

## DATAÇÃO RADIOCARBÔNICA DE AMOSTRAS DE INTERESSE ARQUEOLÓGICO E GEOLÓGICO POR ESPECTROMETRIA DE CINTILAÇÃO LÍQUIDA DE BAIXA RADIAÇÃO DE FUNDO

Luiz C.R. Pessenda e Plínio B. de Camargo

Seção de Radionuclídeos Naturais – CENA – USP – Caixa Postal 96 – CEP 13400 – Piracicaba, SP

Recebido em 30/09/90

An analytical system for radiocarbon dating of environmental samples using low level liquid scintillation counting spectrometry was developed at the Center for Nuclear Energy in Agriculture, University of São Paulo. Physical and chemical pretreatment and benzene synthesis of samples, counting procedure, optimization of analytical parameters and laboratory intercomparison with radiocarbon laboratories of Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia, USA and University of Waterloo, Canada, are described.

## I. INTRODUÇÃO

Através do Projeto Amazônia I, atividade "Paleoclimatologia", sub-projeto "Ciclo Hidrológico", a Seção de Radionuclídeos Naturais do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo, recebeu da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) uma linha de síntese para a transformação do carbono das amostras em benzeno e um espectrômetro de cintilação líquida de baixa radiação de fundo para a detecção do radiocarbono natural.

Estudos preliminares para a otimização dos equipamentos iniciaram-se em setembro de 1988, entretanto, somente a partir de abril de 1989, com os recursos conseguidos junto a órgãos financiadores é que foi possível iniciar definitivamente a implantação e desenvolvimento do laboratório do CENA.

Os três principais passos envolvidos na análise do radiocarbono são: pré-tratamento da amostra por métodos físico e químico para remover contaminantes e isolar a fração mais representativa da idade da amostra; produção de benzeno a partir dos átomos de carbono que compõem a amostra; medida da atividade do carbono radioativo (C-14) em um espectrômetro de cintilação líquida, especialmente construído para o trabalho com baixas atividades. Estes três principais passos são descritos em detalhes a seguir.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 – Pré-tratamentos Físico e Químico

Amostras de concha e coral foram pré-tratadas fisicamente com o auxílio de espátulas e escovas metálicas para a remoção de restos de partículas orgânicas, algas e parte do carbonato secundário presentes em sua superfície, e quimicamente com ácido clorídrico 4% para a remoção do carbonato secundário restante. Posteriormente foram lavadas abundantemente com água destilada deionizada, secas em estufa a 60°C por 24 horas e moídas em almofariz de porcelana.

Os contaminantes (raízes, folhas, partículas de areia e solo) das amostras de carvão e madeira foram removidos fisicamente e depois lavadas e secas. Posteriormente as amostras de madeira foram cortadas em pequenos pedaços.

A seguir as amostras foram mantidas em solução de HCl a 4% a 60°C por 24 horas para a remoção de carbonatos, ácido fúlvico e resinas, descartando-se a solução sobrenadante e lavando-se a porção insolúvel com água destilada deionizada até pH 6,5 aproximadamente.

Para a remoção do ácido húmico, tratou-se a fração insolúvel com solução de NaOH 2% a 60°C por 24 horas, lavou-se com água destilada e repetiu-se o tratamento com HCl 4% a frio por 3 a 4 horas para evitar-se possível contaminação do CO<sub>2</sub> atmosférico durante o tratamento alcalino. Após, lavou-se o resíduo da amostra até pH 6,5, deixando-se secar em estufa para posterior combustão.

### II.2 – Síntese Benzênica

Em um sistema fechado e sob vácuo, acondicionou-se o padrão primário ácido oxálico NBS (17g) em um balão de vidro de 2 litros, sendo o padrão convertido em CO<sub>2</sub> por reação química com uma mistura de ácido sulfúrico concentrado (20 ml) e permanganato de potássio (15g). De forma semelhante, amostras de carbonato de cálcio p.a. (17g), mármore (30g), concha (30g) e coral (30g) foram convertidas em CO<sub>2</sub> com o uso de 20 ml de ácido fosfórico 85%. Reteve-se o vapor de água liberado em um recipiente de vidro ("trap") envolto com garrafa térmica, na qual adicionou-se gelo seco (-72°C) e álcool isopropílico. Coletou-se o CO<sub>2</sub> produzido em um "trap" resfriado com nitrogênio líquido (-180°C), armazenando-se em 2 tanques de vidro com capacidade de 10 litros. Neste estágio, através de um manômetro de mercúrio, registrou-se a pressão do gás produzido e coletou-se uma alíquota da amostra para análise de C-13 em espectrômetro de massa FINNEGAN – MAT, modelo delta E.

