



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Datação de sedimento do terraço arenoso de São Vicente: Correlação com a  
flutuação do mar no passado**

**ROGÉRIO BARIA RIBEIRO**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Shiguelo Watanabe**

**São Paulo  
2022**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Datação de sedimento do terraço arenoso de São Vicente: Correlação com a  
flutuação do mar no passado**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**ROGÉRIO BARIA RIBEIRO**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Shiguo Watanabe**

**São Paulo  
2022**

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

RIBEIRO, R. B. ***Datação de sedimento do terraço arenoso de São Vicente: Correlação com a flutuação do mar no passado.*** 2022. 149 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ribeiro, Rogério Baria

Datação de sedimento do terraço arenoso de São Vicente  
Correlação com a flutuação do mar no passado / Rogério Baria  
Ribeiro; orientador Shigueo Watanabe. -- São Paulo, 2022.  
149 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e  
Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Datação. 2. Sedimento. 3. TL. 4. EPR. 5. AANI. I.  
Watanabe, Shigueo, orient. II. Título.

O forte chora,  
o forte sente dor,  
o forte sofre,  
o forte esmorece,  
o forte chega até a desfalecer na fé,  
mas o bonito de tudo é que o forte não desiste...

(Cecilia Sfalsin)

Dedico esta tese aos meus pais, Meire e Antônio,  
à minha irmã, Sabrina,  
e à minha sobrinha, Eduarda.

## **AGRADECIMENTOS**

Gratidão pela participação, colaboração e amizade dos Prof(s). Dr(s). Nilo Francisco Cano Mamani, Jose Fernando Diniz Chubaci, Sonia Hatsue Tatumi, Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita, Paulo Sergio Cardoso Da Silva, René Rojas Rocca, Márcio Yee, José Marcos Sasaki, Mauro Da Silva Dias, Mauricio Moralles, Renato Semmler, Edson Goncalves Moreira, Guilherme Soares Zahn, Frederico Antonio Genezini, Francisco De Assis Souza, Vera Akiko Maihara e Mitiko Saiki cuja dedicação e atenção foram essenciais para que este trabalho fosse concluído satisfatoriamente.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão pela confiança depositada pelo meu orientador Shiguelo Watanabe, que dedicou inúmeras horas para sanar as minhas questões e me colocar na direção correta.

Também agradeço à Universidade de São Paulo, ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, aos técnicos e docentes que nos incentivaram a percorrer o caminho da pesquisa científica.

Agradeço também ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte e financiamento concedidos à minha pesquisa.

Agradeço a todos os mestres que contribuíram para a minha formação acadêmica e profissional ao longo da minha vida.

Por fim, também agradeço a todos os meus colegas de pós-graduação pela oportunidade de convívio e pela cooperação mútua ao longo destes anos.

RIBEIRO, R. B. *Datação de sedimento do terraço arenoso de São Vicente: Correlação com a flutuação do mar no passado*. 2022. 149 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

## RESUMO

O estudo das planícies costeiras dispõe de diversos métodos de datação. Entre esses métodos, destacam-se a ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e a termoluminescência (TL). No entanto, esses métodos ainda apresentam problemas metodológicos, uma vez que são relativamente recentes e não estão perfeitamente calibrados em comparação com os métodos de radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ). Neste trabalho, foram utilizadas amostras de sedimentos coletadas na área continental do município de São Vicente, no estado de São Paulo. Os grãos foram extraídos do sedimento arenoso por meio de tratamento químico com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20%), HF (10%) e HCl (15%). A caracterização dos grãos foi realizada por meio do método de EPR, que permitiu avaliar os centros paramagnéticos presentes no quartzo, como os de ferro  $[\text{Fe}]^{3+}$ , vanádio  $[\text{VO}]^{2+}$ , centro E'1 representados por  $[\text{SiO}_3]^+$  e  $[\text{SiO}_3]^{3-}$ , titânio  $[\text{TiO}_4]^0$ , alumínio  $[\text{AlO}_4]^0$  e *peroxy*  $[\text{SiO}_5]^-$ . Além disso, foram estimadas as idades por TL utilizando o método de múltiplas alíquotas e dose aditiva (MAAD). Os resultados obtidos pela caracterização indicam que os grãos extraídos do sedimento são compostos principalmente por quartzo (95.5%), seguido pela titanita (4.3%) e outros minerais (0.2%). Os centros paramagnéticos de titânio, ferro, vanádio, E'1 e *peroxy* foram identificados, no entanto, o centro de alumínio não foi identificado. A comparação das estimativas de idade por TL e ( $^{14}\text{C}$ ) valida a abordagem proposta, demonstrando a concordância do uso do sinal TL para datar grãos compostos predominantemente por quartzo e extraídos de sedimento arenoso não recozido. No entanto, é importante ressaltar que as idades obtidas por TL não coincidem completamente com as idades obtidas por  $^{14}\text{C}$ . Essa discrepância pode ser atribuída a diferenças nas características dos materiais datados por ambos os métodos, bem como às complexidades inerentes aos processos de datação.

**Palavras-chaves:** EPR, TL, AANI, datação, sedimento

ROGERIO, R.B. *Sediment Dating of the Sandy Terrace of São Vicente: Correlation with Past Sea-Level Fluctuation*. 2022. 149 p. Thesis (Ph.D. in Nuclear Technology), Institute of Energetic and Nuclear Research, IPEN-CNEN, São Paulo. Available at: <http://repositorio.ipen.br/> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

## ABSTRACT

The study of coastal plains relies on various dosimetry dating methods. Among these methods, electron paramagnetic resonance (EPR) and thermoluminescence (TL) stand out. However, these methods still present methodological issues, as they are relatively recent and not perfectly calibrated compared to radiocarbon methods ( $^{14}\text{C}$ ). In this study, sediment samples collected from the continental area of São Vicente municipality in the state of São Paulo were used. The grains were extracted from the sandy sediment by chemical treatment with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), HF (15%), and HCl (30%). The grain characterisation was carried out using the EPR method, which allowed the evaluation of paramagnetic centres present in quartz, such as iron  $[\text{Fe}]^{3+}$ , vanadium  $[\text{VO}]^{2+}$ , E'1 centres represented by  $[\text{SiO}_3]^+$  and  $[\text{SiO}_3]^{3-}$ , titanium  $[\text{TiO}_4]^0$ , aluminium  $[\text{AlO}_4]^0$ , and peroxy  $[\text{SiO}_5]^-$ . Additionally, ages were estimated through TL using the multiple aliquots and additive dose (MAAD) method. The results obtained from the characterisation indicate that the extracted grains are predominantly composed of quartz (95.5%), followed by titanite (4.3%) and other minerals (0.2%). Paramagnetic centres of titanium, iron, vanadium, E'1 and peroxy were identified, while the aluminium centre was not detected. The comparison of age estimates validates the proposed approach, demonstrating the agreement in using the TL signal to date grains predominantly composed of quartz and extracted from unheated sandy sediment. However, it is important to emphasize that the ages obtained by TL do not entirely coincide with those obtained by  $^{14}\text{C}$ . This discrepancy can be attributed to differences in the characteristics of the materials dated by both methods, as well as the inherent complexities of dating processes.

**Keywords:** EPR TL, INAA, dating, sediment



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>19</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
3.1 ÁREA DE ESTUDO E CONTEXTO GEOLÓGICO.....	20
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	24
3.3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM A MATÉRIA .....	27
3.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA .....	28
3.5 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL (AANI).....	30
3.6 ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO .....	32
3.7 DEFEITOS NA ESTRUTURA CRISTALINA .....	35
3.8 PRINCÍPIO DA DATAÇÃO POR MÉTODOS LUMINESCENTES .....	36
3.9 DOSE ACUMULADA ( $D_{AC}$ ) .....	38
3.10 DOSE ANUAL ( $D_{AN}$ ).....	40
3.11 FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA E TERMOLUMINESCÊNCIA.....	41
3.11.1 <i>Cinética de primeira ordem</i> .....	46
3.11.2 <i>Cinética de segunda ordem</i> .....	47
3.12 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR).....	47
3.12.1 <i>Espectrômetro de EPR</i> .....	51
3.12.2 <i>Espectro de EPR</i> .....	53
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>55</b>
4.1 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL (AANI).....	55
4.2 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA .....	57
4.3 FONTE DE RADIAÇÃO DE IONIZAÇÃO ARTIFICIAL .....	60
4.4 PREPARO PARA EXTRAÇÃO DOS GRÃOS DE QUARTZO .....	60
4.4.1 <i>Coleta da amostra de sedimento</i> .....	60
4.4.2 <i>Tratamento químico utilizado na datação (<math>H_2O_2</math>, HF e HCl)</i> 61	
4.5 DESMINERALIZAÇÃO DOS GRÃOS DE QUARTZO (ATAQUE COM EDTA). .....	63
4.6 DESMINERALIZAÇÃO DOS GRÃOS DE QUARTZO (ATAQUE COM HF). .....	64
4.7 TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) .....	65
4.8 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR).....	67

