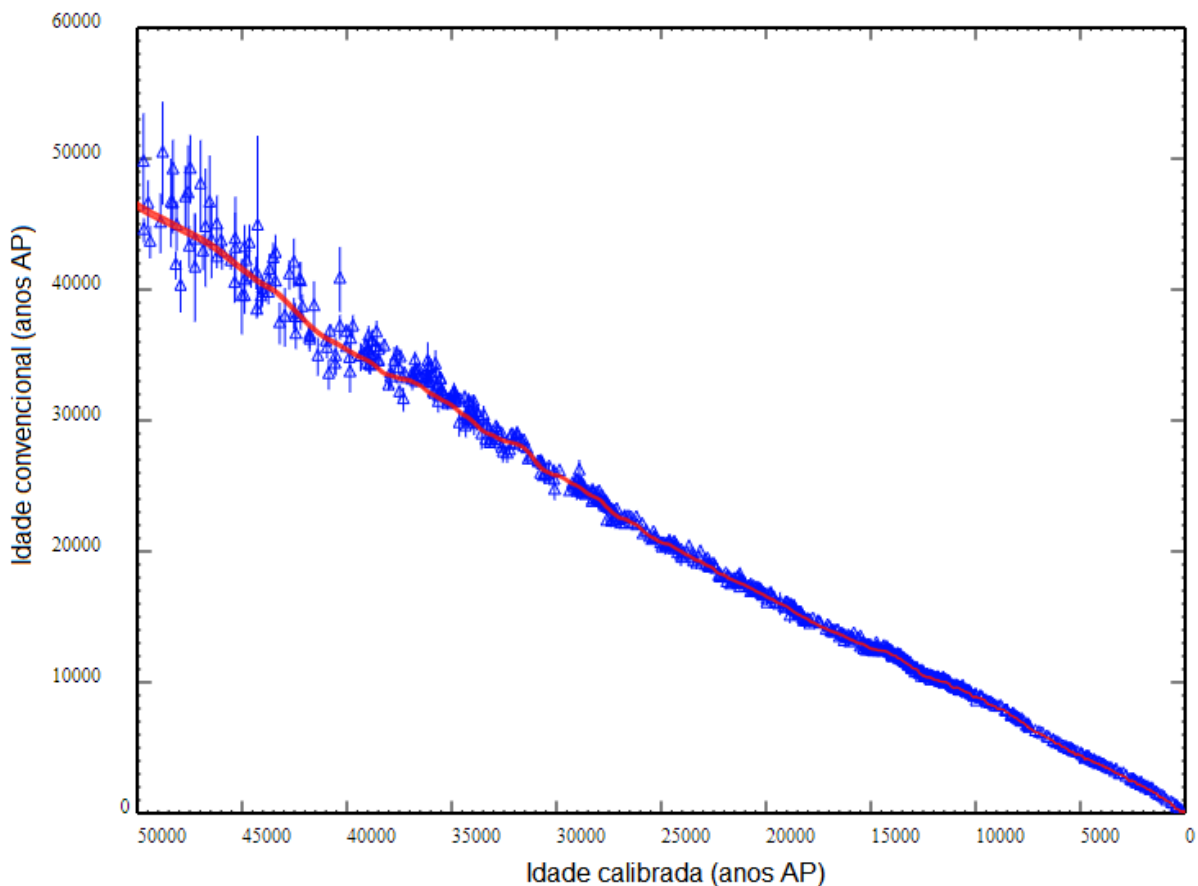


Figura 13 – Curva para calibração atmosférica obtida de <http://intcal.qub.ac.uk/>

Na figura 14, é possível ver que a curva não apresenta uma relação linear, assim como

na Figura 13 e, ainda, apresenta para uma mesma idade convencional, duas idades calibradas diferentes.

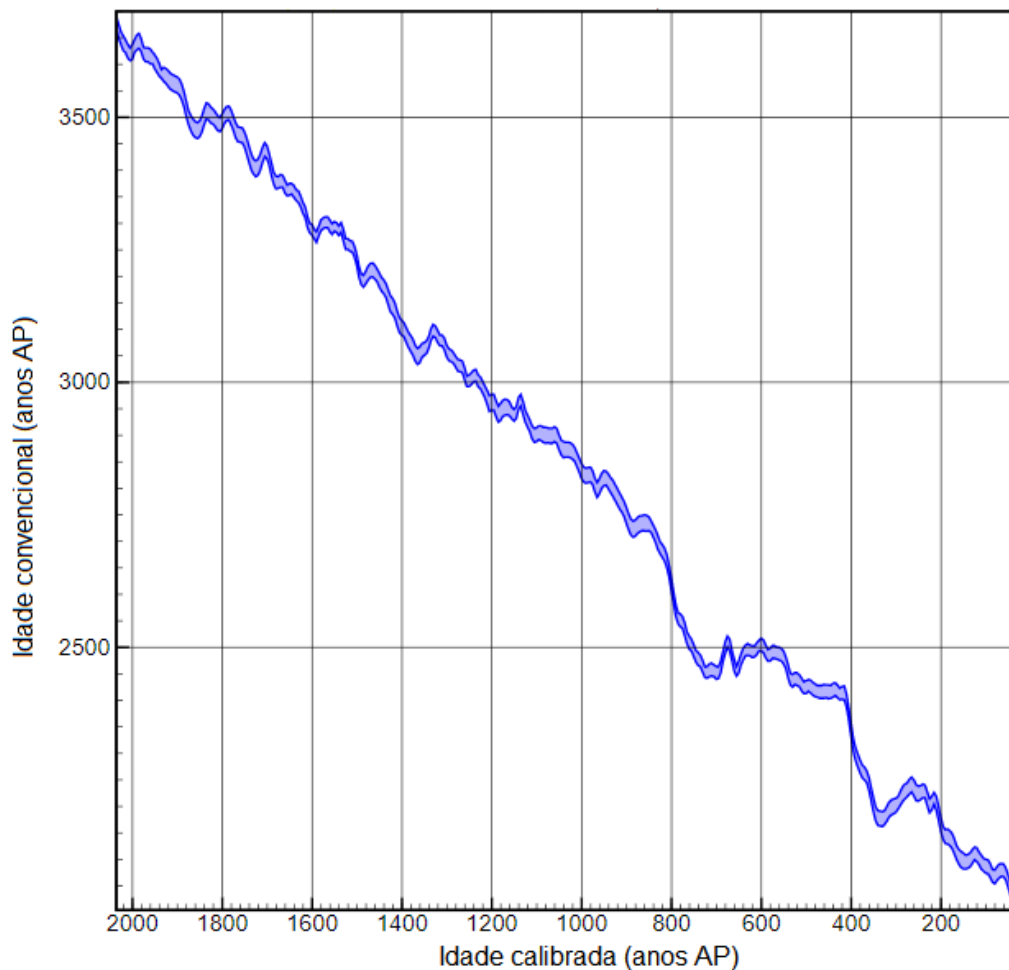


Figura 14 – Curva para calibração atmosférica obtida do programa OxCal 4.3

No trabalho de (Dehling; Van der Plicht, 1993) foram analisados os problemas estatísticos na calibração das idades. A calibração via uma simples curva  $y = f(x)$ , que relaciona um a um a idade por dendrocronologia com a idade convencional, não pode ser usada para determinar a idade calibrada de uma amostra para alguns intervalos de tempo. Assim, o uso da estatística Bayesiana proporciona uma interpretação com base em uma densidade de probabilidade sobre a escala temporal, de modo que a idade calibrada é fornecida como uma faixa de idade com seu respectivo nível de confiança.

Muitas curvas de calibração já foram publicadas e proporcionaram a criação de bancos de dados e programas específicos para calibração das idades. As curvas de calibração atuais vão até cerca de 48.000 anos AP (Reimer et al., 2013). O programa utilizado neste trabalho é o OxCal 4.3 da Universidade de Oxford (Ramsey, 2017). A Figura 15 mostra como uma amostra atmosférica com  $10000 \pm 90$  anos AP pode ser calibrada. O eixo y é a concentração de  $^{14}\text{C}$  expressa em anos AP, e o eixo x é a idade calibrada em AP. A curva azul é a curva de calibração

obtida das medidas de carbono 14 dos anéis de árvores, a curva vermelha no eixo y indica uma distribuição gaussiana da idade convencional da amostra e a região cinza mostra as possíveis idades da amostra com base na distribuição Bayesiana.

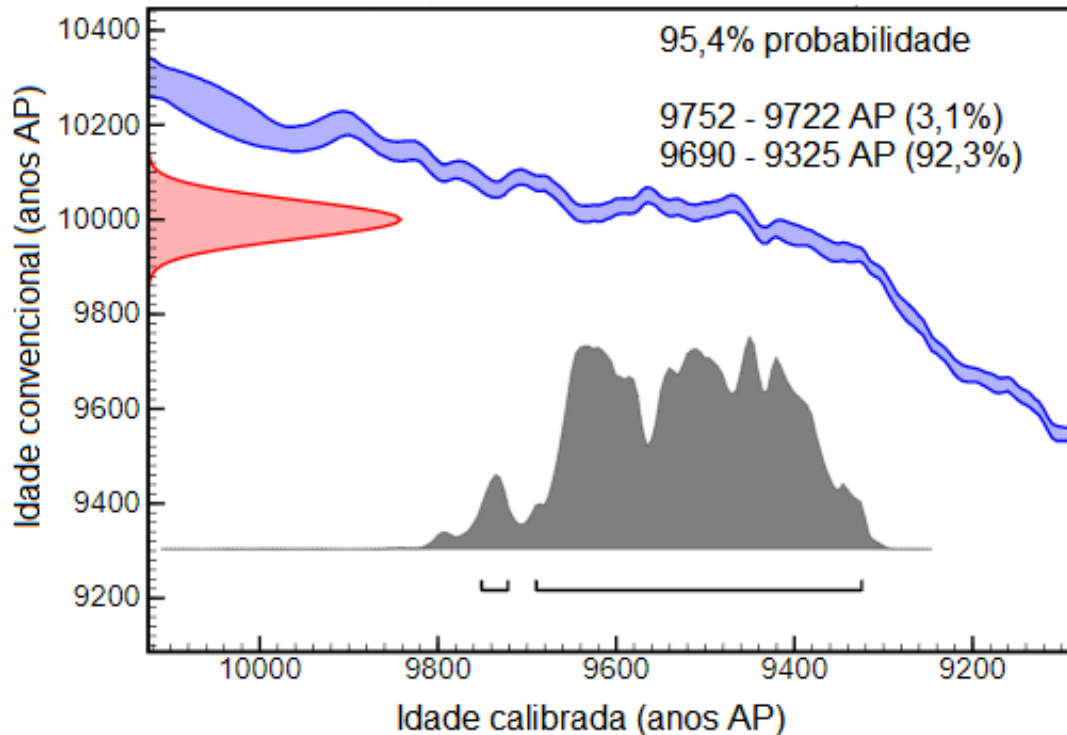


Figura 15 – Exemplo de calibração de idade obtido com o programa OxCal 4.3. O resultado é dado como um intervalo de idade e neste caso tem-se que a amostra apresenta 95,4% de probabilidade de estar compreendida entre 9752 AP e 9325 AP. O eixo y é a concentração de  $^{14}\text{C}$  expressa em anos AP, e o eixo x é a idade calibrada em AP. A curva azul é a curva de calibração obtida das medidas de carbono 14 dos anéis de árvores, a curva vermelha no eixo y indica uma distribuição gaussiana da idade convencional da amostra e a região cinza mostra as possíveis idades da amostra com base na distribuição Bayesiana.

A calibração realizada na Figura 15 é para uma amostra proveniente do hemisfério norte e por isso foi utilizada a base de dados INTCAL13 para o Hemisfério Norte. Para uma amostra do Hemisfério Sul, a calibração deve ser feita com outra base de dados específica. A Figura 16 mostra um exemplo de uma amostra com a mesma idade convencional de  $10000 \pm 90$  anos AP proveniente do hemisfério sul. É possível perceber que a curva toma outra forma, assim como o intervalo de idade calibrada. A base de dados SHCAL13 para o Hemisfério Sul é compilada de (Hogg et al., 2013) a partir de datações de carbono de anéis de árvores do Hemisfério Sul. Verifica-se que as idades de carbono destes anéis formados no mesmo tempo são diferentes sendo, em média, 40 anos mais velhos que os do Hemisfério Norte. Esta diferença de idade apresenta periodicidade de aproximadamente 130 anos (McCormac et al., 2002). Segundo (Rodgers et al., 2011), a idade mais antiga para o Hemisfério Sul se deve às variações temporais dos regimes dos

ventos com  $^{14}\text{CO}_2$ , proveniente do oceano.