As amostras de carvão (4g) e madeira (7g) foram queimadas com o auxílio de um fluxo de oxigênio purificado, em um tubo de quartzo contendo óxido de cobre e cromato de chumbo, aquecidos a 650°C. Estes reagentes foram utilizados para completar a reação de formação de CO<sub>2</sub> e para evitar a presença de compostos de enxofre e nitrogênio. Eliminou-se eventual excesso de oxigênio no sistema através de uma bomba de vácuo.

Para a formação do carbeto de lítio (LiC<sub>2</sub>), manteve-se o

CO<sub>2</sub> produzido em contato com lítio metálico (3g/1 CO<sub>2</sub>) previamente aquecido em câmara de reação (600 a 700°C). Após o término da reação, determinada pela pressão registrada no manômetro de mercúrio, resfriou-se a câmara à temperatura ambiente e adicionou-se lentamente água destilada, ocorrendo a hidrólise do carbeto e produção do acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Posteriormente o gás produzido foi purificado e desumidificado em coluna contendo Ascarite e pentóxido de fósforo ou perclorato de magnésio, e a leitura da pressão registrada. A formação do benzeno ocorreu pela trimerização do acetileno em contato com um catalisador de cromo - alumina. O aquecimento deste catalisador a 120°C por 2 horas provocou a evaporação do benzeno, efetuando-se sua coleta em um "trap" resfriado à temperatura -72°C sob vácuo. Um período de aproximadamente 8 horas fez-se necessário para a obtenção do benzeno.

Verificou-se o rendimento do benzeno produzido através das sínteses do padrão ácido oxálico NBS e amostras de carbonato de cálcio p.a. e mármore.

Transferiu-se por meio de micropipetas o benzeno sintetizado para frascos de contagem de vidro com baixo teor de potássio, pré-selecionados por massa e diâmetro, determinando-se a massa de benzeno em uma balança analítica Mettler AE 100. Definiu-se um volume de 3 ml (2,637g) para a análise, ao qual adicionou-se 0,5 ml de solução cintiladora, contendo 43,75g de PPO e 2,59g de POPOP por litro de tolueno.

Em situações onde o rendimento de síntese da amostra apresentou-se inferior a 3 ml, completou-se o volume com benzeno espectrográfico mineral e levou-se em consideração esta diluição no cálculo da idade.

Antes de se iniciar a detecção do radiocarbono, manteve-se a amostra em ambiente escuro por no mínimo 24 horas para eliminar o efeito de fluorescência. Este período auxiliou também na minimização de possível contaminação pelo radônio.

Ao término das contagens, descartou-se a amostra em um recipiente apropriado e lavou-se o frasco de contagem com tolueno p.a. e após com benzeno p.a., deixando-se secar à temperatura ambiente para posterior utilização.

### II.3 – Sistema de Contagem

Para a detecção do radiocarbono, utilizou-se um espectrômetro de cintilação líquida de baixo nível de radiação de fundo, Tri-Carb Packard, modelo 1550.

#### II.3.1 – Procedimento de contagem

Utilizando-se frascos de contagem pré-selecionados e padrões sintetizados na linha (NBS, carbonato de cálcio e mármore), definiu-se inicialmente a região de contagem do radiocarbono com base na maior figura de mérito (E<sup>2</sup>/B) registrada, sendo E a eficiência de detecção e B o nível de radiação de fundo do equipamento.

Em adição, realizou-se um estudo comparativo dos solutos cintiladores PPO-POPOP e butyl-PBD (0,04g/amostra) na eficiência de detecção e radiação de fundo para o radiocarbono, onde utilizou-se uma amostra padrão em benzeno com atividade aproximada de 60 dpm e uma amostra contendo benzeno espectrográfico.