4.8.1 Centro paramagnético E'1 .....	68
4.8.2 Centro paramagnético de Titânio (Ti) .....	69
4.8.3 Centro paramagnético de Peroxy (OHC) .....	69
4.8.4 Centro paramagnético de Alumínio (Al) .....	70
4.8.5 Centro paramagnético de Fe <sup>3+</sup> e V <sup>4+</sup> (VO <sup>2+</sup> ) .....	70
4.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	71
4.10 REFINAMENTO POR RIETVELD .....	73
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>76</b>
5.1 APRESENTAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM .....	76
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS GRÃOS DE QUARTZO. ....	81
5.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA .....	91
5.4 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL (AANI) .....	93
5.5 DOSE ANUAL (DAN) .....	96
5.6 TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) .....	97
5.7 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR) .....	106
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>113</b>
<b>7 REERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
<b>8 APÊNDICE A - TABELAS .....</b>	<b>134</b>
<b>9 APÊNDICE B - FIGURAS .....</b>	<b>143</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - FOTOGRAFIA AÉREA DA REGIÃO METROPOLITANA DA BAIXADA SANTISTA. ....	20
<b>FIGURA 2</b> - LOCALIZAÇÃO E REPRESENTAÇÃO GEOMORFOLÓGICA DA ÁREA ESTUDADA...	21
<b>FIGURA 3</b> - SEÇÃO GEOMORFOLÓGICA ESQUEMÁTICA DA PLANÍCIE DA BAIXADA SANTISTA. .....	21
<b>FIGURA 4</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA FASE TRANSGRESSIVA DO MAR NA PLANÍCIE DA BAIXADA SANTISTA. ....	22
<b>FIGURA 5</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA FASE REGRESSIVA DO MAR NA PLANÍCIE DA BAIXADA SANTISTA. ....	22
<b>FIGURA 6</b> - CURVA DE VARIAÇÃO DO NÍVEL RELATIVO DO MAR ENTRE SANTOS E BERTIOGA. ....	23
<b>FIGURA 7</b> - PADRÃO DE REFLEXÃO DOS PLANOS PARALELOS UTILIZADO PARA FORMULAR A LEI DE <i>BRAGG</i> . ....	25
<b>FIGURA 8</b> - REPRESENTAÇÃO DOS TRÊS PRINCIPAIS TIPOS DE INTERAÇÕES DE RAIOS GAMA COM A MATÉRIA. ....	27
<b>FIGURA 9</b> - DECAIMENTO DOS RADIONUCLÍDEOS NATURAIS DAS SÉRIES DO $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{40}\text{K}$ . ....	28
<b>FIGURA 10</b> - ESPECTRO DE RAIOS GAMA NATURAL OBTIDO POR DETECTOR DE HPGE....	29
<b>FIGURA 11</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PRINCÍPIO DA AANI. ....	31
<b>FIGURA 12</b> - ESTRUTURA CRISTALINA DE QUARTZO ALFA. ....	32
<b>FIGURA 13</b> – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO TETRAEDRO DE SÍLICA $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . ....	33
<b>FIGURA 14</b> - ESTRUTURA CRISTALINA DA CRISTOBALITA ALFA. ....	34
<b>FIGURA 15</b> - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA ESTRUTURA DA TITANITA. ....	34
<b>FIGURA 16</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS DEFEITOS PONTUAIS NO CRISTAL. ....	36
<b>FIGURA 17</b> - REPRESENTAÇÃO DOS DEFEITOS <i>SCHOTTKY</i> E <i>FRENKEL</i> . ....	36
<b>FIGURA 18</b> - PRINCÍPIO DA DATAÇÃO POR LUMINESCÊNCIA. ....	37
<b>FIGURA 19</b> - DETERMINAÇÃO DA DOSE ACUMULADA (DAC). A) CURVA DE EMISSÃO TL, B) CURVA DO TIPO EXPONENCIAL, C) CURVA DO TIPO LINEAR. ....	39
<b>FIGURA 20</b> – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS COMPONENTES UTILIZADAS PARA CÁLCULO DA DOSE ANUAL. ....	41
<b>FIGURA 21</b> - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DA REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ELÉTRONS DE VALÊNCIA NO CRISTAL. ....	43

<b>FIGURA 22</b> - DIAGRAMA DE BANDAS: A) CRIAÇÃO DE CARGAS LIVRES B) ARMADILHAMENTO (A: ARMADILHA, CL: CENTRO LUMINESCENTE, PA: PROFUNDIDADE DA ARMADILHA). .....	43
<b>FIGURA 23</b> - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE RECOMBINAÇÃO PAR ELÉTRON/BURACO PROPOSTO POR: (A) <i>SCHÖN-KLASENS</i> E (B) <i>BRÄUNLICH-SCHARMANN</i> . ....	44
<b>FIGURA 24</b> – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO CRESCIMENTO DO SINAL TL DA AMOSTRA. .	45
<b>FIGURA 25</b> - REPRESENTAÇÃO DO NÚMERO QUÂNTICO DE <i>SPIN</i> . ....	48
<b>FIGURA 26</b> - POSSÍVEIS ORIENTAÇÕES DO MOMENTO MAGNÉTICO DE UM ELÉTRON SOB A INFLUÊNCIA DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO ( <i>H</i> ). ....	49
<b>FIGURA 27</b> - EFEITO <i>ZEEMAN</i> E CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA. ....	50
<b>FIGURA 28</b> - DESCRIÇÃO FÍSICA DE UM ESPECTRÔMETRO DE EPR. ....	52
<b>FIGURA 29</b> - PRINCÍPIO DO ESPECTRO DE EPR: A) MODULAÇÃO DO SINAL DE ABSORÇÃO, B) PRIMEIRA DERIVADA DO SINAL DE ABSORÇÃO. ....	54
<b>FIGURA 30</b> – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PREPARO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE POR AANI. A1) AMOSTRA DE SEDIMENTO, A2) PENEIRA, A3) ALMOFARIZ E PISTILO DE ÁGATA E A4) AMOSTRA ARMAZENADA EM POTES DE POLIETILENO. ....	55
<b>FIGURA 31</b> – REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DO PREPARO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE POR AANI. B1) AMOSTRA SELADA EM INVÓLUCRO POLIETILENO, B2) AMOSTRA E INVÓLUCRO ENVOLTO NO PAPEL ALUMÍNIO, B3) PACOTE COM AMOSTRA E PADRÃO E B4) COELHO DE ALUMÍNIO. ....	56
<b>FIGURA 32</b> - DETECTOR DE GERMÂNIO HIPER PURO (HPGE/ <i>CABERRA 4</i> ). ....	57
<b>FIGURA 33</b> - FLUXOGRAMA DO PREPARO DE AMOSTRA PARA AANI. ....	57
<b>FIGURA 34</b> - PREPARO DE AMOSTRA PARA ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA. ....	58
<b>FIGURA 35</b> - DETECTOR DE GERMÂNIO HIPER PURO (HPGE/ <i>CABERRA 9</i> ). ....	59
<b>FIGURA 36</b> - FLUXOGRAMA DO PREPARO DE AMOSTRA PARA ESPECTROSCOPIA DE RAIOS- Γ. ....	59
<b>FIGURA 37</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO IRRADIADOR <i>GAMMACELL 220</i> DA <i>ATOMIC ENERGY OF CANADA LIMITED</i> LOCALIZADO NO CETR IPEN/CNEN-SP. ....	60
<b>FIGURA 38</b> - REPRESENTAÇÃO DO TUBO DE PVC UTILIZADO NA COLETA DA AMOSTRA DE SEDIMENTO. ....	61
<b>FIGURA 39</b> - REPRESENTAÇÃO DO TRATAMENTO QUÍMICO UTILIZADOS NA DATAÇÃO. ....	62
<b>FIGURA 40</b> - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO QUÍMICO ( $H_2O_2$ , HF E HCl). ....	63