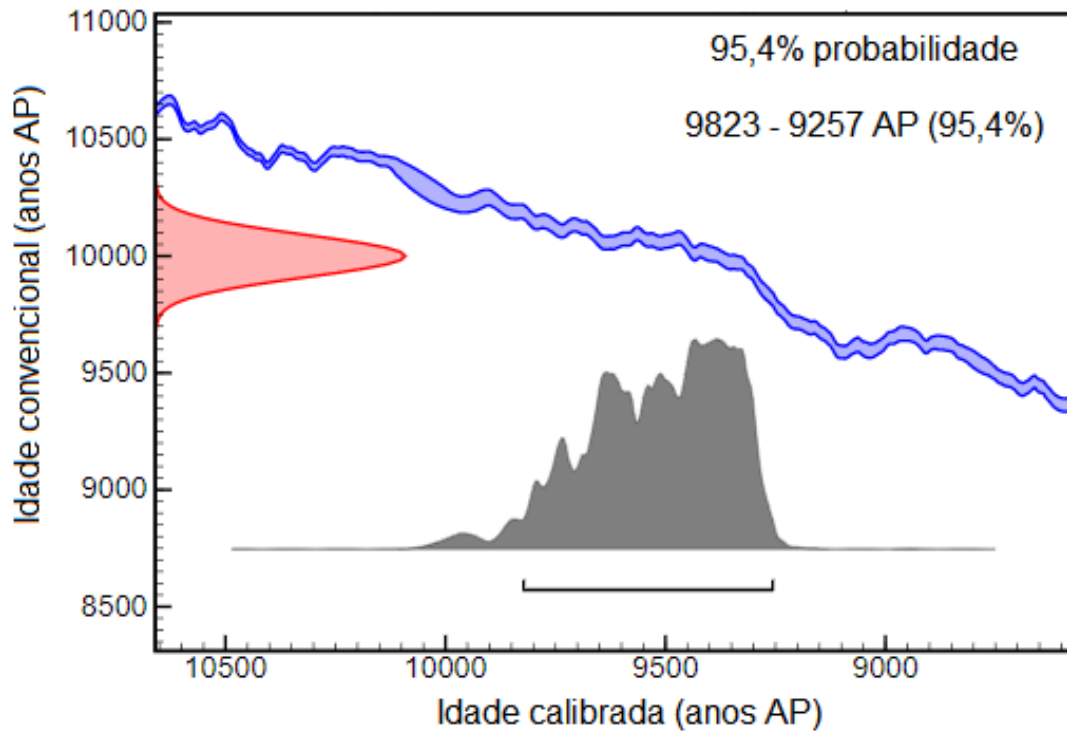


Figura 16 – Exemplo de calibração de idade obtida com o programa OxCal 4.3. para o Hemisfério Sul com 95,4% de probabilidade de estar compreendida entre 9823 e 9257 AP.

#### 2.3.4.2 Calibração de amostras marinhas

Para amostras marinhas não encontra-se uma correspondência tão direta e com a mesma continuidade obtida dos anéis de árvores por Dendrocronologia. A concentração de  $^{14}\text{C}$  das amostras marinhas estão sujeitas às variações do  $^{14}\text{C}$  na atmosfera e às diluições de carbonatos antigos na água, por isso, uma ser vivo no ambiente marinho pode aparentar ser muito mais antigo (Mangerud, 1972). Isso acontece devido ao fato desses carbonatos antigos apresentarem baixa concentração de  $^{14}\text{C}$  e proporcionarem às amostras marinhas datações mais antigas do que realmente são. Esse envelhecimento aparente das datações das amostras de origem marinha é conhecido como efeito de reservatório. Assim, por possuir um reservatório de radiocarbono diferente do que é encontrado na maioria dos reservatórios de radiocarbono da biosfera, a idade de radiocarbono a partir de amostras deste tipo de ambiente necessita de correção.

A taxa de renovação das águas é muito mais lenta que a atmosfera, de modo que as águas mais profundas podem não ter contato com a atmosfera por muitos anos. As idades de radiocarbono das amostras marinhas são centenas de anos mais velhas que as atmosféricas (Stuiver; Polach, 1977). A diferença de idade entre amostras da superfície do oceano e da atmosfera aumenta com a profundidade; os dados calibrados para a superfície do oceano fornecem  $\Delta^{14}\text{C} = -50\text{‰}$ , o que representa aproximadamente 400 anos de diferença, e abaixo de 1km de

profundidade  $\Delta^{14}\text{C} = -190 \text{‰}$ , representando uma diferença de 1700 anos (Stuiver; Braziunas, 1993).

Essa diferença de idade, provocada pelo efeito de reservatório, faz-se necessário realizar uma correção ou calibração na idade convencional de radiocarbono obtida de amostras marinhas. Entretanto, as correções variam com a localização devido aos padrões de circulação oceânica (Reimer; Reimer, 2001). O fator de correção local  $\Delta R$ , definido por (Stuiver; Braziunas, 1993), é assumido ser constante para uma determinada região. O  $\Delta R$  é calculado a partir da diferença entre a idade de  $^{14}\text{C}$  conhecida da amostra marinha e o modelo marinho de idade para essa data. Assim, para realizar a calibração da idade de uma amostra de origem marinha deve-se antes determinar o  $\Delta R$  do local de estudo, que é obtido a partir de medidas feitas por diversos grupos de pesquisa em todo mundo, utilizando corais e conchas, e compilados em bancos de dados como o CHRONO Marine Reservoir Database.

Dessa forma, uma amostra de idade convencional de  $10000 \pm 90$  anos AP, proveniente do Hemisfério Sul e de ambiente marinho, pode ser calibrada usando o programa Calib 7.0 (Stuiver; Reimer; Reimer, 2020), assim como o OxCal 4.3, com a curva marinha obtida da base de dados Marine13 (Reimer et al., 2013), e a partir do  $\Delta R$  para a região, encontrado no banco de dados CHRONO Marine Reservoir Database, como mostra a Figura 17. O valor de  $\Delta R = 58 \pm 26$  foi obtido do CHRONO Marine Reservoir Database para a região de Itaparica, Bahia, alimentado com a contribuição do trabalho de (Alves et al., 2016).

---



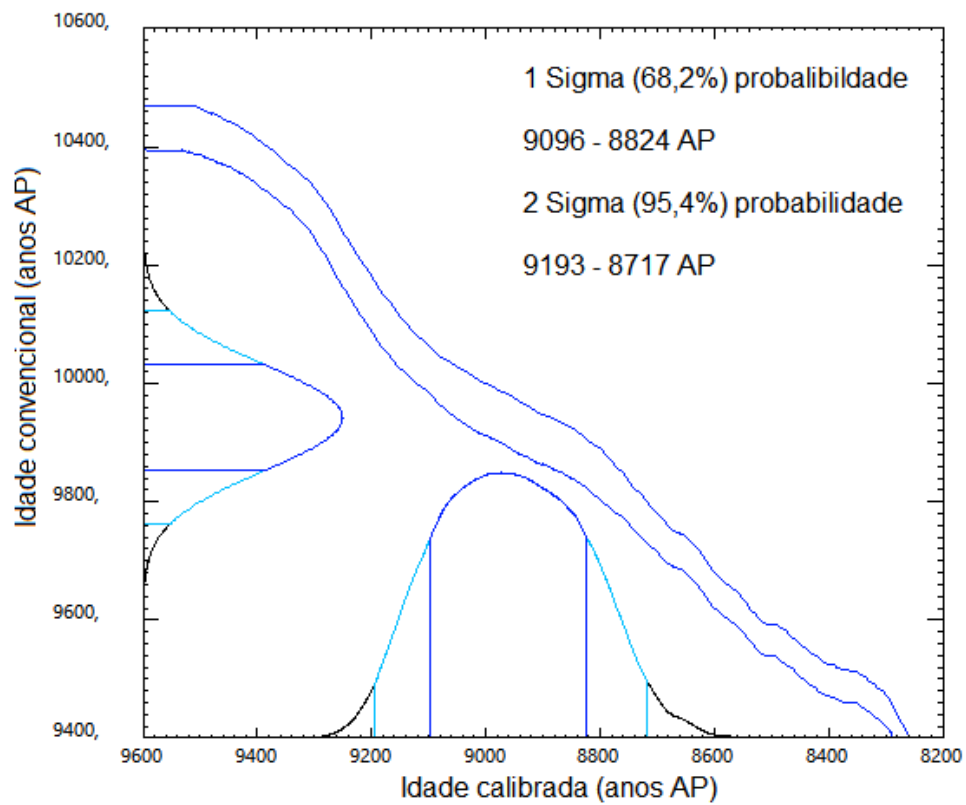


Figura 17 – Exemplo de calibração de idade obtida com o programa Calib 7.0 para amostra marinha do Hemisfério Sul  $1\sigma$  de confiança (68,2%) e com  $2\sigma$  de confiança (95,4%) e suas respectivas faixas de idade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Cada amostra, neste trabalho, foi acompanhada por uma ficha de controle, seguindo todas as etapas a que foi submetida. Para cada tipo de material (orgânico ou inorgânico), a ser datado foi utilizado um procedimento específico. De modo geral, para cada tipo de amostra é preciso isolar a parte que contém o carbono original para datação; o produto final desejado é a amostra convertida em grafite obtida na etapa final de grafitização.

#### 3.1 OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA PARA $^{14}\text{C}$

Os materiais de referência são usados para atestar a qualidade dos resultados obtidos. Tais materiais de diferentes matrizes (orgânica e inorgânica) passaram por diversos processos de preparação e análises em exercícios de intercomparação entre laboratórios.

Os materiais de referência utilizados neste trabalho foram o C2, C6 e C9, fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica, da sigla em inglês IAEA. E o padrão internacional para datação por radiocarbono do NIST (*National Institute of Standards and Technology* denominado ácido oxálico OXII ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) padrão SRM 4990 C que é usado no cálculo e normalização das idades das amostras. O OXII apresenta os valores de  $\delta^{13}\text{C} = -17,8 \pm 0,1 \text{ ‰}$  e pMC igual a 134,08 (Mann, 1983). Antes do OXII havia o padrão OXI que apresentava 95% da atividade em 1950 em relação à atividade de radiocarbono medida a partir da madeira do ano de 1890. Esta madeira de 1890 foi escolhida como o padrão de radiocarbono pois não sofreu influência, durante seu crescimento, dos efeitos da redução da concentração de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera devido à queima dos combustíveis fósseis (efeito Suess). Assim, como a atividade da madeira de 1890 foi corrigida para o ano de 1950, o ano de 1950 é convencionado como sendo o "presente" em datações por radiocarbono. O padrão OXI foi produzido a partir de sacarose de beterraba e com a diminuição dos seus estoques foi preparado o OXII.

O C2 foi obtido a partir do carbonato dissolvido em água da Bacia de Molasse na Baviera, Alemanha. O valor recomendado desse material é o resultado da análise estatística de uma comparação interlaboratorial com atividade do  $^{14}\text{C}$  (pMC) igual a  $41,14 \pm 0,03$  e valor de  $\delta^{13}\text{C} = -8,25 \pm 0,31 \text{ ‰}$  (Rozanski, 1991); (Rozanski et al., 1992).

O C6 foi obtido a partir de um lote de duas toneladas de sacarose de cana e calibrado em relação ao OXI). O valor recomendado deste material, após as análises e tratamento estatístico dos dados, tem atividade do  $^{14}\text{C}$  (pMC) igual a  $150,61 \pm 0,11$  e valor de  $\delta^{13}\text{C} = -10,80 \pm 0,47 \text{ ‰}$ . (Rozanski, 1991); (Rozanski et al., 1992).

O material C9 é uma amostra de fóssil de madeira Kauri (*Agathis australis*), de um

pântano de turfa em Northland, Nova Zelândia. Apresenta baixa concentração de  $^{14}\text{C}$ . Seu valor recomendado para atividade de  $^{14}\text{C}$  (pMC) é  $0,12 - 0,21$  e valor de  $\delta^{13}\text{C} = -23,9 \pm 1,5 \text{ ‰}$  (Hogg et al., 1995); (Scott, 2003).

A calcita (CA), que é um mineral de composição química  $\text{CaCO}_3$  e não apresenta atividade de  $^{14}\text{C}$ , foi utilizado para avaliar o fundo do laboratório.

A Tabela 1 apresenta os valores dos materiais de referência de forma resumida.

Tabela 1 – Resumo dos valores isotópicos e porcentagem de carbono moderno (pMC) dos materiais de referência usados neste trabalho

Material de referência	$\delta^{13}\text{C}$	pMC
C2	$(-8,25 \pm 0,31) \text{ ‰}$	$41,14 \pm 0,03$
C6	$(-10,80 \pm 0,47) \text{ ‰}$	$150,61 \pm 0,11$
C9	$(-23,9 \pm 1,5) \text{ ‰}$	$0,12 - 0,21$
OXII	$(-17,8 \pm 0,1) \text{ ‰}$	134,08
CA	-	0

Com objetivo de referenciar o novo laboratório de preparação de amostras para datação por  $^{14}\text{C}$  da UFBA, foi realizado um planejamento experimental em comum acordo com o LAC-UFF. Nesse planejamento, a estratégia das análises teve o objetivo específico de analisar todo o processo de preparação de amostra através do uso dos materiais de referência C2, C6, C9, CA e o padrão OXII, do início ao fim, com o intuito de avaliar qualitativamente e quantitativamente os procedimentos realizados no novo laboratório de preparação de amostras.