Para monitorar a estabilidade, eficiência e nível de radiação de fundo do espectrômetro, adotou-se o seguinte procedimento: dez frascos foram acondicionados no equipamento para a

contagem, sendo sete amostras (S), um padrão NBS selado (B9) e dois padrões selados (B5 e B10) para o controle do nível de radiação de fundo, sendo B5 o benzeno proveniente da síntese do mármore e B10 benzeno espectrográfico. A posição de contagem obedeceu a ordem, S1, S2, S3, S4, B5, S6, S7, S8, B9, B10, com tempos de contagem variando de 1.500 a 4.500 minutos em períodos sucessivos de 100 minutos. Em adição aos padrões selados usados para monitorar o desempenho do equipamento, verificou-se a reprodutibilidade do preparo da amostra com o benzeno proveniente do padrão NBS (8 sínteses).

Para o controle de possíveis efeitos de contaminação na linha de preparo, sintetizou-se e contou-se uma amostra padrão de mármore após as 7 amostras anteriormente mencionadas.

Utilizando-se o benzeno espectrográfico, determinou-se o valor do nível de radiação de fundo de cada frasco de contagem após 4.000 minutos. Para o subsequente controle da estabilidade do nível de radiação de fundo, calculou-se para todos os frascos um fator, BF, com o qual relacionaram-se as taxas de contagem obtidas de cada frasco com as médias das taxas de contagem dos padrões selados B5 e B10. Normalizou-se o valor do nível de radiação de fundo das amostras e padrões para 2,637g de benzeno.

Desta forma, para um tempo determinado, obteve-se

$$BF_i = B_i / B_{5,B10} \quad (I)$$

sendo B<sub>i</sub> a taxa de contagem de radiação de fundo normalizada para o frasco (i) e B<sub>5,10</sub> a média observada para a taxa de contagem de B5 e B10 (cpm).

Para qualquer período subsequente obteve-se:

$$B_i = BF_i * B_{5,10} \quad (II)$$

Para um tempo de contagem t, calculou-se o erro como:

$$\sigma B_i = \pm \sqrt{B_i / t} \quad (III)$$

### II.4 – Determinação da Idade Radiocarbônica

A datação de uma amostra é uma estimativa relativa à atividade residual de C-14 medida de uma amostra (A<sub>an</sub>), em equilíbrio original com a atividade de C-14 de um reservatório de Carbono (A<sub>on</sub>). Isto é feito usando a equação do decaimento radioativo, a qual apresenta a seguinte expressão:

$$A_{an} = A_{on} * \exp(-kt) \quad (IV)$$

onde, t = anos decorridos desde que a amostra foi removida da condição de equilíbrio com o reservatório de C-14 e

$$1/k = t_{1/2} / \ln 2 = 8033 \text{ para } t_{1/2} \text{ de } 5568 \text{ anos.}$$

Rearranjando a equação do decaimento, a idade da amostra pode ser calculada como se segue:

$$t = 8033 \ln * (A_{on} / A_{an}) \quad (V)$$

Por convenção, as datações obtidas pelo método do C-14 natural são referenciadas como idade radiocarbônica convencional, em anos BP ("before present")<sup>1</sup>.

## II.4.1 – O Padrão Moderno (NBS)

Para as datações radiocarbônicas, a atividade do reservatório de radiocarbono é definida como 95% da taxa de contagem em 1950 do ácido oxálico proveniente do U.S. National Bureau of Standard. A atividade do padrão primário de referência foi determinada baseada na atividade (corrigida para o decaimento do C-14 para o ano de 1950) de uma amostra de madeira de 1890, portanto, não contaminada por CO<sub>2</sub> proveniente de combustíveis fósseis<sup>2</sup>.