<b>FIGURA 41</b> - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESMINERALIZAÇÃO (ATAQUE COM EDTA). .....	64
<b>FIGURA 42</b> - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESMINERALIZAÇÃO (ATAQUE COM HF). ..	65
<b>FIGURA 43</b> - REPRESENTAÇÃO DO LEITOR TL <i>HARSHAW</i> MODELO 5500. ....	66
<b>FIGURA 44</b> - FLUXOGRAMA PARA MEDIDA DO SINAL TL OBTIDO PELO PROTOCOLO MAAD. .....	67
<b>FIGURA 45</b> - ESPECTRÔMETRO DE EPR MODELO <i>MS 5000</i> DA MARCA <i>BRUKER</i> . ....	68
<b>FIGURA 46</b> - ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X MODELO <i>D/TEX ULRA2 U4</i> MARCA <i>RIGAKU</i> .72	
<b>FIGURA 47</b> - PROCEDIMENTO DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. A) AMOSTRA, B) MOAGEM, C) FRONT-LOADING E D) DIFRATÔMETRO. ....	73
<b>FIGURA 48</b> - FLUXOGRAMA DO PROCESSO PARA REFINAMENTO POR <i>RIETVELD</i> .....	75
<b>FIGURA 49</b> - LOCALIZAÇÃO DO TERRAÇO DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP). ....	76
<b>FIGURA 50</b> - FOTOGRAFIA DA PAREDE DA CAVA E ÁREA DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP). .....	77
<b>FIGURA 51</b> - FOTOGRAFIA DO CORTE DO TERRAÇO DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP) IDENTIFICANDO A POSIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS STAF04, STAF07 E STAF08 E OS ESTRATOS DO PROCESSO DEPOSICIONAL.....	78
<b>FIGURA 52</b> - GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DA AMOSTRA STAF04 COLETADA NA ÁREA DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP). ....	79
<b>FIGURA 53</b> - REPRESENTAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO DENOMINADA POR CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP). ....	79
<b>FIGURA 54</b> - FOTOGRAFIA DO PONTO DE COLETA NA ÁREA CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP). ....	80
<b>FIGURA 55</b> - GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DA AMOSTRA CCM01 COLETADA NA ÁREA CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP). ....	81
<b>FIGURA 56</b> - ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) NA FAIXA ESPECTRAL ENTRE 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ DOS GRÃOS DA AMOSTRA STAF04 EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO ARENOSO (SÃO VICENTE/SP). ....	82
<b>FIGURA 57</b> - REFINAMENTO DO DIFRATOGRAMA DOS GRÃOS EXTRAÍDOS DA AMOSTRA STAF04, EXIBINDO A LINHA EXPERIMENTAL, OS PONTOS DE AJUSTE E A CURVA AJUSTADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	84
<b>FIGURA 58</b> – REFINAMENTO DO DIFRATOGRAMA DOS GRÃOS EXTRAÍDOS DA AMOSTRA STAF04 REPRESENTANDO A LINHA EXPERIMENTAL, OS PONTOS DO AJUSTE, A	

DIFERENÇA ENTRE A LINHA EXPERIMENTAL E A CURVA AJUSTADA PELO MÉTODO DE RIETVELD. ....	85
<b>FIGURA 59</b> – MICROGRAFIAS MEV DE GRÃOS EXTRAÍDOS DA AMOSTRA STAF04: A) AMOSTRA TRATADA COM ÁGUA MILLI-Q, B) AMOSTRA TRATADA COM EDTA COM 20 MIN, C) AMOSTRA TRATADA COM HF 144 HORAS, D) AMOSTRA TRATADA COM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF E HCL. ....	88
<b>FIGURA 60</b> - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO CÁLCIO (CA), FERRO (FE), TITÂNIO (TI) E POTÁSSIO (K) POR EDS/MEV PRESENTES NOS GRÃOS EXTRAÍDOS DA AMOSTRA STAF04 COM PROCEDIMENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF E HCL. ....	89
<b>FIGURA 61</b> - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO POTÁSSIO (K) POR IMAGEM BSE/MEV DOS GRÃOS APÓS PROCESSO COM HF POR 144H. ....	90
<b>FIGURA 62</b> - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS POR IMAGEM BSE/MEV DOS GRÃOS DA AMOSTRA STAF04 APÓS PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM EDTA POR 20MIN EM BANHO ULTRASSÔNICO. ....	91
<b>FIGURA 63</b> - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES EM MASSA DE K MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA E AANI DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO COLETADAS NAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO .....	95
<b>FIGURA 64</b> - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES EM MASSA DE TH MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA E AANI DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO COLETADAS NAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO. ....	95
<b>FIGURA 65</b> - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES EM MASSA DE U MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA E AANI DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO COLETADAS NAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO. ....	96
<b>FIGURA 66</b> - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE DO SINAL TL OBTIDO UTILIZANDO O MÁXIMO CORRESPONDENTE AO PICO 325°C PARA AMOSTRA CCM01 NATURAL E DOSES ADICIONADAS. ....	98
<b>FIGURA 67</b> - CURVAS DE DECAIMENTO DO SINAL TL OBTIDO UTILIZANDO O MÁXIMO CORRESPONDENTE AO PICO 325°C PARA AMOSTRA CCM01 APÓS EXPOSIÇÃO À LUZ SOLAR. ....	100
<b>FIGURA 68</b> - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SINAL TL CORRIGIDO OBTIDO UTILIZANDO O MÁXIMO CORRESPONDENTE AO PICO 325°C PARA AMOSTRA CCM01 UTILIZANDO MÉTODO ADITIVO E MÚLTIPLAS ALÍQUOTAS. ....	101

<b>FIGURA 69</b> - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE AS IDADES OBTIDAS POR $^{14}\text{C}$ E TL DAS AMOSTRAS CCM01, STAF04, STAF07 E STAF08 COLETADAS NO SEDIMENTO ARENOSO DAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP). .....	105
<b>FIGURA 70</b> – FOTOGRAFIA DO CORTE DO TERRAÇO DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP) IDENTIFICANDO A POSIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS, OS ESTRATOS DO PROCESSO DEPOSICIONAL E AS IDADES OBTIDAS POR $^{14}\text{C}$ E TL. ....	106
<b>FIGURA 71</b> - ESPECTRO DE EPR DO CENTRO E'1 $[\text{SiO}_3]^+ [\text{SiO}_3^{3-}]$ PARA AMOSTRA DE GRÃOS EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO ARENOSO DA ÁREA DE SAMARITÁ, SÃO VICENTE, ESTADO DE SÃO PAULO. ....	107
<b>FIGURA 72</b> - ESPECTRO DE EPR DO CENTRO DE TITÂNIO $[\text{TiO}_4]^0$ PARA AMOSTRA DE GRÃOS EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO ARENOSO DA ÁREA DE SAMARITÁ, SÃO VICENTE, ESTADO DE SÃO PAULO. ....	108
<b>FIGURA 73</b> - ESPECTRO DE EPR DO CENTRO DE PEROXY $[\text{SiO}_5]^-$ PARA AMOSTRA DE GRÃOS EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO ARENOSO DA ÁREA DE SAMARITÁ, SÃO VICENTE, ESTADO DE SÃO PAULO. ....	109
<b>FIGURA 74</b> - ESPECTRO DE EPR DO CENTRO DE ALUMÍNIO $[\text{AlO}_4]^0$ PARA AMOSTRA DE GRÃOS EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO ARENOSO DA ÁREA DE SAMARITÁ, SÃO VICENTE, ESTADO DE SÃO PAULO. ....	110
<b>FIGURA 75</b> - ESPECTRO DE EPR DO CENTRO DA TITANITA PARA AMOSTRA DE GRÃOS REALIZADA À TEMPERATURA AMBIENTE MOSTRANDO O CENTRO $\text{F}^{3+}$ , $\text{V}^{4+}(\text{VO}^{2+})$ E A POSIÇÃO DO RESPECTIVO FATOR-G. ....	111
<b>FIGURA 76</b> - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE DO SINAL EPR DO CENTRO E'1 OBTIDO UTILIZANDO A INTENSIDADE MÁXIMA DO SINAL PARA AMOSTRA CCM01 NATURAL E DOSES ADICIONADAS PELO MÉTODO ADITIVO. ....	112

## LISTA DE TABELA

<b>TABELA 1 - BANDAS DE FREQUÊNCIA DE EPR E VALORES DOS CORRESPONDENTES</b>	
CAMPOS MAGNÉTICOS COM $G = 2.0$ .....	52
<b>TABELA 2 - FASE CANDIDATA E RESPECTIVO CÓDIGO AMCSO E ICSD .....</b>	<b>74</b>
<b>TABELA 3 - INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS COLETADAS NA ÁREA DE SAMARITÁ (SÃO</b>	
VICENTE/SP).....	77
<b>TABELA 4 - INFORMAÇÕES DA AMOSTRA COLETADA NA ÁREA CHÁCARA CHÃO MINÉRIO</b>	
(SÃO VICENTE/SP).....	80
<b>TABELA 5 - PRINCIPAIS BANDAS IDENTIFICADAS NOS ESPECTROS DE FT-IR PARA A</b>	
AMOSTRA DE GRÃOS EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP)	83
<b>TABELA 6 - RESULTADO DO REFINAMENTO POR RIETVELD DA AMOSTRA STAF04</b>	
COMPOSTA POR GRÃOS EXTRAÍDOS DO SEDIMENTO DE SAMARITÁ (SÃO VICENTE/SP)	
.....	86
<b>TABELA 7 - RESULTADO PARA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) DA</b>	
AMOSTRA DE SEDIMENTO STAF04.....	87
<b>TABELA 8 - RELAÇÃO DE AMOSTRAS UTILIZADAS PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE</b>	
$^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ E $^{40}\text{K}$ POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA E AANI.....	92
<b>TABELA 9 - ATIVIDADE PARA <math>^{232}\text{Th}</math>, <math>^{238}\text{U}</math> E <math>^{40}\text{K}</math>, DESVIO PADRÃO (DP), DESVIO PADRÃO</b>	
RELATIVO (DPR) DO MATERIAL DE REFERÊNCIA IAEA-327 OBTIDA POR	
ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA. ....	93
<b>TABELA 10 - MÉDIA DA CONCENTRAÇÃO EM MASSA DE <math>^{238}\text{U}</math>, <math>^{232}\text{Th}</math>, <math>^{40}\text{K}</math> E DESVIO PADRÃO</b>	
(DP) OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS GAMA DAS AMOSTRAS DE	
SEDIMENTO COLETADAS NA ÁREA DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO.....	93
<b>TABELA 11 - FRAÇÃO DE MASSA, DESVIO PADRÃO (DP) E DESVIO PADRÃO RELATIVO</b>	
(DPR) PARA CONCENTRAÇÃO DE Th, U E K NO MATERIAL DE REFERÊNCIA RM	
OBTIDOS PELO MÉTODO AANI .....	94
<b>TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE U, Th, K E SEU RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (DP)</b>	
OBTIDOS POR AANI DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO COLETADAS NA ÁREA DE	
SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO .....	94
<b>TABELA 13 - DADOS DE CONCENTRAÇÃO Th, U, K E ESTIMATIVA DA DOSE ANUAL (DAN)</b>	<b>97</b>
<b>TABELA 14 - VALORES DA INTENSIDADE DO SINAL TL OBTIDO UTILIZANDO O MÁXIMO</b>	
CORRESPONDENTE AO PICO 325°C PARA AMOSTRA CCM01 NATURAL, DOSES	