Todos os processos de preparação das amostras foram realizados na UFBA do início ao fim. Os materiais C2, C6 e C9 foram doados pelo LAC-UFF. O material C2 foi pesado e submetido ao protocolo para amostras inorgânicas. O  $\text{CO}_2$  foi levado à linha de grafitação para purificação e, por fim, selado a vácuo no tubo de grafitação previamente preparado. A referência C9 foi submetida ao tratamento ABA, seca e levada ao tubo de combustão previamente preparado para obtenção do  $\text{CO}_2$ . A referência C6, por não necessitar do tratamento ABA, foi pesada e introduzida nos tubos de combustão para obtenção do  $\text{CO}_2$  e, assim como o C9, teve o  $\text{CO}_2$  purificado na linha de grafitação e introduzido nos tubos de grafitação. Dessa forma, o planejamento adotado se tornou capaz de avaliar o procedimento de tratamento químico realizado nas amostras orgânicas, uma vez que apenas uma necessita deste tratamento. Através da comparação dos resultados obtidos com os valores de referência é possível atestar a qualidade da preparação das amostras para datação por  $^{14}\text{C}$  no novo laboratório. Os materiais de referência

C2, C6 e C9 foram avaliados no que diz respeito à possível contaminação nos procedimentos, rendimento e fracionamento e quanto à qualidade do grafite.

### 3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Será descrita, a seguir, a sequência de preparação de amostras que deve ser realizada pelo Laboratório de Preparação de Amostras para Datação por  $^{14}\text{C}$  da UFBA. Cabe ressaltar que as amostras utilizadas neste trabalho foram materiais de referência; assim, alguns procedimentos não foram necessários, por exemplo, o pré-tratamento físico. De modo a comparar e validar a rotina de preparação de amostras do laboratório, tomou-se como referência os protocolos de preparação do LAC-UFF descritos em (Macario, 2003) e (Oliveira, 2016). A Figura 18 mostra um diagrama com as principais etapas de preparação das amostras.

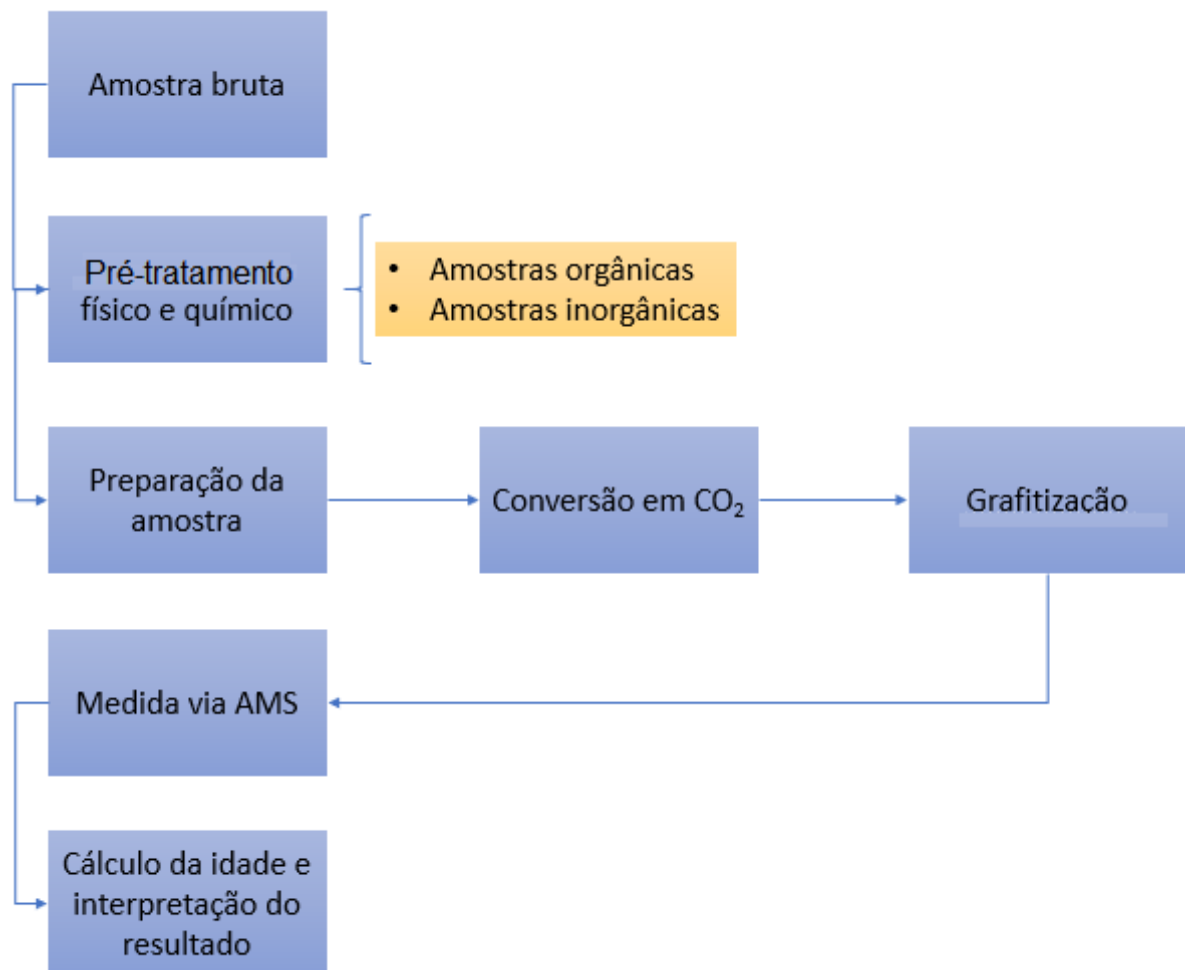


Figura 18 – Diagrama com as principais etapas de preparação das amostras.

#### 3.2.1 Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico das amostras, tem como objetivo remover os contaminantes oriundos de outros materiais que foram aderidos à amostra no processo de coleta, manuseio, estocagem

ou, até mesmo, como parte da amostra e não representa a idade real. Esta remoção feita pelo pré-tratamento físico se dá pela observação da amostra com microscópio e a eliminação manual das impurezas através de utensílios como pinça, lâmina de bisturi ou escova de aço. Em alguns casos pode ser necessária uma lavagem com água ultra pura ou o uso de limpeza ultra-sônica. O pré-tratamento físico não foi aplicado nas amostras estudadas pois não há necessidade deste procedimento em materiais de referência. Exemplos e maiores detalhes sobre os procedimentos usados no pré-tratamento físico podem ser consultados nos trabalhos de Doutorado de (Oliveira, 2016) e (Macario, 2003).

### 3.2.2 Preparação de amostras orgânicas

#### 3.2.2.1 Pré-tratamento químico

Uma vez limpas e livres de impurezas visíveis, as amostras devem ser submetidas ao pré-tratamento químico. Nesta etapa, se faz uma sequência de aplicações de reagentes para separar apenas a fração da amostra que será medida. De acordo com o tipo de material, faz-se uma estimativa da quantidade de material necessária a ser utilizada de modo a produzir a quantidade de grafite suficiente para ser medida no AMS.

As amostras orgânicas podem ser extraídas de materiais como turfa, carvão, madeira, ossos, etc. O pré-tratamento químico é realizado para separar a fração da amostra cuja datação represente sua idade real na época em que o sistema de interesse de estudo trocava carbono com o meio ambiente. Assim, o que não corresponde à matéria orgânica deve ser removido. Em muitos casos há carbonato aderido à amostra orgânica e o procedimento para sua remoção é a aplicação de ácido clorídrico. Deve-se ficar atento ao fato de que nem todo carbono derivado de compostos orgânicos está no sistema desde que se tornou fechado ao meio ambiente; os ácidos orgânicos húmicos e fúlvicos são formados em processos de decomposição e, portanto, são considerados contaminantes e removidos com substância alcalina. Porém, o uso de uma base pode provocar a adição de carbonato moderno (contaminação) à amostra e, portanto, deve ser removido através de uma nova aplicação de ácido.

O tratamento químico denominado ABA (ácido-base-ácido) é o indicado para maioria das amostras orgânicas. As amostras que passaram pelo tratamento físico necessitam de ser reduzidas em partículas menores para aumentar a superfície de contato e, conseqüentemente, a ação dos reagentes sobre os contaminantes presentes. A quantidade de material da amostra necessária é então medida diretamente em um tubo de ensaio que será usado durante todo o processo de preparação da amostra.

O tratamento ABA pode sofrer variações para alguns tipos específicos de amostras orgânicas. É importante definir que fração do material deseja eliminar e que fração deseja medida. Em alguns estudos o interesse pode ser apenas na fração correspondente aos ácidos húmicos

---

e fúlvicos; neste caso, o processo deve seguir até o tratamento básico e o líquido que seria descartado é coletado.

O tratamento ABA é realizado da seguinte forma:

- Primeiro tratamento com ácido

No tubo de ensaio onde se encontra a amostra deve ser inserido cerca de 3 mL de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1 M. A amostra com o ácido é levada para banho seco por cerca de 90 °C, por um período de 2 horas, e agitada a cada vinte minutos para que o reagente se mantenha sempre em contato com todo o material da amostra. Ao final do primeiro tratamento ácido, centrifuga-se a amostra para que se possa remover o líquido com uma pipeta descartável (uma pipeta para cada amostra, afim de evitar contaminação cruzada). Mais aplicações com ácido são realizadas até não se observar mais nenhuma reação, ou seja, formação de gás e o ácido permaneça sem coloração. Remove-se o ácido e adiciona-se água ultra pura até a metade do tubo e agita-se para que todo material se misture à água; então, centrifuga-se e retira-se o líquido repetindo essa etapa de lavagem por mais duas vezes.

- Tratamento com base

Na fase de tratamento com base, adiciona-se à amostra cerca de 3 mL de hidróxido de sódio (NaOH) cuja concentração pode variar de 1 M a concentrações menores para materiais delicados. O tubo de ensaio é colocada em banho seco por cerca de 90 °C no período de 1 hora e agitada a cada vinte minutos para que o reagente se mantenha sempre em contato com todo o material da amostra; ao final do período de 1 hora, as amostras são centrifugadas e o sobrenadante removido com pipeta (a mesma iniciada desde o primeiro tratamento ácido). Repete-se este tratamento com hidróxido de sódio até que o líquido permaneça limpo e transparente.

OBS 1: se a amostra necessitar de várias aplicações de base, então se reduz o tempo dos períodos no banho seco para quinze minutos, mas mantêm-se o último período com 1 hora.

OBS 2: se o tratamento com base não puder ser finalizado, então lava-se a amostra por duas vezes e a mantém em uma solução de HCl com concentração de 0,1 M durante a noite para evitar a adição de carbonatos; no dia seguinte retoma-se o tratamento após a retirada do ácido e lavagem por pelo menos duas vezes.

- O último tratamento ácido

É igual ao primeiro tratamento, mas seguido por cinco lavagens sendo que, na terceira, o tubo de ensaio com água é mantido a temperatura de 90 °C em banho seco por 15 minutos antes de centrifugar a amostra. Por fim, a amostra é mantida na estufa, a cerca de 90 °C,

---

até que a amostra esteja completamente seca e pronta para próxima etapa de preparação, a combustão.

### 3.2.2.2 Combustão de Amostras Orgânicas

O processo de combustão tem como finalidade extrair o  $CO_2$  das amostras orgânicas. Depois dos tratamentos físico e químico (ABA) e de serem secas, as amostras são inseridas em tubos de quartzo, previamente preparados com  $CuO$  e  $Ag$  (tubos de combustão), selados a vácuo e assados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas (Macario et al., 2015). O tubo de combustão tem, aproximadamente, 15 cm de comprimento e neste trabalho foram utilizados tubos de quartzo de 9 mm de diâmetro externo. Nesses tubos foram adicionadas cerca de 60 - 70 mg de óxido cúprico e 5 mg de prata em pó. Os tubos foram assados a  $900^\circ\text{C}$  por 3 horas para queimar qualquer contaminante orgânico presente, assim como o  $CuO$  e a  $Ag$ , separadamente. Os tubos previamente preparados devem ser condicionados em ambiente com umidade controlada até serem usados. Entretanto, devido à falta de uma câmara climatizada, os tubos foram utilizados assim que saíam da mufla e após esfriar. Nos tubos de combustão coloca-se uma quantidade de amostra suficiente para fornecer a quantidade de 1 a 2 mg de Carbono (Tabela 2).

Tabela 2 – Quantidade de amostra necessária para se obter de 1 a 2 mg de Carbono (Macario, 2003).