Através de acordos internacionais, a razão isotópica C-13/C-12 do ácido oxálico, medida por espectrometria de massa é  $\delta$  C-13 = -19%. com respeito ao padrão internacional de referência PDB (Belemnite Americana da Formação Pee Dee)<sup>3</sup>. Assim, o padrão moderno de referência, denotado 0.95 Ox, representa a atividade líquida medida, derivada do ácido oxálico NBS normalizado para  $\delta$  C-13 = -19%. Isto pode ser expresso como:

$$A_{on} = 0,95 \text{ Ox} = 0,95 \text{ Aox} [1 - 2(\delta \text{ C-13 Ox} + 19) / 1000] \quad (\text{VI})$$

onde, Aox representa a atividade líquida medida do padrão ácido oxálico NBS e  $\delta$  C-13 Ox a medida do  $\delta$  C-13 do NBS com respeito ao PDB.

Devido à disponibilidade limitada do ácido oxálico do lote original, o National Bureau of Standards produziu um novo material internacional de referência do C-14 contemporâneo (na forma de ácido oxálico) para o uso dos laboratórios de datação. Este padrão foi calibrado relativo ao antigo ácido oxálico de acordo com a relação,  $A_{on} = 0,7459 \text{ AoxII}$ , sendo a atividade do novo ácido oxálico normalizado para  $\delta$  C-13 igual a -25%<sup>4</sup>.

## II.4.2 – Cálculo da Idade

Inicialmente os dados de contagem foram submetidos a um tratamento estatístico, de maneira que os valores superiores a 3 desvios padrões ( $3\sigma$ ) relativos à distribuição normal foram descartados. Após a seleção de dados, utilizou-se o procedimento matemático descrito<sup>5</sup>.

## II.5 – Intercomparação Laboratorial de Resultados

Amostras de carvão, coral e madeira, datadas pelos laboratórios de radiocarbono do Center for Applied Isotope Studies (CAIS), Universidade da Georgia, Estados Unidos e Universidade de Waterloo, Canadá, foram analisadas com o objetivo de intercomparação laboratorial de resultados.

## III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### III.1 – Rendimento do Benzeno Produzido

Conseguiu-se obter rendimentos superiores para o benzeno produzido após modificações efetuadas na linha de síntese tais como, construção de coluna de trimerização com nova geometria, de um coletor (dedo frio) para auxiliar na transferência do CO<sub>2</sub> dos tanques para a câmara de reação para a formação do carbeto de lítio e acetileno e acoplamento de manômetros de mercúrio para controlar com maior precisão (em torno de 0,2%) a produção dos gases.

Ressalte-se que no início da etapa de otimização das condições analíticas da linha de síntese, efetuou-se o controle da

produção de CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> através de leituras em manômetros mecânicos previamente acoplados pelo fabricante, os quais apresentavam precisão da ordem de 2 a 3%.

Os resultados referentes ao rendimento do benzeno produzido na linha de síntese são apresentados na Tabela 1.

Verifica-se pelos resultados que os rendimentos obtidos para as amostras de ácido oxálico (1 a 8), mármore (9 a 13) e carbonato de cálcio P.A. (14 a 20) foram superiores a 80%, entre 82,1% e 90,9% e com média geral de 84,6%. Consequentemente, volumes desde 3,3 ml até aproximadamente 4,9 ml foram conseguidos. Resultados semelhantes (80 a 90%) foram obtidos com idêntico sistema analítico<sup>6</sup>, onde considerou-se que um volume de 3 ml de benzeno mostrou-se adequado para uma precisa determinação.

Tabela 1 – Rendimentos obtidos na produção de benzeno de amostras processadas na linha de síntese: n<sup>os</sup> 1 a 8, padrão primário ácido oxálico NBS; 9 a 13, mármore; 14 a 20, carbonato de cálcio P.A.