ADICIONADAS, SUAS RESPECTIVAS MÉDIA, DESVIO PADRÃO (DP) E O DESVIO PADRÃO RELATIVO (DPR). .....	98
<b>TABELA 15</b> - VALORES DA INTENSIDADE DO SINAL TL RESIDUAL OBTIDA UTILIZANDO O MÁXIMO CORRESPONDENTE AO PICO 325°C PARA AMOSTRA CCM01 APÓS O TEMPO DE EXPOSIÇÃO A LUZ SOLAR. ....	99
<b>TABELA 16</b> - VALORES DA INTENSIDADE MÉDIA DO SINAL TL NATURAL, TL RESIDUAL E TL CORRIGIDO OBTIDO UTILIZANDO O MÁXIMO CORRESPONDENTE AO PICO 325°C PARA AMOSTRA CCM01. ....	100
<b>TABELA 17</b> - DOSE ACUMULADA (DAC) ESTIMADA POR TL, DOSE ANUAL (DAN) ESTIMADA POR AANI E IDADE DAS AMOSTRAS CCM01, STAF04, STAF07 E STAF08 COLETADAS NO SEDIMENTO ARENOSO DAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP). ....	102
<b>TABELA 18</b> - IDADES OBTIDAS POR <sup>14</sup> C DAS AMOSTRAS CCM01, STAF04, STAF07 E STAF08 COLETADAS NO SEDIMENTO ARENOSO DAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP).....	103
<b>TABELA 19</b> – IDADES OBTIDAS POR <sup>14</sup> C E TL DAS AMOSTRAS CCM01, STAF04, STAF07 E STAF08 COLETADAS NO SEDIMENTO ARENOSO DAS ÁREAS DE SAMARITÁ E CHÁCARA CHÃO MINEIRO (SÃO VICENTE/SP).....	104

## 1 INTRODUÇÃO

Desde meados dos anos 80, geólogos e físicos têm dedicado amplos estudos à análise e datação dos depósitos marinhos do período quaternário. Esse campo de pesquisa abrange uma variedade de métodos de datação, os quais têm contribuído significativamente para a compreensão das mudanças ambientais e climáticas ao longo do tempo.

Dentre os métodos mais utilizados, destacam-se a datação por Termoluminescência (TL), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) e métodos por Radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ). Essas abordagens têm proporcionado uma visão mais precisa e detalhada das sequências de variações do nível do mar, permitindo estabelecer correlações temporais e identificar eventos significativos na evolução das planícies costeiras (MARTIN et al., 1986; SUGUIO et al., 2011; TOYODA et al., 2006; GAO et al., 2021).

Os sedimentos arenosos são alvo de grande interesse para os pesquisadores, uma vez que contêm informações valiosas sobre as mudanças ambientais passadas e a interação entre processos naturais e atividades humanas (COG et al., 2021; LI et al., 2018; MÖLLER et al., 2019). Por meio da aplicação de métodos dosimétricos, é possível obter informações sobre a idade das camadas sedimentares e reconstruir a história geológica e climática dessas regiões costeiras (TIMAR-GABOR, 2018; MARSH et al., 2021). No entanto, estudos aponta algumas dificuldades enfrentadas no processo para obtenção das idades por métodos dosimétricos.

Um dos desafios é a influência de fatores naturais, como a exposição à luz solar, no acúmulo de sinais luminescentes nos minerais. Estudos como BALLARINI et al. (2003) propõem a utilização de técnicas de fotografias aéreas para identificar e quantificar os efeitos da exposição à luz e aprimorar a correção desses sinais.

Outro obstáculo enfrentado é a presença de sinais luminescentes que podem diminuir com o tempo após a exposição à luz ou calor e interferir nos resultados de datação. Nesse sentido, pesquisas como a de GUO et al. (2015) destacam a importância de identificar esses sinais anómalos e desenvolver novos métodos de datação, como os métodos que utilizam sinais pós-IRSL (pIRIR), para reduzir a influência de sinais desvanecentes.

A sensibilidade dos detectores luminescentes também é um aspecto que tem sido aprimorado. Estudos como o de MOSAYEBI et al. (2019) propõem o desenvolvimento de novos materiais com maior sensibilidade e menor ruído de fundo, permitindo a obtenção de sinais luminescentes mais precisos e confiáveis.

Outra dificuldade enfrentada na datação é a determinação das doses de radiação recebidas pelos minerais ao longo do tempo. Para contornar esse desafio, pesquisadores como HOSSAIN et al. (2002) têm explorado a utilização de vários métodos analíticos e, também, a aplicação de vários métodos de cálculos de dose anual para entender o equilíbrio da série do Th e U e, conseqüentemente, estimar a idade dos materiais.

A padronização dos métodos e protocolos utilizados na datação por luminescência é um tema recorrente na literatura científica. Trabalhos como IOANNIS et al. (2013) têm se dedicado a desenvolver diretrizes e normas de boas práticas, visando garantir a comparabilidade e confiabilidade dos resultados obtidos por diferentes laboratórios.

Outro desafio enfrentado é a falta de referências geocronológicas estabelecidas. Os resultados apresentados em trabalhos como o de MAHANEY (1984) e PRATES et al. (2020) demonstram que a análise e comparação dos resultados obtidos por métodos luminescentes e radioisotópicos podem fornecer maior confiabilidade e precisão na determinação da sequência cronológica dos eventos estudados, reforçando, assim, a estrutura cronoestratigráfica obtida.

Comparar métodos de datação é uma prática essencial na geologia. Ao comparar diferentes métodos de datação, é possível validar e cruzar suas conclusões, melhorando a confiabilidade dos resultados. Cada método de datação tem limitações específicas, seja em relação ao intervalo de tempo que pode ser datado ou às condições geológicas em que pode ser aplicado. A comparação de resultados ajuda a identificar essas limitações e a compreender os fatores que podem afetar a precisão das idades obtidas (WEON et al., 2020; NORMAND et al., 2019).

Através da comparação de métodos de datação, os cientistas podem obter uma visão mais ampla e precisa da história geológica, o que leva a um avanço no entendimento da evolução da Terra, dos processos geológicos, das mudanças ambientais e contribui para a preservação e gestão adequada dos ambientes costeiros (ALAPPAT et al., 2010; KENNEDY et al., 2020).

No presente estudo, buscou-se a caracterização físico-química de amostras de grãos de sedimento arenoso coletadas na área continental do município de São Vicente, litoral do Estado de São Paulo. As idades de deposição das camadas de sedimento foram estimadas por meio da Termoluminescência (TL) e comparadas com idades independentes obtidas através do método do Radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ).