Material	Massa (mg)
Sementes	5 a 20
Madeira	10 a 25
Carvão	20 a 30
Turfa	150 a 300
Plantas	80 a 150

Na extremidade do tubo de combustão é colocada lã de vidro para evitar que material particulado entre na linha de vácuo. Os tubos são conectados à linha, e a válvula deve ser aberta com cuidado para evitar uma rápida diferença de pressão. Com um aquecedor aquece-se o tubo para remover todo o gás da amostra mais rapidamente. O tubo de combustão, sob vácuo, é selado com maçarico de acetileno e oxigênio e levado à mufla por um período de 3 horas em temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Neste processo ocorrerá a reação descrita abaixo:



O  $CuO$  é o agente oxidante. Durante a combustão são formadas outras substâncias e a prata é responsável pela purificação, removendo os contaminantes indesejáveis (Santos et al., 1999).

### 3.2.3 Preparação de amostras inorgânicas

As amostras inorgânicas não precisam passar pelo processo de combustão. Estas devem passar, inicialmente, por um pré-tratamento físico. Nesses tipos de amostras supõe-se que a composição é de 100 % de carbonato de cálcio. Durante o período de tempo em que as amostras estiveram no meio ambiente, pode ter havido trocas de carbono entre o carbonato da superfície do material e o carbono presente no meio ambiente; portanto, o tratamento químico que remova esse carbono incorporado é necessário, uma vez que qualquer outra fonte de carbono é considerada contaminante.

#### 3.2.3.1 O pré-tratamento químico

É um tratamento com ácido usado para remover a parte superficial da amostra considerada contaminante. A quantidade de Carbono proporcionalmente à da molécula de  $CaCO_3$  é calculada e dependendo da quantidade de amostra disponível, devem ser utilizadas concentrações e quantidades diferentes de ácido clorídrico ( $HCl$ ), de 0,1 M a 0,5 M, como pode ser visto na Tabela 3 (Oliveira, 2012).

Tabela 3 – Concentração e quantidade de  $HCl$  em função da quantidade de amostra (Oliveira, 2012).

Amostra	% remoção			Solução HCl	
	75	50	25	Concentração	Volume
Quantidade (mg)					
60 - 70	X	-	-	0,5M	1,8 ml
55 - 60	-	X	-	0,5M	1,1 ml
50 - 55	-	X	-	0,5M	1,0 ml
45 - 50	-	X	-	0,5M	0,9 ml
40 - 45	-	X	-	0,5M	0,8 ml
35 - 40	-	X	-	0,1M	3,4 ml
33 - 35	-	X	-	0,1M	3,2 ml
31 - 33	-	X	-	0,1M	3,1 ml
29 - 31	-	X	-	0,1M	2,9 ml
27 - 29	-	X	-	0,1M	2,7 ml
25 - 27	-	X	-	0,1M	2,5 ml
23 - 25	-	X	-	0,1M	2,3 ml
21 - 23	-	X	-	0,1M	2,1 ml
19 - 21	-	X	-	0,1M	1,9 ml
17 - 19	-	X	-	0,1M	1,7 ml
15 - 17	-	-	X	0,1M	0,7 ml
13 - 15	-	-	X	0,1M	0,6 ml
10 - 13	-	-	X	0,1M	0,5 ml
8 - 10	-	-	-	0,1M	0,4 ml

A quantidade exata de ácido é adicionada ao tubo onde foi adicionada a amostra utilizando



uma pipeta descartável que deve ser usada uma para cada amostra para evitar contaminação cruzada.

Finalizada a reação, a amostra é centrifugada, retira-se o sobrenadante, lava-se com água ultra pura por 3 vezes e leva-se para secar na estufa a 90 °C. Após a secagem completa, os tubos de ensaio são então fechados com uma rolha de borracha e conectados à linha de vácuo através de uma agulha para que o ar com carbono moderno contido no tubo seja removido.

### 3.2.3.2 Hidrólise com ácido fosfórico

Após obter a pressão na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  Torr, retira-se o tubo de ensaio da linha e injeta-se, utilizando seringa de vidro específica para vácuo, o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) em excesso, cerca de 1 mL, para liberar todo o  $CO_2$  contido na amostra. Espera-se o tempo necessário até que a reação esteja completa e leva-se o tubo novamente para a linha de vácuo transferindo o  $CO_2$  através da agulha, mas com atenção para retirada do ar contendo carbono atmosférico entre a ponta da agulha e a válvula.

## 3.3 PURIFICAÇÃO DE $CO_2$

Uma vez obtido o  $CO_2$ , através dos processos descritos acima para as amostras orgânicas e inorgânicas, o gás é transferido para linha de vácuo para ser purificado. O  $CO_2$  proveniente das amostras inorgânicas é transferido para a linha através de uma agulha e o  $CO_2$ , obtido pela combustão de amostras orgânicas, é transferido para a linha através de um tubo flexível e sanfonado onde o tubo de combustão é quebrado (Figura 19).

Faz-se uma armadilha de gelo seco e álcool para congelar a água e o vapor d'água a  $-78$  °C, (Figura 20). Em uma outra armadilha, de nitrogênio líquido  $-196$  °C, o dióxido de carbono é congelado. Os gases possivelmente formados e que não condensam a esta temperatura são eliminados. O dióxido de carbono aprisionado é descongelado e se expande entre as válvulas num volume conhecido, dessa forma, é possível medir a quantidade de gás produzido (Figura 21).

A armadilha de nitrogênio líquido é então colocada em torno dos tubos de grafitização (GT), previamente preparados com hidreto de titânio, zinco e ferro, onde o dióxido de carbono é aprisionado (Figura 22). O tubo interno (tubo Duran) contém o ferro que não pode ser misturado com os outros reagentes. Assim, para que fique nesta posição, como pode ser visto na imagem, é feito um estreitamento na forma de um suporte na parede do tubo, ainda vazio e sob vácuo, usando o maçarico.

O tubo de grafitização é selado em vácuo, mantendo o dióxido de carbono congelado na extremidade do tubo (Figura 23). Após o fechamento, o tubo selado é removido para ser

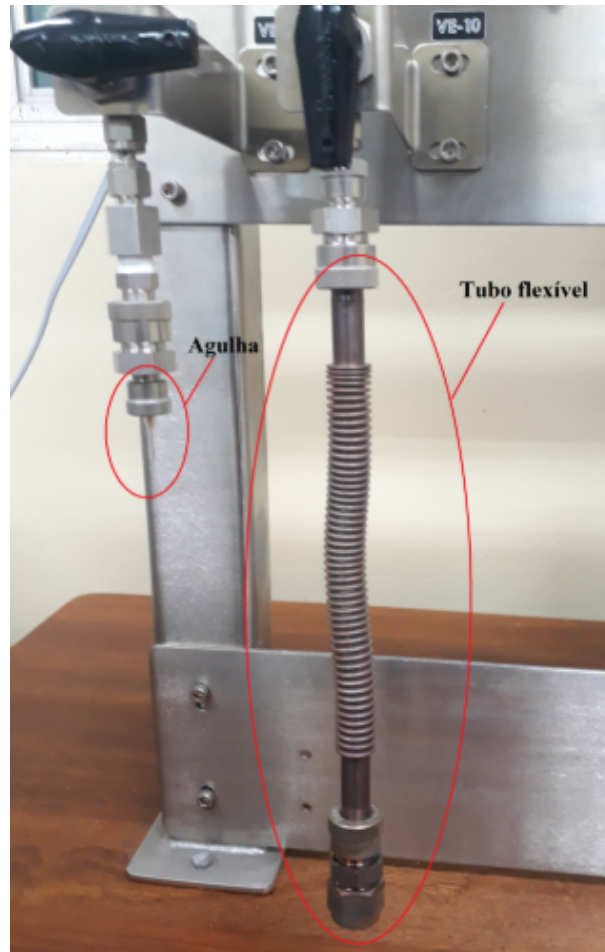


Figura 19 – Admissão do  $CO_2$  para amostras inorgânicas e orgânicas.



Figura 20 – Armadilha de água com gelo seco e álcool a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

levado à mufla onde é posicionado e aquecido a  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 7 horas para que ocorra a reação de grafitização.

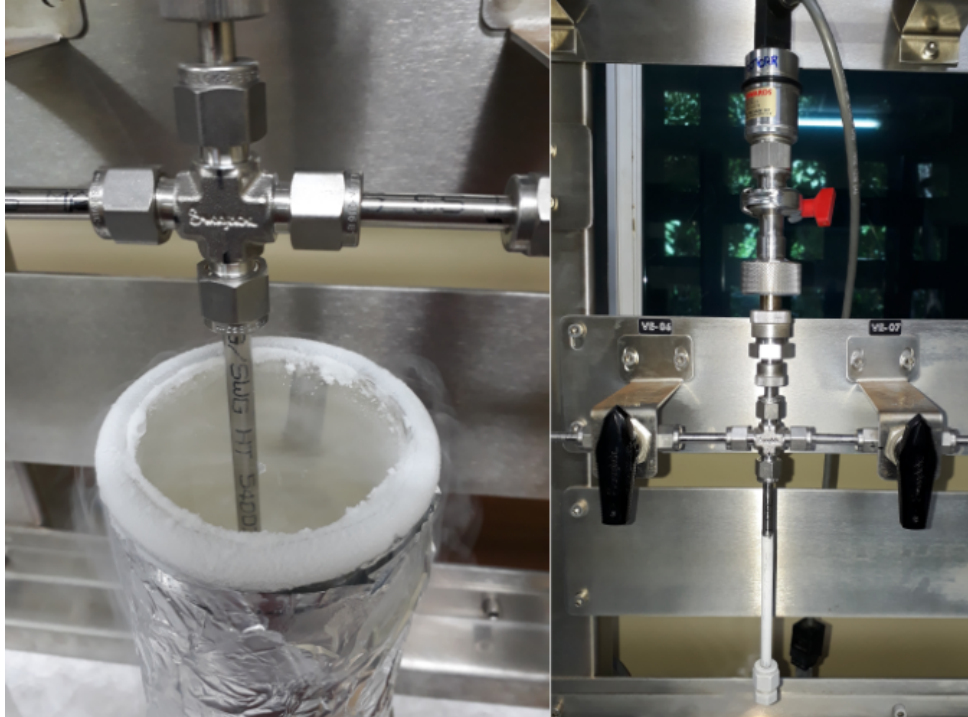


Figura 21 – Armadilha de  $CO_2$  com nitrogênio líquido a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4 A LINHA DE VÁCUO

A linha de vácuo tem como objetivo purificar o  $CO_2$  de uma amostra, assim como materiais de referência utilizados neste trabalho. A Figura 24 representa a linha de vácuo do Instituto de Física da UFBA, desenhada com o objetivo de purificar o  $CO_2$  para obtenção de grafite.

Na Figura 25 é apresentada essa que está localizada no LFNA e constitui um novo laboratório de preparação de amostras para datação por  $^{14}\text{C}$  via AMS no país. A linha possui um sistema de admissão para amostras inorgânicas (através da agulha) e orgânicas (através do tubo flexível). Para as amostras inorgânicas, utilizou-se a agulha. Colocou-se o tubo de vidro com rolha de borracha, ou tampa septum como é mais conhecida, com a amostra previamente pesada e se fez vácuo até o valor na ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  Torr. Após o vácuo completo, injetou-se ácido fosfórico. Por fim, o tubo com  $CO_2$  foi levado até a agulha, introduziu-se apenas a ponta da agulha na borracha e novamente se fez vácuo; isso é necessário para se retirar todo o ar atmosférico que se encontra entre a válvula e a ponta da agulha. Após esse processo, se introduziu por completo a agulha. Os produtos da reação foram levados para as etapas de purificação do  $CO_2$ . Os gases passaram por uma armadilha criogênica a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  com gelo seco e álcool para retirada de  $H_2O$ . Para essa etapa, primeiro deve-se certificar de que as válvulas 2, 3, 4 e 5 estão fechadas e com a armadilha criogênica para água posicionada, após isso pode-se abrir lentamente a válvula 1 seguida da válvula 4. Com a válvula 5 ainda fechada, deve-se atentar para que a válvula 6 e 8 estejam fechadas e com o recipiente contendo nitrogênio líquido posicionado no volume conhecido. Observada esta etapa, pode-se abrir, lentamente a válvula 5. Com as válvulas