Amostra n <sup>o</sup>	Massa g	Benzeno g	Benzeno ml	Rendimento %
1	17,5	2,9766	3,38	82,4
2	17,5	2,9854	3,39	82,6
3	17,0	2,9182	3,32	85,0
4	17,0	2,9539	3,36	86,0
5	17,0	2,8865	3,28	83,9
6	17,0	2,9675	3,37	84,5
7	17,0	2,9986	3,41	85,4
8	17,0	2,9834	3,39	85,0
9	30,0	3,4388	3,91	88,1
10	30,0	3,2672	3,71	83,7
11	30,0	3,3088	3,76	84,8
12	30,0	3,3378	3,79	85,5
13	30,0	3,5461	4,03	90,9
14	40,0	4,3000	4,89	82,6
15	40,0	4,2813	4,86	82,3
16	30,0	3,2049	3,64	82,1
17	30,0	3,3064	3,76	84,7
18	30,0	3,2127	3,65	82,3
19	30,0	3,2455	3,69	83,2
20	30,0	3,3777	3,84	86,6

### III.2 – Otimização da Janela de Contagem do Radiocarbono e Estudo Comparativo dos Solutos Cintiladores

Apresentam-se, na Tabela 2, os resultados referentes à otimização das janelas de contagem para o radiocarbono, que foram previamente selecionadas conforme maiores figuras de mérito obtidas. Em adição, observa-se a taxa de contagem bruta para o padrão NBS e o nível de radiação de fundo da amostra de benzeno espectrográfico (B1), do benzeno proveniente da síntese da amostra de mármore (B2), do benzeno proveniente do carbonato de cálcio P.A. (B3) e a eficiência de detecção do espectrômetro de cintilação líquida, que foi calculada utilizando-se os valores de B1.

Verifica-se pelos resultados que as taxas de contagem de B1 e B2 mostraram-se similares, onde a pequena variação observada deveu-se ao erro estatístico da medida ( $\pm 2\sigma$ ), de aproximadamente 10% para a radiação de fundo. Entretanto,

a taxa de contagem de B3 foi significativamente superior, evidenciando-se que o carbonato de cálcio utilizado não apresentava-se totalmente inativo.

Em função da maior figura de mérito registrada, selecionou-se a janela de 15 a 80 keV para as medidas do radiocarbono para solução cintiladora contendo PPO-POPOP.

Os solutos cintiladores PPO-POPOP dissolvidos em tolueno são os mais comumente utilizados na análise do radiocarbono natural por cintilação líquida<sup>7</sup>. Contudo, estudos comparativos de vários solutos cintiladores (PPO-POPOP inclusive) efetuados anteriormente<sup>8-10</sup>, indicaram um desempenho superior do butil-PBD em termos de eficiência de detecção, estabilidade ao longo do tempo e nível de radiação de fundo.

No presente estudo, após otimização das janelas de contagem para o radiocarbono, verificou-se que a eficiência de detecção com PPO-POPOP foi superior ao butil-PBD em cerca de 5,4% (Tabela 3). Em adição, dentro de um período de aproximadamente 6 meses não foram observados quaisquer indícios de instabilidade com o PPO-POPOP nas concentrações utilizadas.

Na mesma Tabela 3, observa-se que o nível de radiação de fundo para a amostra de benzeno espectrográfico contendo butil-PBD apresentou-se inferior à amostra com PPO-POPOP, o que contribuiu significativamente na obtenção de maior figura de mérito na região de 18 a 100 keV. Em ambos os casos o erro estatístico manteve-se inalterado, configurando-se estabilidade de detecção.

Em função dos resultados obtidos e observações efetuadas definiu-se o PPO-POPOP como soluto cintilador.

Tabela 2 – Taxa de contagem bruta do padrão primário NBS e nível de radiação de fundo (B1 = benzeno espectrográfico; B2 = benzeno sintetizado de amostra de mármore; B3 = benzeno sintetizado de carbonato de cálcio P.A.), eficiência de detecção (E) e figura de mérito (FM) do espectrômetro de cintilação líquida em três diferentes janelas de contagem para o radiocarbono.

Janela keV	NBS* cpm	B1** cpm	B2** cpm	B3** cpm	E %	FM (E <sup>2</sup> /B)
14 – 80	26,6	1,15	1,13	1,47	57,1	2835
15 – 80	25,9	1,09	1,11	1,40	55,7	2846
16 – 80	25,3	1,06	1,09	1,37	54,4	2792

\* Médias de 20 determinações.

\*\* Médias de 40 determinações.