## **2 OBJETIVO**

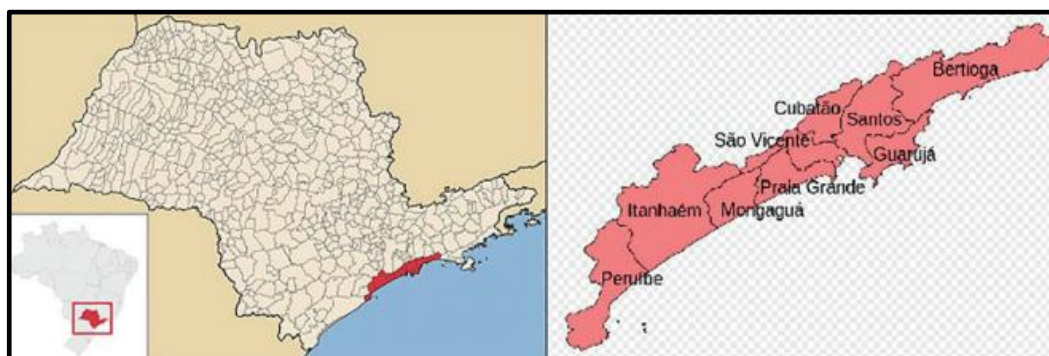
Estimar as idades de deposição das camadas de sedimento por meio do método da termoluminescência e compará-las com idades independentes obtidas por radiocarbono, a fim de contribuir com informações mais precisas sobre a evolução da paisagem costeira na região da Baixada Santista.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Área de estudo e contexto geológico

O terraço marinho, estudado neste trabalho, localiza-se na região da planície da Baixada Santista, litoral do Estado de São Paulo (Figura 1). A região metropolitana da Baixada Santista é formada por nove municípios: Santos, São Vicente, Cubatão, Guarujá, Praia Grande, Bertioga, Mongaguá, Itanhaém e Peruíbe. É considerada uma das regiões mais densamente povoadas do Estado de São Paulo, abrigando aproximadamente 1 milhão e 900 mil habitantes, sendo que Santos, São Vicente e Guarujá correspondem a 61% dessa população (IBGE, 2019).

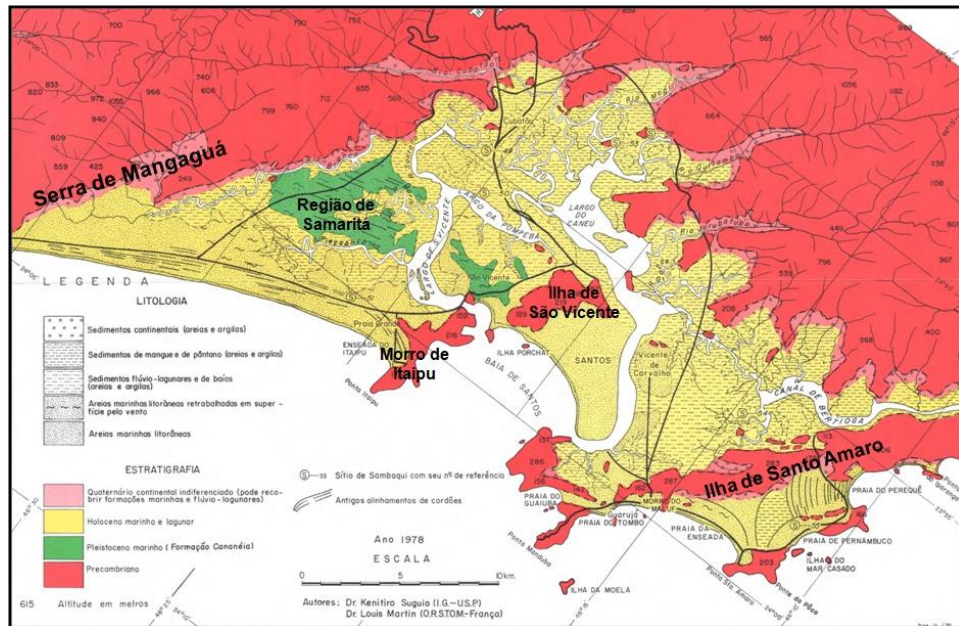
**Figura 1** - Fotografia aérea da região metropolitana da Baixada Santista.



**Fonte:** extraído de (CUNHA; OLIVEIRA, 2015).

A área de estudo deste trabalho está localizada no município de São Vicente e pertence à mineradora Sociedade Técnica de Areia para Fundação (STAF). Ela está situada entre as margens do rio Branco e a Rodovia Padre Manoel da Nóbrega (SP-055). A planície da Baixada Santista é delimitada nas extremidades pela Serra de Mongaguá e pela parte rochosa, composta por rocha ígnea intercalada com basalto, da Ilha de Santo Amaro. No centro e nordeste da planície, existem lagunas e canais de maré que cercam as Ilhas de São Vicente e Santo Amaro (Figura 2). Na região sudoeste da planície, entre os rios Piaçabuçu e Branco, podem ser observados afloramentos significativos de areias marinhas. Além disso, há outros depósitos dessa formação na região oeste da planície (SUGUIO; MARTIN, 1978).

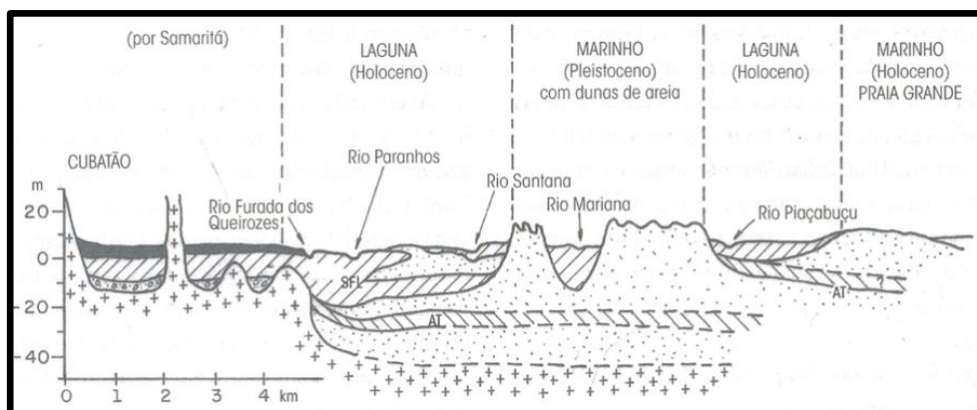
**Figura 2** - Localização e representação geomorfológica da área estudada.



**Fonte:** extraído de (SUGUIO; MARTIN, 1978).

Depósitos de areias marinhas litorâneas formam uma extensa faixa contínua que se estende desde a Serra de Mongaguá até o Morro de Itaipu. O topo desses depósitos marinhos situa-se a 4,5 metros acima do nível atual do mar (Figura 3). O restante da planície é composto principalmente por depósitos argilo-arenosos de origem flúvio-lagunar (SUGUIO; MARTIN, 1978).

**Figura 3** - Seção geomorfológica esquemática da planície da Baixada Santista.

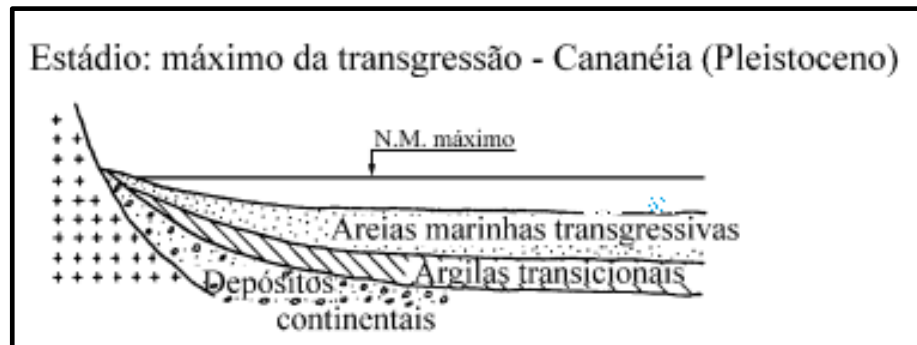


**Fonte:** extraído de (SUGUIO; MARTIN, 1978).

O Período Quaternário tem sido caracterizado em todo o mundo pela ocorrência de várias fases transgressivas e regressivas (Figuras 4 e 5). Esses diversos

episódios do passado deixaram registros que, em situações favoráveis, podem ser definidos em termos de posição e idade (SUGUIO; MARTIN, 1978).

**Figura 4** - Representação gráfica da fase transgressiva do mar na planície da baixada santista.

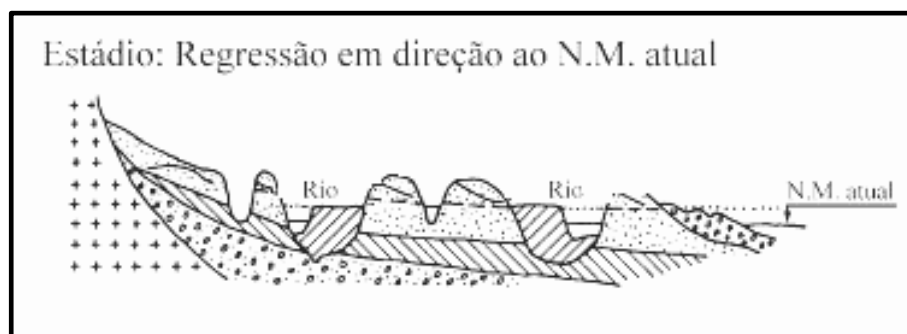


**Fonte:** extraído de (SUGUIO; MARTIN, 1982).

Foram realizadas datações absolutas pelo método do  $^{14}\text{C}$  em amostras da região de Samaritá, pertencentes ao episódio mais antigo, resultando em idades variando de 390 anos B.P. (Bah.447) a mais de 35 mil anos B.P. (Gif.3844). Esse período, conhecido como Transgressão Cananéia, corresponde a uma fase de elevação significativa do nível do mar (MARTIN et al., 1996).