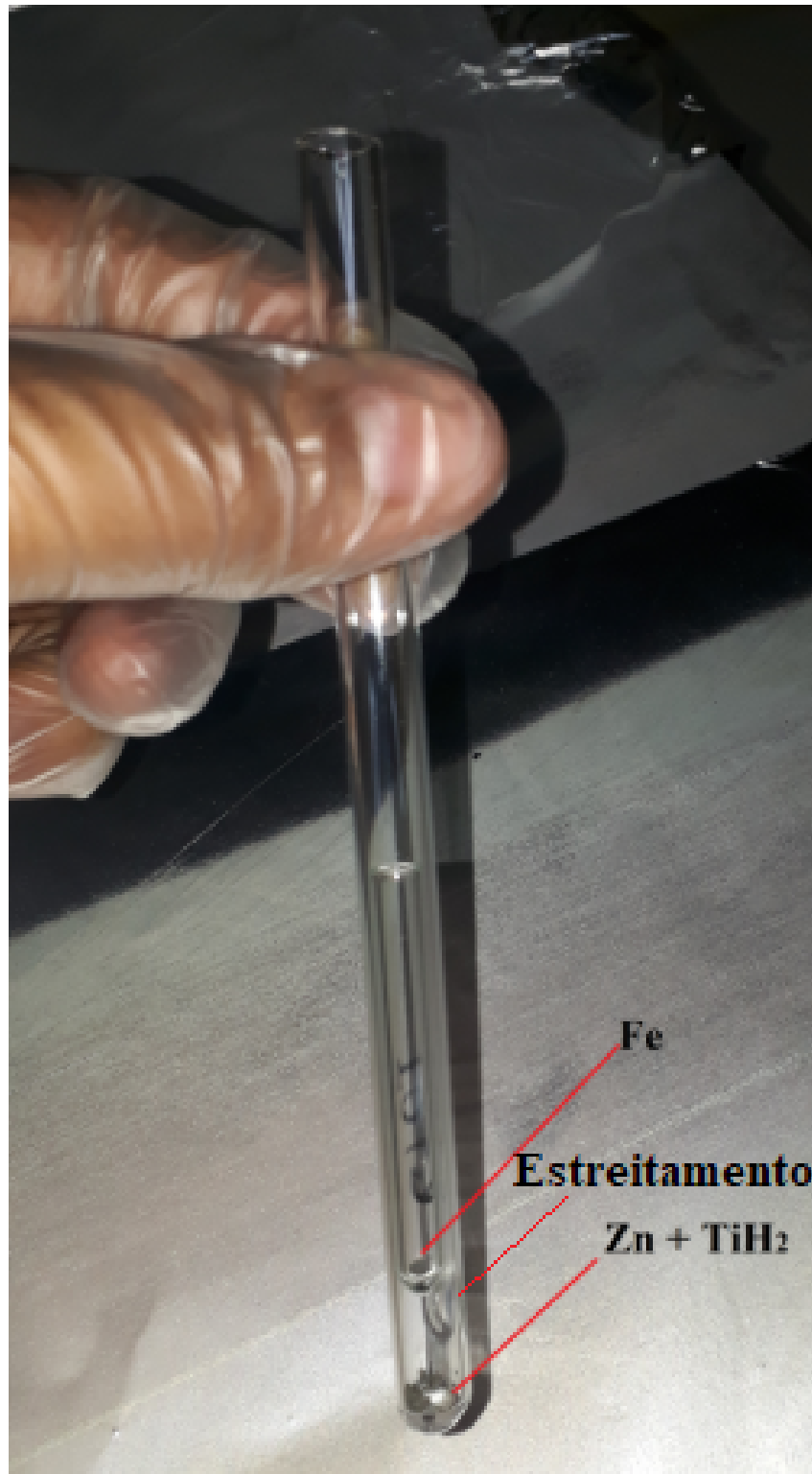


Figura 22 – Tubo de vidro boro silicato contendo  $TiH_2$ , Zn e Fe em quantidades específicas.

abertas seguindo esta sequência os gases da reação, sem água, são levados para um volume conhecido com armadilha criogênica de nitrogênio líquido a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Nessa temperatura, o  $CO_2$  é congelado e as válvulas 10 e 12 podem ser abertas para a bomba de vácuo até se reestabelecer o vácuo e as válvulas 9 e 11 mantidas fechadas. Em seguida, as válvulas 10 e 12 são fechadas

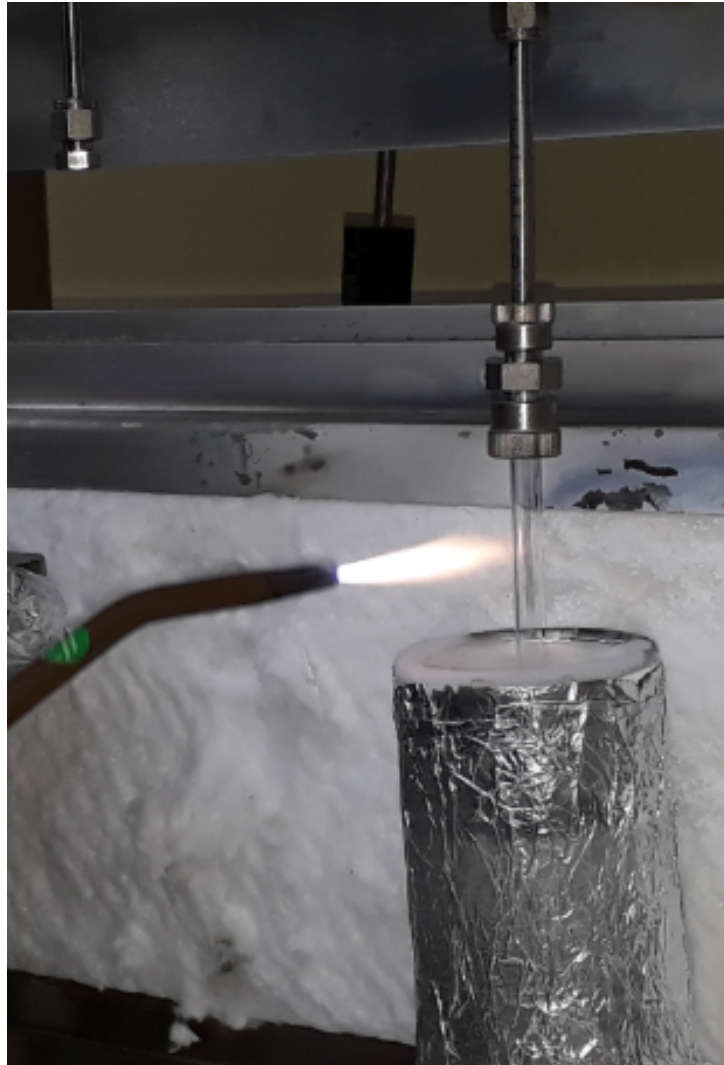


Figura 23 – Tubo GT sendo selado a vácuo.

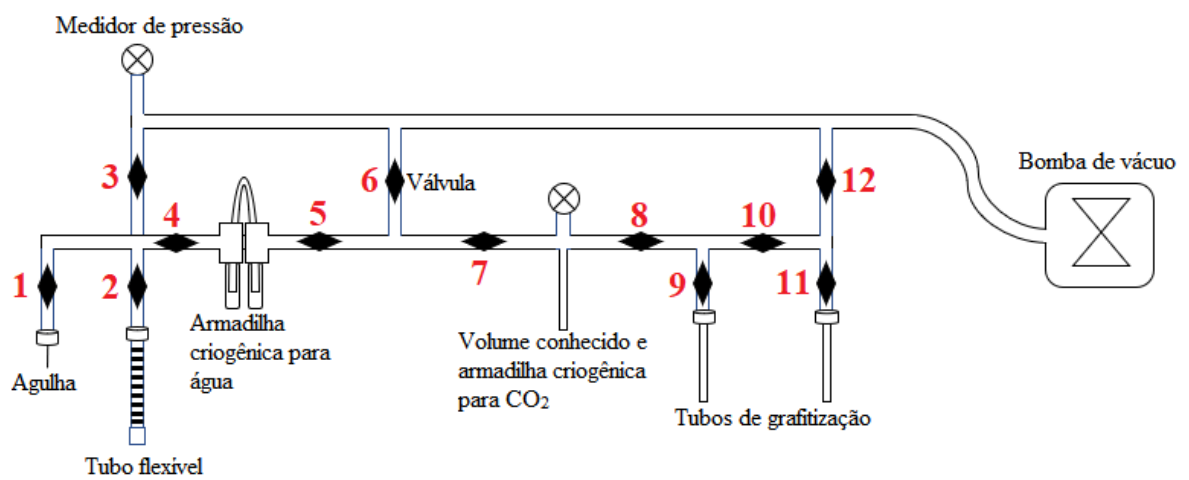


Figura 24 – Diagrama esquemático da linha de purificação de CO<sub>2</sub> do LFNA da UFBA.

mantendo o  $CO_2$  neste volume entre as válvulas 7 e 8 e retirou-se o nitrogênio líquido, deixando o  $CO_2$  se expandir até a temperatura ambiente. Se faz a leitura da pressão do  $CO_2$  obtido da amostra e esse valor indica se há quantidade de carbono suficiente para continuar o processo seguinte, que é levar o  $CO_2$  para os tubos de grafitação previamente preparados e evacuados na posição das válvulas 9 e 11. O mesmo processo deve ser realizado com as amostras orgânicas, com a diferença que a admissão se dá via o tubo flexível. As amostras previamente preparadas nos tubos de combustão, como detalhado no capítulo anterior, foram introduzidas no tubo flexível e se fez vácuo. Após o vácuo completo quebrou-se o tubo de combustão dobrando o tubo flexível, e se realizou a purificação do  $CO_2$ .



Figura 25 – Linha de grafitação da UFBA.

### 3.5 PROCESSO DE GRAFITIZAÇÃO

Nesta etapa, o grafite é normalmente produzido por redução do gás  $CO_2$  sobre um catalisador. A reação de grafitação deve ser rápida e completa, a fim de minimizar a contaminação do carbono. O grafite produzido deve ser fácil de ser compactado no catodo e deve produzir

correntes intensas e estáveis no sistema de AMS. Devido à complexidade e ao caráter empírico da reação química de grafitação, sua eficiência é influenciada por vários fatores, tais como temperatura da reação, eficiência na remoção de água, tipo e quantidade de catalisador, método de reação etc. Métodos empíricos para se determinar as melhores condições para cada laboratório devem ser testados. A escolha do catalisador é importante tanto para o laboratório de preparação como para a performance do sistema AMS. A maior parte dos laboratórios utiliza ferro e sua escolha deve levar em consideração a velocidade da grafitação, a contaminação do ferro, a performance do sistema AMS e a disponibilidade. O ferro tem uma grande importância, pois é nele que o carbono na forma de grafite é fixado e, também, é responsável pela estabilidade do feixe de íons. Com o objetivo de comparação dos procedimentos adotados, no Laboratório de Preparação de Amostras para  $^{14}\text{C}$  da UFBA será utilizado o método de redução com zinco (Zn), que é o mesmo utilizado pelo Laboratório de Radiocarbono da UFF, desenvolvido inicialmente por (Xu et al., 2007), utilizando zinco e hidreto de titânio em tubos de borossilicato a  $520^\circ\text{C}$ . Em (Macario et al., 2015) foi estudado os efeitos da temperatura nos processos de grafitação em testes com diferentes temperaturas e tempos de reação e em (Macario et al., 2016) estudou-se a questão do quão baixo pode ser a quantidade de Zn no que diz respeito ao rendimento do grafite e ao fracionamento isotópico no processo de grafitação.

### 3.6 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Os materiais de referência seguiram o mesmo protocolo de preparação utilizado no LAC-UFF. Por se tratarem de amostras de referência, não foi realizado o pré-tratamento físico. As amostras de referência C9 foram submetidas ao tratamento químico ABA e as referências C6 e o padrão OXII não foram submetidas ao tratamento químico ABA por não haver necessidade deste tipo de tratamento para essas amostras.

Após o tratamento químico, as amostras secas da referência C9 foram colocadas em tubos de combustão (CT) previamente preparados e levados à mufla por três horas a  $900^\circ\text{C}$  mais o tempo de aquecimento.

Na tabela 4 são apresentados: a referência dos tubos, as quantidades de reagentes, a quantidade de amostra de referência e a respectiva referência.

Tabela 4 – Referência dos tubos, massas dos reagentes e referências C6, C9 e OXII preparadas para combustão

Tubo CT	Ag (5 mg)	CuO (60-70 mg)	Referência	Massa (mg)
CT01	5,3	65,4	C6	9,9
CT02	5,3	68,9	C6	9,2
CT03	5,6	60,0	C6	10,1

Continua na próxima página...

Tabela 4 - Continuação

Tubo CT	Ag (5 mg)	CuO (60-70 mg)	Referência	Massa (mg)
CT04	5,3	65,9	C6	9,5
CT05	4,9	61,0	C6	9,8
CT06	5,4	65,4	C9	6,1
CT07	5,4	67,1	C9	4,5
CT08	4,8	68,5	C9	7,1
CT09	5,2	63,4	C9	4,4
CT10	5,5	62,3	C9	8,8
CT11	5,3	63,4	C9	8,9
CT12	5,2	67,0	C6	9,9
CT13	5,4	67,6	C6	10,0
CT14	5,4	63,2	OXII	16,0
CT15	5,6	63,4	OXII	20,2
CT16	5,4	63,2	OXII	15,9
CT17	5,2	66,2	OXII	13,1
CT18	4,8	61,1	OXII	14,4
CT19	5,3	64,1	OXII	15,0

Após o processo de combustão, as amostras C6, C9 e OXII foram levadas à linha de vácuo para purificação. O tubo CT de quartzo, de aproximadamente 15 cm de comprimento e 9 mm de diâmetro externo, contendo o produto da reação de combustão, é introduzido na linha através de um tubo flexível, Figura 19.