Tabela 3 – Nível de radiação de fundo (B), eficiência de detecção (E) e figura de mérito (FM), do espectrômetro de cintilação líquida, para amostras de radiocarbono contendo os solutos cintiladores PPO-POPOP (15 a 80 keV) e butil PBD (18-100 keV).

Janela keV	Padrão* cpm	B** cpm	E %	FM (E <sup>2</sup> /B)
15 – 80	35,1	1,08	56,7	2976
18 – 100	31,6	0,84	51,3	3133

\* Médias de 20 determinações.

\*\* Médias de 40 determinações.

### III.3 – Controle do Nível de Radiação de Fundo, Eficiência de Detecção e Estabilidade do Espectrômetro de Cintilação Líquida

Verificam-se, na Tabela 4, os resultados obtidos do nível de radiação de fundo das amostras padrões de benzeno proveniente do mármore sintetizado na linha de preparo (B5) e do benzeno espectrográfico (B10).

Observa-se nos períodos descritos (em geral intervalos de aproximadamente 25 dias), que as médias das taxas de contagem (B5,10 inicial e final) mostraram-se bastante similares, caracterizando-se uma significativa estabilidade do espectrômetro de cintilação líquida.

Tabela 4 – Taxa de contagem dos padrões B5 (mármore), B10 (benzeno espectrográfico) e médias obtidas (B5, 10 inicial e final) durante períodos subsequentes de contagem (I a VII).

Períodos	B5* cpm	B10* cpm	B5, 10(inicial) cpm	B5, 10(final) cpm
I	1,11	1,15	1,13	1,13
II	1,14	1,06	1,10	1,115
III	1,16	1,08	1,12	1,12
IV	1,17	1,06	1,115	1,12
V	1,16	1,13	1,145	1,135
VI	1,15	1,12	1,135	1,135
VII	1,18	1,12	1,14	1,14

\* Médias de 40 determinações.

Simultaneamente, determinou-se o nível de radiação de fundo dos frascos de contagem (Bi), cujos valores são apresentados na Figura 1.

Observa-se pela figura que a média das taxas de contagem foi de 1,12 contagens por minuto (cpm), sendo que exceto para o frasco número 13, todos os resultados apresentaram-se dentro dos valores esperados para a distribuição normal.

A partir da obtenção dos valores de Bi e B5,10, determinou-se o valor de BFi (Bi / B5,10 final). Através dos resultados obtidos nos períodos subsequentes, efetuou-se o controle individual do nível de radiação de fundo dos frascos de contagem.

Como exemplo, verifica-se pela Figura 1 que o frasco número 10 apresentou um nível de radiação de fundo de 1,15 cpm (bi), sendo este resultado obtido no período I (B5,10 final = 1,13 cpm) e descrito na Tabela 4. Desta forma, calculou-se o valor de BFi (1,15 / 1,13) como 1,018. Para um período subsequente, por exemplo o número IV (1,12 cpm), o valor do nível de radiação de fundo do frasco 10 apresentou-se como, 1,018 \* 1,12, com um resultado final de 1,14 cpm.

De forma semelhante, as taxas de contagem de radiação de fundo foram calculadas para todos os frascos, com exceção ao frasco 13.

Verificam-se, pela Tabela 5, os resultados obtidos das taxas de contagem para o padrão primário NBS em períodos distintos e subsequentes (intervalos de aproximadamente 25 dias).

Baseando-se nos resultados das taxas líquidas de contagem (NBS - II), verificou-se que a média obtida foi de 25,0 cpm com uma variação estatística ( $2\sigma/x$ ) de 1,25%, caracterizando-se desta maneira, uma significativa estabilidade do espec-

trômetro de cintilação líquida. De forma semelhante calculou-se a eficiência de detecção (E), cujos resultados variaram desde 55,7% a 56,5%, com média de 56,1%. Para os cálculos de datação, utilizaram-se os valores das médias obtidas (NBS - III) nos respectivos períodos de contagem e descritos na mesma Tabela 5.

No controle da reprodutibilidade da síntese do padrão NBS obtiveram-se valores de taxa de contagem bruta entre 25,8 e 26,1 cpm, caracterizando-se desta forma significativa precisão (aproximadamente 99%) no preparo das amostras.