Registros dos antigos níveis marinhos foram identificados, permitindo a elaboração de curvas que retratam as flutuações do nível do mar ao longo dos últimos 7 mil anos. Essa fase de aumento do nível marinho é conhecida como Transgressão Santos, como ilustrado nas figuras 4, 5 e 6 (SUGUIO et al., 1988).

**Figura 5** - Representação gráfica da fase regressiva do mar na planície da baixada santista.

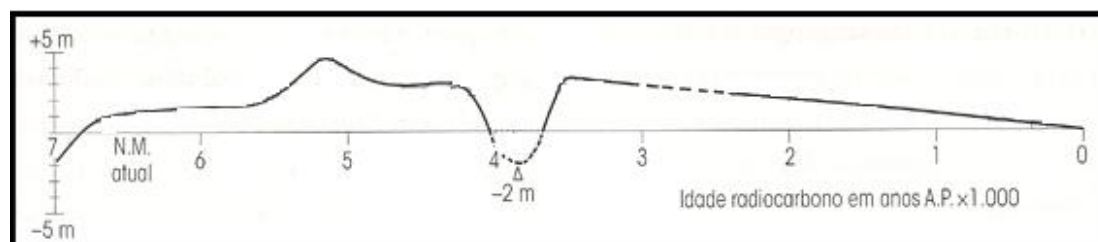


**Fonte:** extraído de (SUGUIO; MARTIN, 1982).



Por meio de datações de fragmentos de madeira carbonizada, oriundos de formações lagunares, foi possível reconstituir a curva de variação do nível do mar na região entre Santos e Bertioga. A Figura 6 demonstra que o nível máximo, com idade de  $5,1 \times 10^3$  anos, aparenta estar situado em torno de +4,6 metros, enquanto o nível correspondente a  $2,0 \times 10^3$  anos B.P. varia entre 1,5 e 2 metros (MARTIN et al., 1996; SUGUIO et al., 1988).

**Figura 6** - Curva de variação do nível relativo do mar entre Santos e Bertioga.



**Fontes:** extraído de (SUGUIO et al., 1988).

Um dos aspectos de maior relevância no estudo de datação por luminescência de amostras de grãos extraídos de terraços marinhos é a capacidade de fornecer evidências precisas sobre as flutuações passadas do nível do mar. Dessa forma, a análise do terraço de Samaritá está inserida no contexto da identificação temporal e espacial dos registros das transgressões Cananeia e Santos. A análise dos terraços marinhos desempenha um papel fundamental na compreensão das mudanças climáticas e ambientais ocorridas ao longo do tempo. Ao estudar as variações do nível do mar em períodos anteriores, podemos obter insights valiosos sobre os processos geológicos, as influências das mudanças climáticas e a interação entre os ambientes costeiros e os eventos transgressivos.

No caso específico do terraço de Samaritá, a investigação das transgressões Cananeia e Santos é de particular importância. A identificação do tempo e espaço dessas ocorrências permite uma caracterização mais precisa desses eventos e seu impacto na paisagem costeira. Além disso, esses estudos fornecem subsídios valiosos para pesquisas relacionadas à adaptação costeira, planejamento urbano e gestão de riscos naturais. Em conclusão, o estudo dos terraços marinhos por meio da datação por luminescência oferece uma contribuição significativa para a compreensão das mudanças do nível do mar ao longo do tempo. A análise do terraço de Samaritá, em particular, desempenha um papel crucial na identificação das transgressões Cananeia e Santos, fornecendo informações

fundamentais para a reconstrução da evolução costeira e para o desenvolvimento de estratégias de adaptação e preservação das áreas costeiras.

### 3.2 Difração de raios-X (DRX)

Um feixe de raios-X é uma forma de radiação eletromagnética denominada  $K\alpha$  que, ao entrar em contato com um cristal, provoca uma interação elástica com os elétrons de cada átomo presente na superfície do material. Nesse processo, a energia interna dos átomos permanece inalterada, resultando em uma transferência de energia muito baixa. Como consequência, o comprimento de onda associado ao raio disperso se mantém comparado ao raio incidente. Quando o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos atômicos do cristal, a estrutura cristalina difrata o feixe de raios-X que incide sobre ela. Os raios-X difratados são detectados e utilizados na técnica de difração de raios-X, possibilitando valiosas aplicações na análise e caracterização de materiais (ATKINS, 1978; GREGORY, 1957; ALVES et al., 2008).

Os átomos de um cristal pertencem às famílias de planos paralelos, caracterizados por (hkl). Cada conjunto de planos paralelos pode ser identificado por uma distância ( $d_{hkl}$ ) entre eles. A onda incidente, representada pelo vetor de onda  $k_0$ , forma um ângulo  $\theta$  com o plano. Esse ângulo é chamado de ângulo de Bragg. A onda difratada pode sofrer interferência construtiva em certas direções se estiver em fase, conforme ilustrado na Figura 7. Essa condição é conhecida como a lei de *Bragg* e pode ser definida pela Equação 1 (BRAGG, 1913; BRAGG; THOMSON, 1914):

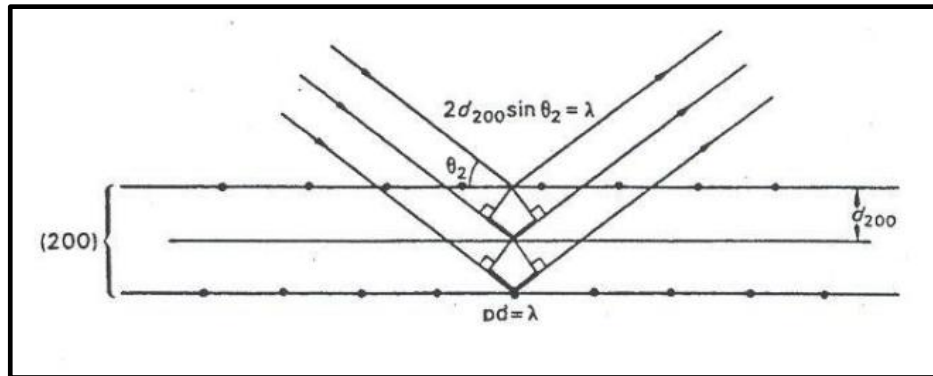
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

onde:  $\lambda$ : o comprimento de onda da radiação incidente; h, k e l: os índices de *Miller* dos planos do cristal,  $d_{hkl}$ : a distância entre dois planos;  $\theta$ : o ângulo entre o raio incidente e a superfície da amostra.

A intensidade difratada é registrada em função do ângulo  $2\theta$  do feixe incidente. Essa intensidade integrada de uma linha de difração é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura  $F_{hkl}$ , à multiplicidade, ao fator de *Lorentz* e ao fator de temperatura.

Essa intensidade contém informações essenciais sobre a disposição estrutural, especialmente sobre a posição dos átomos no cristal (CULLITY; STOCK, 2001; RIETVELD, 1967; YOUNG, 1995; DINNEBIER et al., 2018).

**Figura 7** - Padrão de reflexão dos planos paralelos utilizado para formular a lei de *Bragg*.



**Fonte:** extraído de (STAHL, 2008).

Desta forma, a intensidade dos picos de difração pode ser expressa pela relação:

$$I = \left| \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \right|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} \right) e^{-2M} \quad (2)$$

onde:

I = Intensidade

$\left| \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \right|^2 = (F_{hkl})$  Fator de Estrutura;

p = Multiplicidade;

$\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} \right)$  = Fator de *Lorentz* e Polarização;

$e^{-2M}$  = Fator de Temperatura.

O refinamento de *Rietveld* é uma técnica de mínimos quadrados usada para comparar um difratograma experimental com um difratograma teórico. O difratograma teórico é calculado a partir dos dados cristalográficos fornecidos. O processo de refinamento envolve a variação dos parâmetros estruturais, parâmetros da malha, posições atômicas, taxas de ocupação e fatores de agitação térmica, com o objetivo de minimizar a

diferença entre os dados cristalográficos experimentais e calculados (DINNEBIER et al., 2018; HILL, 1991; JANSEN et al., 1994; POST; BISH, 1989; RIETVELD, 1969; YOUNG, 1995)

Foram estabelecidos alguns critérios de qualidade para o refinamento, com o intuito de avaliar a convergência dos parâmetros refinados. Um dos critérios utilizados neste estudo é o  $R_{exp}$ , também conhecido como fator de confiança esperado (HILL, 1991; POST; BISH, 1989; YOUNG, 1995).

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N-P)}{\sum_i w_i I_{(obs)}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

em que, N é número de observações e P é quantidade de parâmetros refinados  $I_{obs}$  é a intensidade observada e  $w_i = 1/I_{obs}$ .