O tubo CT é colocado dentro deste tubo flexível e então se faz vácuo neste volume. Obtida a pressão da ordem de  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  Torr, quebra-se o tubo CT cuidadosamente e é realizado o processo de purificação com descrito e, por fim, o  $CO_2$  é inserido nos tubos de grafitação (GT) e selados com maçarico.

Os tubos GT, assim como os tubos CT, foram previamente preparados. Os tubos GT foram assados na mufla a 550°C, por um período de sete horas mais o tempo da mufla atingir esta temperatura. Esse procedimento teve a finalidade de eliminar possíveis contaminações residuais após passar 24h em ácido clorídrico e enxaguado com água ultra pura em abundância. Após esse processo, os tubos foram preparados com a pesagem dos reagentes, hidreto de titânio ( $TiH_2$ ), zinco (Zn) e ferro (Fe). Na Tabela 5 estão as quantidades de cada tubo GT.

Tabela 5 – Preparação dos tubos de grafitação GT com as massas de hidreto de titânio, zinco e ferro.

Tubo GT	$TiH_2$	Zn	Fe
GT01	13,2	22,6	4,4
GT02	13,6	21,2	3,2
Continua na próxima página...			



Tabela 5 - Continuação

Tubo GT	TiH <sub>2</sub>	Zn	Fe
GT03	12,8	23,5	4,6
GT04	13,0	23,4	3,2
GT05	10,6	22,1	4,6
GT06	11,5	24,9	3,2
GT07	10,5	20,8	3,9
GT08	11,4	21,7	4,1
GT09	10,5	23,1	3,4
GT10	12,4	21,3	3,3
GT11	12,1	24,0	4,5
GT12	13,6	22,4	4,4
GT13	14,2	23,4	3,3
GT14	11,7	24,2	3,8
GT15	10,2	21,0	4,3
GT16	11,9	24,7	4,8
GT17	10,1	21,7	4,7
GT18	12,3	24,0	3,1
GT19	10,7	22,9	3,2
GT20	10,2	24,8	3,2
GT21	14,1	21,3	3,7
GT22	12,1	20,1	3,2
GT23	11,9	22,5	4,6
GT24	11,6	23,5	4,6
GT25	12,0	22,5	3,2
GT26	14,9	22,7	4,3
GT27	14,4	23,7	3,7
GT28	11,9	21,5	3,4
GT29	12,3	20,1	4,6
GT30	10,3	22,2	4,9
GT31	13,6	24,9	4,7
GT32	12,3	22,6	5,0
GT33	10,1	20,4	4,6
GT34	12,6	21,2	4,2
GT35	15,0	21,8	3,2
GT36	11,2	22,6	4,6
GT37	13,1	24,3	4,6
GT38	10,4	20,6	3,8
GT39	12,9	22,7	4,8
GT40	11,4	20,1	4,6
GT41	12,6	22,8	3,4
GT42	10,7	22,4	4,6
GT43	14,3	22,6	3,5
GT44	12,7	20,6	3,6
GT45	12,9	23,8	3,2
GT46	12,7	21,2	4,3
GT47	11,4	21,4	4,0

Para as amostras inorgânicas, foi realizado o procedimento de hidrólise com ácido fosfórico descrito na Seção 3.1.3.2. Esse procedimento foi realizado nas amostras CA e C2. Essas amostras

foram pesadas e submetidas ao ataque ácido e após a reação completa, foram levadas à linha de vácuo para purificação do  $CO_2$  através da agulha, como mostrado na Figura 19.

Na Tabela 6 são apresentadas as identificações das amostras orgânicas e inorgânicas, suas massas e respectivas pressões obtidas no volume conhecido e o tubo GT utilizado para cada uma delas. Após a selagem a vácuo, os tubos GT foram levados à mufla a  $520^\circ C$  por sete horas mais o tempo de aquecimento da mufla para que fosse realizada a reação de grafitação.

Vale ressaltar que os tubos GT eram preparados no mesmo dia em que eram selados a vácuo com o  $CO_2$  da amostra. A preparação prévia foi evitada por não haver no laboratório uma câmara climática que a condicionasse os tubos evitando umidade. No processo de selagem com maçarico alguns tubos GT, com amostras, foram descartados devido à perda de vácuo no manuseio.

Tabela 6 – Relação de mostras de referência, massa, pressão de  $CO_2$  e o tubo GT utilizado.

Amostra	Massa (mg)	Pressão (Torr)	Tubo GT
CA	6,8	19	GT01
CA	19,5	29	GT02
CA	7,0	12	GT03
CA	7,1	10	GT04
CA	10,4	142	GT06
CA	19,2	130	GT07
CA	16,4	50	GT08
CA	14,0	109	GT09
CA	6,9	18	GT10
C2	38,2	286	GT16
C2	42,4	385	GT17
C2	42,7	400	GT18
C2	23,4	140	GT19
C2	19,3	193	GT20
C2	20,8	74	GT21
C2	20,8	181	GT22
C2	19,9	203	GT23
C2	20,7	50	GT24
C2	22,4	187	GT30
C2	19,6	179	GT26
CT01	–	354	GT27
CT03	–	389	GT28
CT04	–	365	GT29
CT05	–	370	GT31
CT06	–	265	GT32
CT08	–	336	GT33
CT10	–	96	GT34
CT11	–	279	GT35
CT12	–	213	GT36
CT13	–	400	GT37
C2	21,0	186	GT38
C2	19,7	200	GT39

Continua na próxima página...

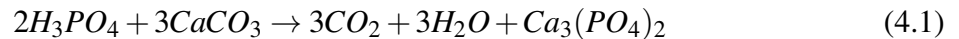
*Tabela 6 - Continuação*

Amostra	Massa (mg)	Pressão (Torr)	Tubo GT
C2	29,1	296	GT40
CT14	-	214	GT41
CT15	-	182	GT42
CT15	-	171	GT43
CT16	-	181	GT44
CT17	-	218	GT45
CT18	-	246	GT46
CT19	-	238	GT47

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CALIBRAÇÃO DA LINHA DE VÁCUO

Para determinar se a quantidade de  $CO_2$  é suficiente para formar a quantidade mínima de carbono necessária para se obter grafite que possa ser viável de medir no sistema AMS, necessita-se da medida da pressão do  $CO_2$  purificado e preso no volume conhecido. Isso foi obtido via um processo de calibração da linha de vácuo. Para isso, amostras de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) foram pesadas em valores variados, evacuadas e atacadas com ácido fosfórico em excesso. A Equação 4.1 apresenta a reação do carbonato de cálcio com o ácido fosfórico.



Assim, necessita-se de uma pressão que represente a quantidade mínima de 1 mg de carbono. O  $CaCO_3$  tem massa molar de  $100 \text{ g.mol}^{-1}$ , sendo que 40% é proveniente do Ca, 48% do O e 12% do C. A Tabela 7 contém com os valores de massa de  $CaCO_3$ , suas respectivas quantidades de carbono calculada e a pressão medida. Com esses dados foi feito um gráfico da pressão versus quantidade de carbono, Figura 26, e obteve-se uma curva de calibração. A partir desta curva, encontrou-se como resultado a pressão de 63 Torr correspondendo à quantidade de 1 mg de carbono. Dessa forma, quantidades de amostras que apresentem valores de pressão de  $CO_2$  menores que 63 Torr devem ser descartadas e amostras com valores iguais ou superiores a 126 Torr podem ser divididas em duas. O procedimento de calibração apresentou grande dificuldade porque os tubos de vácuo adquiridos não conseguiram manter a pressão. Três marcas de tubos de vácuo diferentes foram utilizadas até obter-se uma capaz de evitar vazamentos.

Tabela 7 – Valores de massa  $CaCO_3$  e quantidade de carbono e pressão obtida para calibração da linha de vácuo

$CaCO_3$ (mg)	C (mg)	Pressão (Torr)
4,30	0,52	28
8,00	0,96	59
8,30	0,99	61
10,00	1,20	80
13,00	1,60	107

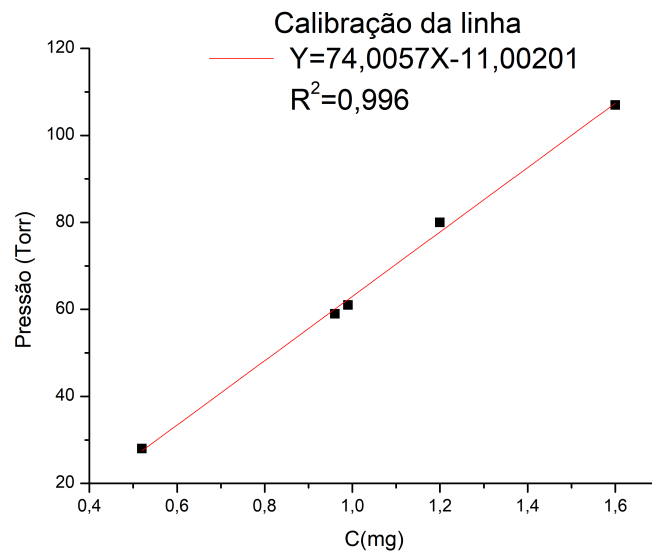


Figura 26 – Gráfico da pressão versus quantidade de carbono obtido para calibração da linha de vácuo.

## 4.2 SWIPE E NÍVEL DE FUNDO DO LABORATÓRIO

Trata-se de procedimentos de avaliação do laboratório. Uma vez escolhido o local onde será montado o laboratório e adquiridos os equipamentos que serão usados nas etapas de preparação das amostras, o laboratório necessita passar pelo procedimento de *swipe*. Esse procedimento visa analisar se o ambiente está livre de qualquer contaminação oriunda de amostras dopadas com  $^{14}\text{C}$ . Esse teste é realizado inicialmente e deve ser monitorado periodicamente. Para isso, utilizou-se filtros de lã de vidro umedecidos com metanol e recolheu-se material do chão, linha de vácuo, equipamentos etc. Em seguida, essas amostras passaram pelo processo de combustão, purificação e grafitização. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para o laboratório de preparação de amostras para datação por  $^{14}\text{C}$  da UFBA. Os resultados dados em pMC (*percent Modern Carbon*) ou porcentagem de carbono moderno expressam a concentração, em porcentagem, de  $^{14}\text{C}$  "moderno", ou seja, depois do "presente". O pMC é muito usado para estudos de concentração de  $^{14}\text{C}$  no pós-bomba. Dessa forma 0 pMC significa uma idade maior que 50 mil anos. Esses resultados mostram que o laboratório está livre de contaminações originárias de amostras dopadas por  $^{14}\text{C}$ .

Tabela 8 – Tabela com resultados do *swipe* do laboratório

Local	pMC	erro
Mufla	2,584	0,050 (1,92%)
Chão	6,469	0,074 (1,15%)
Centrífuga	5,838	0,071 (1,21%)
Capela	4,276	0,060 (1,39%)
Linha de vácuo	6,338	0,078 (1,24%)

Continua na próxima página...

Tabela 8 - Continuação

Local	pMC	erro
Estufa	4,611	0,062 (1,35%)
Branco	9,730	0,098 (1,01%)

Os níveis de fundo do laboratório são analisados a partir da preparação de amostras isentas de  $^{14}\text{C}$ , ou seja, carbono "morto". Para isso, usou-se o  $\text{CO}_2$  obtido da reação da calcita (CA) com ácido fosfórico e se fez passar esse gás pela linha realizando todo o processo de purificação até a grafitização. Esse processo também necessita de análise periódica para que se tenha controle de eventual contaminação por  $^{14}\text{C}$ .

#### 4.3 MEDIDAS ISOTÓPICAS DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Amostras de grafite dos materiais C2, C6, C9 e OXII foram medidas em um sistema EA-IRMS, Analisador Elementar da Costec acoplado ao Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica, Delta-V, da Thermo Finnigan, do Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Física da UFBA. A análise elementar foi usada para quantificar o carbono das amostras de grafite dos materiais de referência e os valores isotópicos. Cerca de 1,0 mg de grafite foi colocado em cápsulas de estanho e levadas ao analisador elementar. No amostrador automático, uma de cada vez, as amostras foram enviadas para um forno de oxidação à temperatura de 1020 °C na presença de oxigênio. Os produtos da reação oriundos do reator de oxidação seguiram para o reator de redução que opera a 600 °C. Assim, o  $\text{CO}_2$  resultante foi analisado e quantificado. Os valores isotópicos foram calculados e determinados através dos padrões de referência USGS-40 e USGS-41, da Agência Internacional de Energia Atômica, e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  reportados em relação ao VPDB. Na Tabela 8 são apresentados os dados isotópicos e a porcentagem de carbono dos materiais de referencia utilizados neste trabalho.