Em adição, no controle sistemático da limpeza da linha de preparo após a síntese de 7 amostras, não foram observados quaisquer indícios de contaminação proveniente das mesmas.

Tabela 5 - Taxa de contagem bruta normalizada (NBS-I), nível de radiação de fundo (B), taxa de contagem líquida (NBS-II), médias obtidas (NBS-III), para o padrão primário ácido oxálico e eficiência de detecção (E) do espectrômetro de cintilação líquida em períodos subsequentes de contagem (I a IX).

Períodos	NBS-I* cpm	B** cpm	NBS-II cpm	NBS-III cpm	E (%)
I	25,95	1,10	24,85	24,85	55,7
II	25,98	1,10	24,88	24,87	55,9
III	26,26	1,08	25,18	25,02	56,5
IV	26,27	1,08	25,19	25,10	56,5
V	25,95	1,08	24,87	24,98	55,8
VI	26,28	1,10	25,18	25,08	56,5
VII	25,97	1,10	24,87	24,97	55,8
VIII	26,03	1,10	24,93	24,95	56,0
IX	26,26	1,10	25,16	25,05	56,5

\* Médias de 20 determinações.

\*\* Médias de 40 determinações.

### III. 4 - Intercomparação Laboratorial de Resultados

Descrevem-se na Tabela 6 os resultados obtidos das datações de amostras de carvão, coral e madeira efetuadas pelos laboratórios de radiocarbono do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP), Center for Applied Isotope Studies (CAIS), Estados Unidos e Universidade de Waterloo (WAT), Canadá.

Verifica-se pela tabela que as datações apresentaram-se concordantes, enfatizando-se que os resultados obtidos pelo laboratório do CENA foram decorrentes de uma única determinação.

Durante o desenvolvimento metodológico, intercomparação laboratorial e consequente estabelecimento da rotina analítica, efetuaram-se aproximadamente 3 a 4 análises semanais.

Tabela 6 - Intercomparação laboratorial de resultados (Anos BP).

Amostra	CENA/ USP	C-13 %	CAIS/ USA	WAT/ CANADÁ
Carvão (5524)	620 ± 65	-25,8	610 ± 70	-
Carvão (5582)*	370 ± 65	-24,8	375 ± 50	-
Coral (11-3)	3760 ± 70	- 1,5	-	3630 ± 80
Coral (C-21)	6260 ± 80	- 0,8	-	6240 ± 90
Madeira (10793)	10900 ± 100	-25,8	-	10900 ± 100
Madeira (16035)	10100 ± 90	-25,0	-	10300 ± 80
Madeira (16034)*	10200 ± 120	-23,7	-	10400 ± 90

\* Amostras diluídas com benzeno espectrográfico.