Outro fator amplamente empregado no refinamento por *Rietveld* é o  $R_{wp}$ , o qual, durante o processo de refinamento, deve tender a valores próximos de 1. Isso indica que o refinamento possui alta precisão. O  $R_{wp}$  é definido pela Equação 4 (HILL, 1991; POST; BISH, 1989).

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (I_{obs} - I_{cal})^2}{\sum_i w_i (I_{obs})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

onde  $I_{obs}$  é a intensidade observada,  $I_{cal}$  é a intensidade calculada e  $w_i = 1/I_{obs}$ .

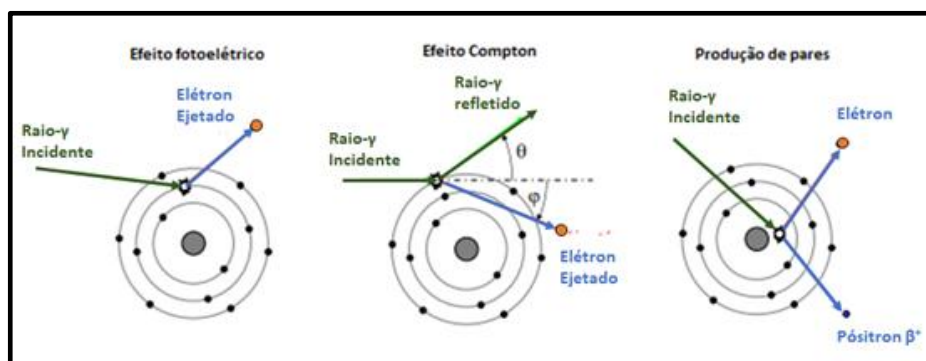
O  $R_{exp}$  é utilizado para definir o *Goodness of fit* (GOF) e pode ser determinado pela razão entre os fatores  $(R_{wp})^2$  e o  $(R_{exp})^2$  (HILL, 1991; POST; BISH, 1989).

$$GOF = \frac{(R_{wp})^2}{(R_{exp})^2} \quad (5)$$

### 3.3 Interação da radiação gama com a matéria

Os fótons de raios- $\gamma$ , ao atravessarem a matéria, podem passar por diferentes tipos de interações, dependendo da energia, densidade e tipo de átomos presentes. Os principais tipos de interações são: efeito fotoelétrico, geração de pares, efeito *Compton*, efeito *Rayleigh* (também conhecido como elasticidade ou coerência) e decomposição da luz (também conhecida como o efeito *Mössbauer*). Na Figura 8, são apresentados os três tipos de interações que podem ocorrer (CHOPPIN et al., 2002; MILLER, 1990).

**Figura 8** - Representação dos três principais tipos de interações de raios gama com a matéria.



**Fonte:** adaptado de (CHOPPIN et al., 2002).

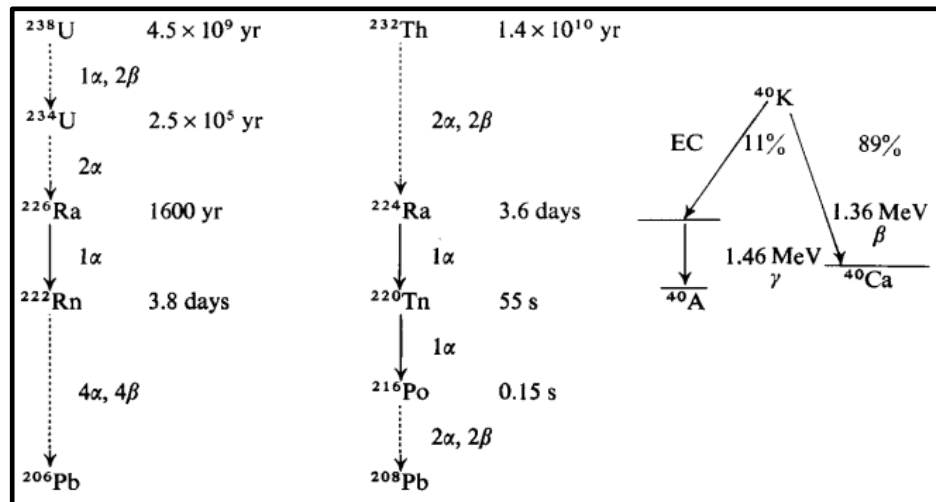
No efeito fotoelétrico, um fóton incidente transfere toda sua energia para elétrons das camadas mais próximas do núcleo, resultando na ejeção desses elétrons com energia cinética característica. Além disso, camadas de energia livre, como a camada K ou L, podem ser preenchidas a partir de níveis mais altos de energia através da emissão de raios-X ou elétrons *Auger*. Outra forma de interação da radiação com a matéria é o efeito *Compton*, no qual um fóton de energia- $\gamma$  interage com um elétron livre, sendo essa interação descrita como uma colisão elástica. Já durante o fenômeno de produção de pares, no núcleo atômico, um fóton de raios- $\gamma$  pode ser totalmente absorvido e sua energia parcialmente reemitida na forma de um par elétron/pósitron (TURNER, 2005, 2007).

### 3.4 Espectroscopia de raios gama

Os elementos radioativos de origem natural estão divididos em duas séries de isótopos radioativos: a série radioativa do Urânio e a série radioativa do Tório. O Urânio, um elemento natural, é composto por três isótopos principais. O  $^{238}\text{U}$  representa 99,2% do Urânio, seguido pelo  $^{235}\text{U}$  e quantidades traços de  $^{234}\text{U}$ . Os isótopos radioativos  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  pertencem à série radioativa do Urânio, enquanto o isótopo radioativo  $^{235}\text{U}$  é membro da série radioativa do Actínio. O elemento Urânio pode ser encontrado no solo em níveis traços. Já o Tório, outro elemento natural e radioativo, ocorre na natureza em concentrações maiores do que o Urânio. O Tório natural é composto por 25 isótopos radioativos, sendo o  $^{232}\text{Th}$  o mais abundante (SOMAYAJULU; GOLDBERG, 1966; SPALDING; SACKETT, 1972).

Durante o processo de decaimento radioativo, pode ocorrer a emissão de partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  ou X, além da possibilidade de emissão de um fóton de raios- $\gamma$  (KNOLL, 2000). É importante notar que na Figura 9 são observadas as emissões de partículas durante a transição de estado dos radionuclídeos naturais  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ .

**Figura 9** - Decaimento dos radionuclídeos naturais das séries do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ .



**Fonte:** extraído de (AITKEN; FLEMING, 1972).

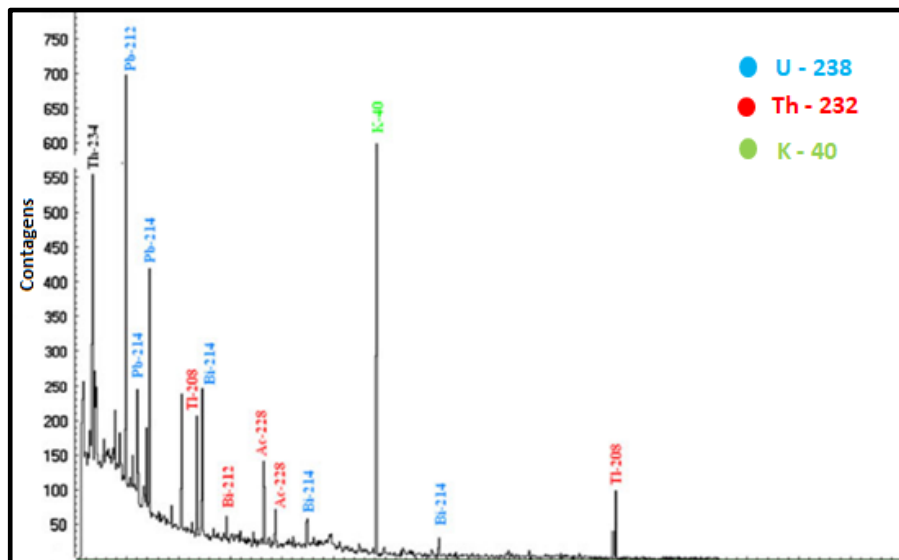
De maneira geral, um radionuclídeo natural no estado excitado pode liberar uma ou mais partículas de raios- $\gamma$  para se livrar do excesso de energia. Cada partícula emitida possui uma energia específica de emissão. Assim, ao detectar as partículas  $\gamma$  e

medir suas energias, é possível determinar a atividade do radionuclídeo. A radiação que alcança o detector é convertida em corrente elétrica, possibilitando sua quantificação através de um sistema eletrônico (MILLER, 1990). O espectro de raios- $\gamma$ , conforme mostrado na Figura 10, pode ser obtido e analisado utilizando programas como o *Camberra Genie-2000*.