Tabela 9 – Valores isotópicos e porcentagem de carbono nas amostras de referência C2, C6, C9 e OXII medidos no EA-IRMS do LFNA

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	% C
C2-01	-17,91	18,57
C2-02	-17,82	22,66
C2-03	-17,68	19,20
C2-04	-17,68	20,42
C6-01	-25,59	20,20
C6-02	-25,62	21,99
C6-03	-25,46	21,24
C6-04	-25,33	24,87

Continua na próxima página...

Tabela 9 - Continuação

Amostra	$\delta^{13}C$ (‰)	% C
C6-05	-25,40	24,00
C9-01	-40,11	23,64
C9-02	-40,02	20,18
C9-03	-40,03	21,84
C9-04	-40,27	20,42
C9-05	-40,28	20,52
OXII-01	-29,96	20,41
OXII-02	-29,63	18,95
OXII-03	-29,25	18,35
OXII-04	-29,93	17,57
OXII-05	-29,93	20,77

Nos processos com  $TiH_2$ , o tempo de reação é de cerca de sete horas, a  $520^\circ C$ . A presença do hidrogênio favorece a formação do grafite em temperatura mais baixa. Na reação, também, pode ocorrer a formação de  $CH_4$  que atrapalha a formação de grafite. Segundo (Xu et al., 2007), quanto menor o rendimento da reação, maior será o fracionamento isotópico. Os maiores fracionamentos ocorreram com as amostras orgânicas C6, C9 OXII, seguidas da amostra inorgânica de referência C2, quando comparadas com seus valores isotópicos de referência  $-10,80$  ‰,  $-23,9$  ‰,  $-17,8$  ‰ e  $-8,25$  ‰ para o carbono, respectivamente. Comparando os procedimentos aplicados nestas amostras a que sofreu menor manipulação, ou seja, passou por menos reações químicas foi a C2, que apenas sofreu um ataque ácido antes da grafitização, enquanto as amostras C6, C9 e OXII foram submetidas ao processo de combustão antes da grafitização. Possíveis influências no rendimento da grafitização podem ser causadas pela má calibração do volume conhecido de  $CO_2$  da linha de vácuo, na ineficiência do aprisionamento de água, nos reagentes utilizados, nas quantidades de Zn e  $TiH_2$ , no tempo de grafitização e na temperatura. Na Tabela 9, se encontram os dados referentes às massas e pressão de  $CO_2$  das referências. A medida da massa total de grafite apresenta um erro devido às perdas no processo de pesagem nas cápsulas de estanho e do grafite preso à parede do tubo de Duran.

Tabela 10 – Valores da massa de material usado antes da grafitização, a pressão de  $CO_2$  e a massa de grafite total usada nas cápsulas de estanho

Amostra	Massa do material (mg)	Pressão (Torr)	Massa total de grafite (mg)
C2	27,0	116	4,2
C6	8,6	305	5,8
C9	8,0	367	5,3
OXII	18,5	153	5,6

Um dado importante, e que pode contribuir no entendimento do alto fracionamento, é o fato de que a grafitação dos materiais C2, C6 e C9 foi realizada em dia diferente da realizada para o OXII. No dia da grafitação das amostras C2, C6 e C9, quando a mufla atingiu a temperatura de 520°C, ocorreu uma pane elétrica no laboratório e, conseqüentemente, a mufla foi desligada. Estas amostras permaneceram na mufla até o conserto da rede elétrica e, em seguida, foi reiniciado o processo de grafitação. A interrupção do processo pode ter influenciado na completa reação química devido a alteração de um dos fatores mais importantes, a temperatura, e provocado um baixo rendimento de grafite acompanhado do fracionamento. Nenhuma alteração no processo de grafitação do OXII aconteceu; esse seguiu o protocolo, permanecendo por sete horas, mais o tempo de aquecimento, a 520°C. Entretanto, para o padrão OXII percebe-se que, em média, o fracionamento isotópico foi de -11,9 ‰ (padrão com  $\delta^{13}\text{C} = -17,8 \pm 0.1 \text{ ‰}$ ).

Porém, ao comparar o fracionamento do OXII com os fracionamentos obtidos para C6 (-14,76 ‰) e C9 (-16,24 ‰) percebe-se que a interrupção do processo de grafitação não foi o que influenciou, majoritariamente, no fracionamento encontrado. Isso se justifica, ao analisar o fracionamento isotópico do C2 (-9,52 ‰), o menor valor. Realizando uma análise resumida dos procedimentos aplicadas em cada amostras verifica-se que:

- C2 sofreu apenas ataque ácido (hidrólise).
- Apenas C9 passou por tratamento ABA.
- C6, C9 e OXII passaram pela combustão usando os mesmos reagentes.
- Os reagentes usados na grafitação foram os mesmos usados no LAC-UFF.
- Os reagentes usados na combustão das amostras orgânicas foram diferentes dos usados no LAC-UFF.
- Os materiais C2, C6 e C9 tiveram interrupção na grafitação.

Pode-se perceber que três possibilidades podem ter influenciado nos resultados: a interrupção da grafitação, ou seja, influência da temperatura, a calibração do volume e os reagentes usados na combustão. Sobre os reagentes usados na combustão deve ser inserida uma observação no fato de que a umidade pode contribuir na fixação de de carbono recente do ambiente.

Partindo da referência C2 que, por ser inorgânica, não passou pelo processo de combustão, mas mesmo tendo o seu processo de grafitação interrompido foi a que teve menor fracionamento isotópico e o melhor rendimento, aproximadamente 49,5%. O OXII, que teve seu processo de

---



grafitização sem intercorrências, teve rendimento de 48,5%. Os cálculos de rendimento foram obtidos de (Xu et al., 2007).

A Figura 27 mostra uma correlação linear entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  medidos e os valores conhecidos das referências C2, C6, C9 e OXII. O coeficiente linear indica que a diferença média é de -9,17 ‰. Segundo (Xu et al., 2007), grafites com baixo rendimento significam alto fracionamento isotópico e, usualmente, não chega a -5 ‰. Segundo (Macario et al., 2015), dependendo das quantidades dos reagentes e das condições de grafitização relacionadas ao tempo e temperatura, o fracionamento é de até -8 ‰; nesse mesmo trabalho foi relatado um fracionamento de -30 ‰ em um processo de grafitização com zinco a 460°C por sete horas. Dessa forma, uma avaliação cuidadosa das quantidades de reagentes usados na grafitização (Zn e  $\text{TiH}_2$ ) e do controle de temperatura da mufla devem ser feitos para atestar a qualidade do grafite produzido como realizado por (Macario et al., 2017).

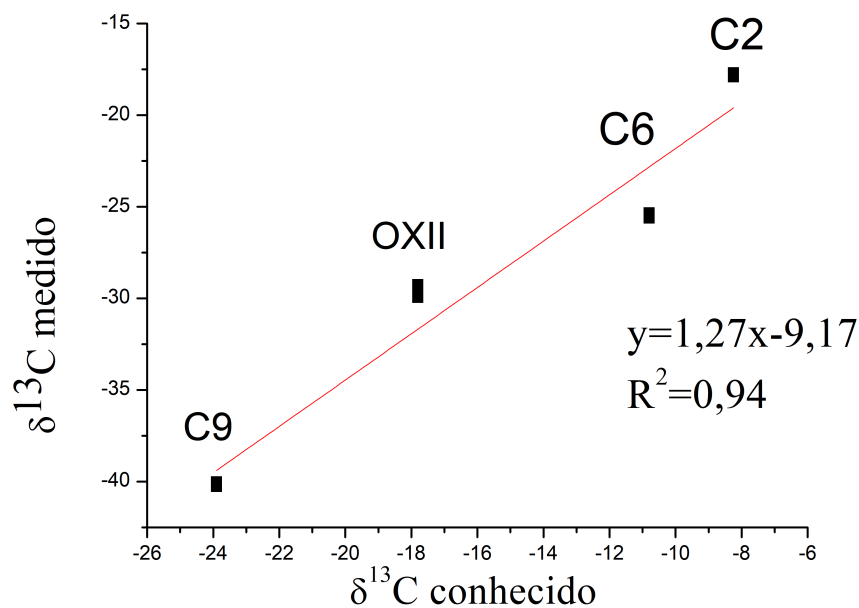


Figura 27 – Ajuste linear para as medidas de  $\delta^{13}\text{C}$  no EA-IRMS versus os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das referências

Analisando o fracionamento isotópico e o rendimento obtido em C2 verifica-se que a interrupção do processo gerou uma reação de grafitização incompleta. Avaliando a baixa porcentagem de carbono presente nas amostras, faz-se necessário reavaliar a calibração do volume conhecido. No que diz respeito às amostras orgânicas, C6 e C9, a interrupção da grafitização também contribuiu para o fracionamento isotópico; entretanto, comparando com o OXII, uma avaliação mais rigorosa sobre os reagentes usados na combustão devem ser feitas para atestar sua validade; a saber, o Óxido de Cobre P.A.-A.C.S. da Synth e Prata em Pó P.A. da Synth. Nos trabalhos acima discutidos, foram usados no processo de combustão o  $\text{CuO}$  da Fisher

Scientific com compostos de carbono da ordem de 0,0004 % e prata da Aldrich com pureza maior ou igual a 99,99 %, valores que não foram fornecidos pelos reagentes da Synth. Outro ponto importante é o fato de que a umidade dos reagentes pode agregar carbono do ambiente, o que resulta em valor isotópico diferente do referenciado.

---

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Partindo do objetivo deste trabalho, de foco experimental, que é a criação e implementação do Laboratório de Preparação de Amostras para Datação por  $^{14}\text{C}$  via AMS, pode-se afirmar que se encontra montado e em condições de realizar rotinas de preparação de amostras para datação por radiocarbono. Além destes objetivos, soma-se o aprendizado da técnica de preparação de amostras de radiocarbono para análise via AMS.

A rotina de preparação aplicada às amostras de referência foi detalhada neste trabalho através dos processos de tratamento químico, preparação dos tubos de combustão e grafitização e os procedimentos de combustão e grafitização das amostras orgânicas e inorgânicas. Esses passos, aqui executados determinam a confiabilidade dos resultados finais de datação pois constituem a parte mais importante da análise; são nessas etapas que as possíveis contaminações são inseridas se o protocolo de preparação adotado não for seguido com atenção e fidelidade, do planejamento à execução.

Todas as amostras preparadas e reduzidas à forma de grafite se encontram, atualmente, no Laboratório de Radiocarbono da UFF (LAC-UFF) para análise no sistema AMS. Devido ao uso de amostras de referência, que apresentam valores certificados, os resultados podem ser comparados e, com isso, atestar se durante a preparação houve algum tipo de contaminação. O uso do material C9 somado ao C6 e OXII torna possível averiguar e comparar a preparação de amostras orgânicas, de modo geral e, especificamente, o pré-tratamento químico ABA e a combustão através da análise no sistema AMS. O material C2 (inorgânico), permite estudar a possível fonte de contaminação originada na introdução do ácido fosfórico e na admissão do  $\text{CO}_2$  na linha de vácuo, sendo que a possível contaminação por  $\text{CO}_2$  atmosférico fornece um resultado de  $^{14}\text{C}$  mais recente. O OXII preparado na UFBA pode ser usado na correção das amostras e comparado com os resultados dos mesmos OXII preparados no LAC-UFF. A calcita permite determinar o nível de fundo do laboratório e é um processo que necessita de análise periódica para que se tenha controle de uma eventual contaminação por  $^{14}\text{C}$  dopado no laboratório. Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, todos os materiais de referência usados podem fornecer informações sobre possíveis erros na rotina de preparação de amostras orgânicas e inorgânicas, na qualidade do grafite produzido e, portanto, todos os erros podem ser solucionados.

As medidas de razão isotópica apresentaram resultados sobre o fracionamento isotópico, o rendimento do grafite produzido. Em uma primeira análise se mostraram qualitativamente aceitáveis com pequeno desvio em relação a literatura, mas que podem ser contornados.

As análises no sistema AMS da UFF (em espera até a presente data), carregam importantes informações sobre os procedimentos de preparação discutidos no quarto parágrafo. Com esse

resultado é possível validar a rotina de trabalho de preparação de amostras do laboratório e atestar a confiabilidade no que diz respeito à contaminação e reprodutibilidade das análises (reprodutibilidade esta já verificada nas análises isotópicas).