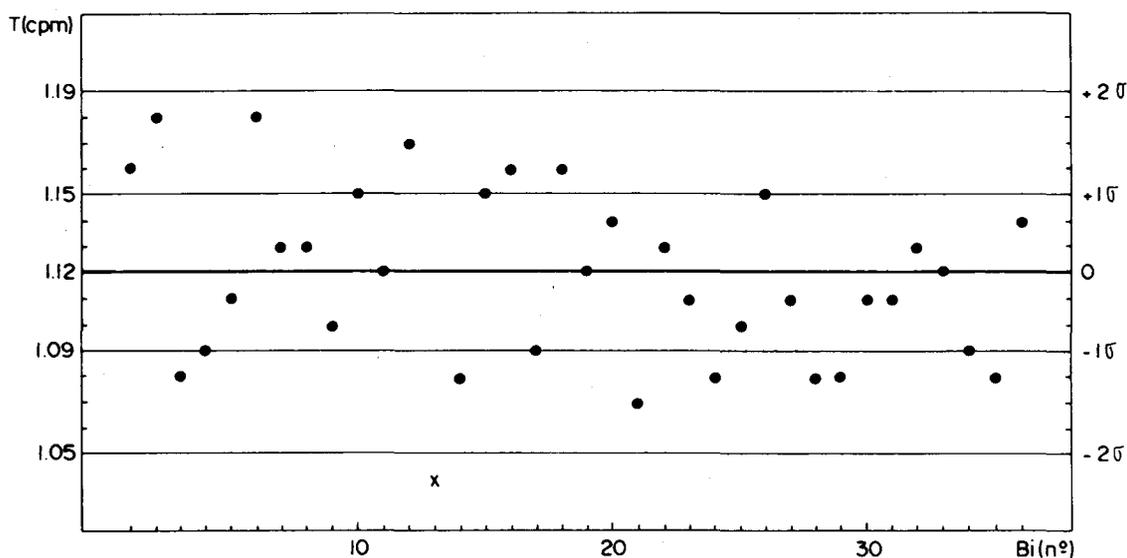


Figura 1 - Taxas de contagens (T) de radiação de fundo dos frascos de contagem pre-selecionados (Bi) e respectivas variações obtidas ( $\pm 2\sigma$ ) com relação à média geral de 1,12 cpm.

### III. 5 – Conclusões

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

- a) o rendimento da síntese benzênica para amostras de ácido oxálico, carbonato de cálcio e mármore apresentou-se na faixa de 82,1 a 90,9%, com média geral de 84,6%;
- b) não foram observadas diferenças estatísticas significativas nas taxas de contagem de radiação de fundo obtidas para o benzeno espectrográfico e para o benzeno proveniente do mármore sintetizado;
- c) as médias obtidas para a eficiência de detecção e nível de radiação de fundo do espectrômetro de cintilação líquida para o radiocarbono foram de 56,1% (55,7 a 56,5%) e de 1,12 cpm (1,07 a 1,18 cpm), respectivamente;
- d) o uso dos solutos cintiladores PPO-POPOP mostrou-se adequado na detecção do radiocarbono;
- e) as sínteses realizadas com o padrão primário ácido oxálico NBS mostraram-se reprodutivas e com precisão de aproximadamente 99%;
- f) não foram observados efeitos de memória (contaminação) na linha de síntese após o processamento de 7 amostras;
- g) os resultados das datações realizadas na Seção de Radionuclídeos Naturais do CENA, apresentaram-se concordantes com os obtidos nos laboratórios do Center for Applied Isotope Studies, Universidade da Georgia, Estados Unidos e Universidade de Waterloo, Canadá;
- h) estabeleceu-se definitivamente a rotina analítica do laboratório de radiocarbono do CENA, cuja capacidade atual permitirá a determinação de 150 a 180 amostras por ano.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (88/3932-8) e a Agência Internacional de Energia Atômica pelo apoio financeiro e à Seção de Hidrologia e Isótopos Estáveis do CENA pelas análises de C-13 das amostras. Em adição, agradecem ao Dr. Ramón Aravena, pesquisador da Universidade de Waterloo e ao Dr. John Noakes, Diretor do Center for Applied Isotope Studies, pela efetiva colaboração na cessão das amostras e intercomparação laboratorial de resultados.

### REFERÊNCIAS

1. Stuiver, M.; Polach, H.A.; *Radiocarbon*, (1977), **19**, 355
2. Houtermans, J.; Suess, H.E.; Munk, W.; – *Effect of industrial fuel combustion on the carbon-14 level of atmospheric CO<sub>2</sub>*. In: International Atomic Energy Agency. "Radioactive dating and methods of low level counting"; Vienna, (1967) p.57 – 68
3. Craig, H.; *Journal of Geology*, (1954), **62**, 115.
4. Stuiver, M.; *Radiocarbon*, (1983), **25**, 793
5. Gupta, K.S.; Polach, H.A.; "Radiocarbon Dating Practices at Australian National University", Anu; Canberra (1985).
6. Noakes, J.; Universidade da Georgia, USA – Comunicação pessoal, 1989.
7. Tamers, M.A.; *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, (1975), **26**, 676.
8. Birks, J.B.; Poullis, G.G.; "Liquid Scintillation Counting", Heyden, London (1972).
9. Birks, J.B.; "Liquid Scintillation Counting: Recent Developments", Academic Press; New York (1974).
10. Polach, H.A.; Gower, J.; Kojola, H.; Heinonen, A.; "Advances in Scintillation Counting"; University of Alberta Press; Alberta (1983).