Portanto, esta tese de doutorado se conclui no âmbito da sua proposta de implantação de um laboratório de preparação de amostras para datação por  $^{14}\text{C}$  via AMS; ela dá início a um conjunto de variadas possibilidades de novos trabalhos relacionados à datação por radiocarbono na Universidade Federal da Bahia. O laboratório e as rotinas de preparação não devem ser considerados como acabados ou finalizados, mas devem ser entendidos como processos em contínuo desenvolvimento e aperfeiçoamento.

---

## REFERÊNCIAS

- Alves et al., E. Radiocarbon reservoir corrections on the Brazilian coast from pre-bomb marine shells. *Quaternary Geochronology*, v. 31, p. 1–2, 2016. Citado na página 39.
- Anbar, M. Mass Spectrometric Determination of Carbon 14. *US Patent 3,885,155*, v. 1, p. 1, 1975. Citado na página 23.
- Brand, W. A. *Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios*. [S.l.]: In: Groot, P. A. (Org.) *Handbook of stable isotope analytical techniques*. Elsevier, Amsterdam, v. 1, cap. 38, 2004. 194 p. p. Citado na página 23.
- Burr, G. S. Causes of Temporal Variations. *Encyclopedia of Quaternary Science*, v. 1, p. 2931–2941, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 8, 16, 17 e 20.
- Chen et al., J. Development of Accelerator Mass Spectrometry and Its Applications. *Reviews of Accelerator Science and Technology*, v. 11, p. 117–145, 2011. Citado na página 14.
- Cook, G. T.; der Plicht, J. Conventional Method. *Encyclopedia of Quaternary Science*, v. 1, p. 2899–2911, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- Craig, H. Carbon 13 in Plants and the Relationships between Carbon 13 and Carbon 14 Variations in Nature. *The Journal of Geology*, v. 62, p. 115–149, 1954. Citado na página 32.
- Dansgaard, W. Stable isotopic in Precipitation. *Tellus*, v. 16, p. 436–468, 1964. Citado na página 32.
- Dehling, H.; Van der Plicht, J. Statistical Problems in Calibrating Radiocarbon Dates. *Radiocarbon*, v. 35, p. 239–244, 1993. Citado na página 36.
- Donahue, D. J. Radiocarbon analysis by accelerator mass spectrometry. *Int. Journ. Mass Spectr. and Ion Processes*, v. 143, p. 235–245, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 27.
- Donahue, D. J.; Linick, T. W.; Jull, A. J. T. Isotope-Ratio and Background Corrections for Accelerator Mass Spectrometry Radiocarbon Measurements. *Radiocarbon*, v. 32, p. 135–142, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 34.
- Elmore, D.; Phillips, F. M. Accelerator Mass Spectrometry for Measurement of Long-Lived Radioisotopes. *Science*, v. 236, p. 543–550, 1987. Citado na página 26.
- Fifield, L. K. Accelerator mass spectrometry and its applications. *Reports on Progress in Physics*, v. 62, p. 1223–1274, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 24.
- Gomes, P. R. S. et al. Current status of the Brazilian AMS program. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 172, p. 82–86, 2000. Citado na página 28.
- Gove, H. E. et al. Radiocarbon Dating with Tandem Electrostatic Accelerator. *Radiocarbon*, v. 22, p. 785–793, 1980. Citado na página 27.
- Hogg, A. G. et al. Radiocarbon age assessment of a new, near background IAEA <sup>14</sup>C quality assurance material. *Radiocarbon*, v. 37, p. 797–805, 1995. Citado na página 42.

- Hogg et al., A. G. SHCAL13 Southern Hemisphere Calibration, 0–50,000 Years CAL BP. *Radiocarbon*, v. 55, p. 1889–1903, 2013. Citado na página 37.
- Hua, Q.; Barbetti, M. REVIEW OF TROPOSPHERIC BOMB  $^{14}\text{C}$  DATA FOR CARBON CYCLE MODELING AND AGE CALIBRATION PURPOSES. *Radiocarbon*, v. 46, p. 1273–1298, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 8, 19 e 20.
- Ireland, T. R. Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry. *Rev. Sci. Instrum*, v. 842, p. 1–21, 2013. Citado na página 23.
- Jacob, S. A. W.; Suter, M.; Synal, H. A. Ion beam interaction with stripper gas - Key for AMS at sub MeV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 172, p. 235–241, 2000. Citado na página 27.
- Jull, A. J. T. AMS Method. *Encyclopedia of Quaternary Science*, v. 196, p. 2911–2918, 2007. Citado na página 24.
- Lal, D.; Peters, B. *Cosmic-ray Produced Radioactivity on the Earth*. [S.l.]: Encyclopedia of Physics, vol 9 / 46 / 2, Edição Cosmic Rays II. Cidade: Berlin, Editora Springer, 1967. 46 p. p. Citado na página 16.
- Libby et al., W. F. Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon. *Science*, v. 109, p. 227–228, 1949. Citado na página 14.
- Libby, W. F. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Phys. Rev.*, v. 69, p. 671, 1946. Citado na página 16.
- Lingenfelter, R. E. Production of carbon 14 by cosmic-ray neutrons. *Reviews of Geophysics*, v. 1, p. 35–55, 1963. Citado na página 18.
- Macario et al., K. D. Advances in the graphitization protocol at the Radiocarbon Laboratory of the Universidade Federal Fluminense (LAC-UFF) in Brazil. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 361, p. 402–405, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 46, 54 e 64.
- Macario et al., K. D. Graphitization reaction via zinc reduction: How low can you go? *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 410, p. 47–51, 2016. Citado na página 54.
- Macario, K. D. *Preparação de Amostras de Radiocarbono e Aplicações de AMS em arqueologia e Geologia Marinha*. 152 p. p. Tese (Doutorado) — Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2003. Citado 7 vezes nas páginas 10, 16, 34, 35, 43, 44 e 46.
- Macario, K. D. et al. Fractionation in the graphitization reaction for  $^{14}\text{C}$ -AMS analysis: The role of Zn × the role of  $\text{TiH}_2$ . *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 423, p. 39–45, 2017. Citado na página 64.
- Mangerud, J. Radiocarbon dating of marine shells, including a discussion of apparent ages of Recent shells from Norway. *Boreas*, v. 1, p. 143–172, 1972. Citado na página 38.
- Mann, W. B. An international reference material for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, v. 25, p. 519–527, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 41.
- Masarik, J.; Beer, J. Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, v. 104, p. 12099–12111, 1999. Citado na página 18.
-

- McCormac et al., G. Calibration of the radiocarbon time scale for the Southern Hemisphere AD 1850–950. *Radiocarbon*, v. 44, p. 641–651, 2002. Citado na página 37.
- McKiney, C. R. et al. Improvements in mass spectrometers for the measurements of small differences in isotopes abundance ratios. *Review of Scientific Instruments*, v. 21, p. 724–730, 1950. Citado na página 32.
- Middleton, R. A versatile high intensity negative ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 214, p. 139–150, 1983. Citado na página 24.
- Middleton, R. *A Negative-Ion Cookbook*. [S.l.]: Department Of Physics, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA., 1989. 194 p. p. Citado na página 26.
- Mook, W. G.; Vries, J. J. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*,. [S.l.]: vol. I. International Agency of Atomic Energy. Technical Documents in Hydrology I. Paris, 2001. 39 p. p. Citado na página 32.
- Muller, R. A. Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, v. 196, p. 489–494, 1977. Citado na página 23.
- O’Leary, M. H. Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience*, v. 38, p. 328–336, 1988. Citado na página 32.
- Oliveira, F. M. *Aplicação da Espectrometria de Massa com Aceleradores na biologia Marinha*. 117 p. p. Dissertação (Mestrado) — Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 47.
- Oliveira, F. M. *Implementação de novas técnicas no LAC-UFF e mapeamento da distribuição de <sup>14</sup>C no estado do Rio de Janeiro nos anos de 2014-2015*. 162 p. p. Tese (Doutorado) — Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 29, 43 e 44.
- Plicht, J. Variations in Atmospheric <sup>14</sup>C. *Encyclopedia of Quaternary Science*, v. 1, p. 2923–2931, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 8, 17, 18 e 19.
- Purser, K. H. et al. An attempt to detect stable N-ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis. *Rev. Phys. Appl.*, v. 12, p. 1487–1492, 1977. Citado na página 27.
- Ramsey, C. B. Methods for Summarizing Radiocarbon Datasets. *Radiocarbon*, v. 59, p. 1809–1833, 2017. Citado na página 36.
- Ramsey, C. B.; Hedges, R. A gaseous ion source for routine AMS radiocarbon dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 52, p. 322–326, 1990. Citado na página 25.
- Ramsey, C. B.; Hedges, R. Carbon dioxide sputter source development at Oxford. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 92, p. 100–104, 2004. Citado na página 25.
- Ramsey et al., C. B. A Complete Terrestrial Radiocarbon Record for 11.2 to 52.8 kyr B.P. *Science*, v. 338, p. 370–374, 2012. Citado na página 35.
- Reimer et al., P. J. INTCAL13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0 – 50000 yrs cal BP. *Radiocarbon*, v. 55, p. 1869–1887, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 39.
- Reimer, P. J.; Reimer, R. W. A Marine Reservoir Correction Database and on-line Interface. *Radiocarbon*, v. 43, p. 461–463, 2001. Citado na página 39.
-

- Rodgers et al., K. B. Interhemispheric gradient of atmospheric radiocarbon reveals natural variability of Southern Ocean winds. *Climate of the Past*, v. 7, p. 1123–1138, 2011. Citado na página 37.
- Rozanski, K. Consultants' group meeting on  $^{14}\text{C}$  reference materials for radiocarbon laboratories. *Internal Report IAEA*, v. 0, p. 18–20, 1991. Citado na página 41.
- Rozanski, K. et al. The IAEA  $^{14}\text{C}$  Intercomparison exercise 1990. *Radiocarbon*, v. 34, p. 506–519, 1992. Citado na página 41.
- Santos et al., G. M. Datação por  $^{14}\text{C}$  Utilizando Espectrometria de Massa com Acelerador de Partículas. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 14, p. 18–26, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 46.
- Santos, G. M. et al. Implementação da Técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores - AMS - no Brasil. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 12, p. 72–80, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- Santos, T. H. R. et al. A statistical analysis of IRMS and CRDS methods in isotopic ratios of  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in water. *SN Applied Sciences*, v. 1, p. 664, 2019. Citado na página 25.
- Schechter, H.; Bertulani, C. A. *Introdução à Física Nuclear*. [S.l.]: Edição I. Cidade: Rio de Janeiro, Editora UFRJ, 2007. 448 p. p. Citado na página 17.
- Schnitzer et al., R. W. . In: *Proceedings of the 23rd ASMS Annual Conference on Mass Spectrometry and Applied Topics.*, v. 1, p. 479–481, 1975. Citado na página 23.
- Schroeder, J. B. et al. Initial results with low energy single stage AMS. *Radiocarbon*, v. 46, p. 1–4, 2004. Citado na página 28.
- Scott, E. M. The Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI). *Radiocarbon*, v. 45, p. 135–380, 2003. Citado na página 42.
- Skog, G. The single stage AMS machine at Lund University: Status report. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 259, p. 1–6, 2007. Citado na página 28.
- Stuiver et al., M. INTCAL98 Radiocarbon Age Calibration, 24,000-0 calBP. *Radiocarbon*, v. 40, p. 1041–1083, 1998. Citado na página 35.
- Stuiver, M.; Braziunas, T. F. Modeling Atmospheric  $^{14}\text{C}$  Influences and  $^{14}\text{C}$  Ages of Marine Samples to 10,000 BC . *Radiocarbon*, v. 35, p. 137–189, 1993. Citado na página 39.
- Stuiver, M.; Polach, H. Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon*, v. 19, p. 355–363, 1977. Citado 3 vezes nas páginas 31, 34 e 38.
- Stuiver, M.; Quay, P. D. Changes in Atmospheric Carbon-14 Attributed to a Variable Sun. *Science*, v. 207, p. 11–19, 1980. Citado na página 18.
- Stuiver, M.; Reimer, P. J.; Reimer, R. W. programa de calibração de idade. <http://calib.org>, p. 0, 2020. Citado na página 39.
- Stuiver, M.; Robinson, S. W. University of Washington Geosecs North Atlantic carbon-14 results. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 23, p. 87–90, 1974. Citado na página 33.
-



Suess, H. E. Natural radiocarbon and the rate of exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea. *Nuclear Processes in Geologic Settings, National Academy of Sciences - National Research Council Publication*, v. 1, p. 52–56, 1953. Citado na página 19.

Synal, H. A.; Jacob, S.; Suter, M. New concepts of radiocarbon detection systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 161, p. 29–36, 2000. Citado na página 28.

Vries, H. Variation in concentration of radiocarbon with time and location on Earth. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings, series B*, v. 61, p. 94–102, 1958. Citado na página 19.

[www.pelletron.com](http://www.pelletron.com). acessado em 19/10/2019. 2019. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 29.

Xu et al., X. Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 259, p. 320–329, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 54, 62 e 64.

---