A concentração de atividade gama natural pode ser calculada utilizando a Equação 6 (KNOLL, 2000; ZUCCARELLO et al., 2010).

$$A(E_g) = \frac{C}{E_g I_g t m} f(E_g) \quad (6)$$

**Figura 10** - Espectro de raios gama natural obtido por detector de HPGe.



**Fonte:** extraído de (QURESHI et al., 2012).

onde  $A(E_g)$  representa a concentração de atividade de raios- $\gamma$  natural dada em  $Bq\ kg^{-1}$ ;  $C$  a área líquida do pico de interesse;  $E_g$  a eficiência de detecção;  $I_g$  a probabilidade de emissão;  $t$  o tempo de aquisição;  $m$  a massa de amostra dada por  $kg$  e  $f(E_g)$  o fator de auto atenuação para a transição de raios- $\gamma$  relacionada.

A média das atividades ponderadas pelas incertezas das respectivas transições pode ser obtida pela Equação 7 (KNOLL, 2000).

$$A \text{ (Bq. Kg}^{-1}\text{)} = \frac{\frac{A_1}{\sigma_1^2} + \frac{A_2}{\sigma_2^2} + \dots + \frac{A_n}{\sigma_n^2}}{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \dots + \frac{1}{\sigma_n^2}} \quad (7)$$

onde  $A_1, \dots, A_n$  são as atividades calculadas a partir de cada transição gama e  $\sigma_1, \dots, \sigma_n$  representam suas respectivas incertezas. A incerteza das respectivas transições pode ser obtida por:

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \dots + \frac{1}{\sigma_n^2}}} \quad (8)$$

### 3.5 Análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)

A análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) foi descoberta em 1936 por Hevesy e Levi. É um método analítico qualitativo e quantitativo utilizado em diversas áreas, como biologia, meio ambiente e geologia. Nesse método, a amostra é colocada no interior de uma piscina de um reator nuclear e exposta a um fluxo de nêutrons térmicos. Os isótopos estáveis presentes na amostra podem sofrer uma reação conhecida como captura de nêutron e emissão  $\gamma$  ( $n, \gamma$ ). Durante esse evento, o núcleo do elemento alvo sofre desexcitação, resultando na emissão de um ou mais fótons- $\gamma$  (Figura 11). A interação de um nêutron com o núcleo de um elemento pode ser representada pela seguinte reação simplificada: (JORON et al., 1997; GREENBERG et al., 2011):



O resultado da reação ( $n, \gamma$ ) pode ser um radionuclídeo do elemento de interesse. A energia  $\gamma$  emitida durante o subsequente decaimento dessas espécies pode ser detectada por meio de espectroscopia de raios- $\gamma$  (GREENBERG et al., 2011). Nesse contexto, a atividade liberada durante o evento de captura por nêutron pode ser expressa por:

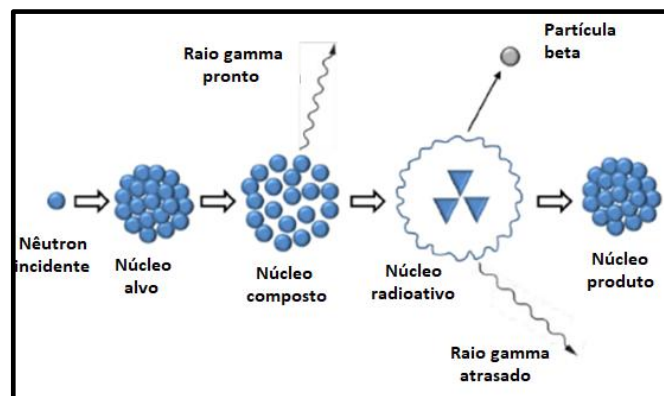
$$A = N_b * \lambda_b = N_a \sigma \Phi (1 - e^{-\lambda t_b}) \quad (10)$$



onde  $\lambda_b$  é a constante de decaimento ( $\ln 2/t_{1/2}$ ),  $N_b$  o número de núcleos radioativos,  $N_a$  o número de núcleos alvo,  $\sigma$  a seção transversal para reação (n, $\gamma$ ),  $\Phi$  o fluxo de nêutrons em ( $n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $t_{1/2}$  é tempo de meia vida de radionuclídeos.

Os principais métodos analíticos quantitativos utilizados na AANI são: o método absoluto, o método comparativo (ou método relativo) e o método do  $k_0$ . Neste trabalho, foi empregado o método comparativo. Nele, a amostra e o padrão são irradiados em conjunto para assegurar que as condições de irradiação sejam muito próximas e evitar erros decorrentes da heterogeneidade do fluxo de nêutrons. Dessa forma, realiza-se a comparação entre a atividade da amostra em estudo ( $A_a$ ) com a atividade de um material chamado de padrão ( $A_p$ ), cuja concentração do analito é conhecida.

**Figura 11** - Representação gráfica do princípio da AANI.



**Fonte:** extraído de (QURESHI et al., 2012).

Por fim, utilizando a razão das atividades do radioisótopo na amostra e no padrão, juntamente com os tempos de decaimento após a irradiação, a massa de um elemento na amostra pode ser calculada por meio da Equação 11 (LUBIS, 2018):

$$C_a = \frac{A_a e^{\lambda T}}{A_p e^{\lambda T}} C_p \quad (11)$$

onde:

$C_a$ : concentração do elemento alvo na amostra;

A: atividade do elemento na amostra (a) e padrão (p);

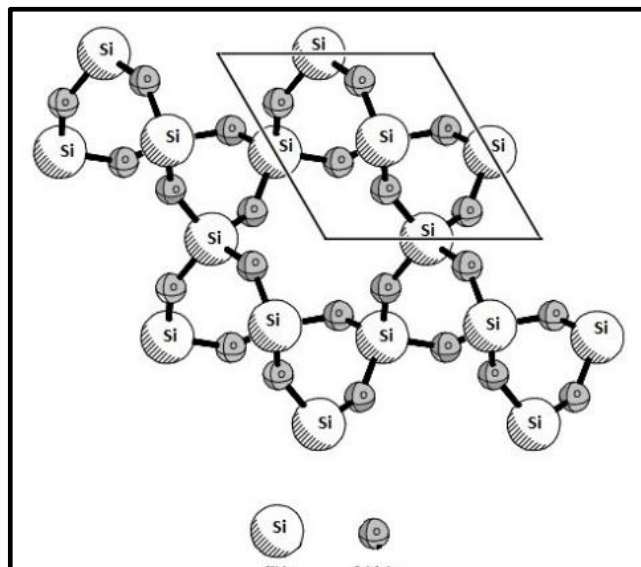
$\lambda$ : constante de decaimento ( $\ln 2/t_{1/2}$ ). onde  $t_{1/2}$  é o tempo de meia vida do radionuclídeo.

### 3.6 Estrutura cristalina do quartzo

Os materiais cristalinos são estruturas compostas por átomos e têm sido objeto de estudo desde a antiguidade. O arranjo atômico e a correlação entre esses átomos podem ser utilizados para compreender as propriedades físicas e químicas desses materiais. Ao analisar a composição dos materiais, dois estados são previstos: um estado desordenado e um estado ordenado (KAGEYAMA et al., 2018; SIMONOV; GOODWIN, 2020; STACHURSKI, 2011).

Em estado de desordem, os átomos exibem uma estrutura aleatória. Nessa categoria estão inclusos os gases, líquidos e sólidos amorfos, como o vidro ou alguns polímeros altamente viscosos. Por outro lado, em um estado ordenado, os átomos estão organizados de forma sistemática em três direções (BETHE, 1997; YANG et al., 2017). O aspecto geométrico define a organização tridimensional do material cristalino, como pode ser observado na Figura 12: faces planas que formam ângulos bem definidos (DEMUTH et al., 1999).

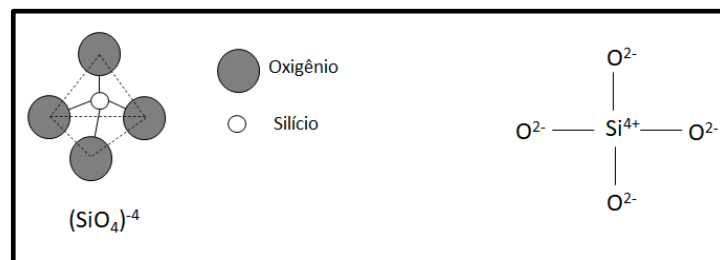
**Figura 12** - Estrutura cristalina de Quartzo alfa.



**Fonte:** extraído de (DEMUTH et al., 1999).

A estrutura cristalina pode ser definida como um conjunto de muitos cristais, às vezes muito pequenos. Nesses agrupamentos cristalinos, o caráter ordenado no nível macroscópico não é mais visível. O arranjo dos grupos atômicos em um sólido cristalino depende de vários fatores, especialmente os tipos de ligações entre os átomos e o número de vizinhos ou coordenadas iniciais que cada átomo pode acomodar (GÖTZE et al., 2021). A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) forma a base de uma variedade de materiais. Embora apresente uma fórmula química simples, é um material versátil que pode assumir várias formas. A unidade fundamental da sílica é o  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , que possui uma estrutura de tetraedro regular. O íon  $\text{Si}^{4+}$  está cercado por outros quatro íons  $\text{O}^{2-}$ , como pode ser claramente observado na Figura 13 (WEIL, 1984).

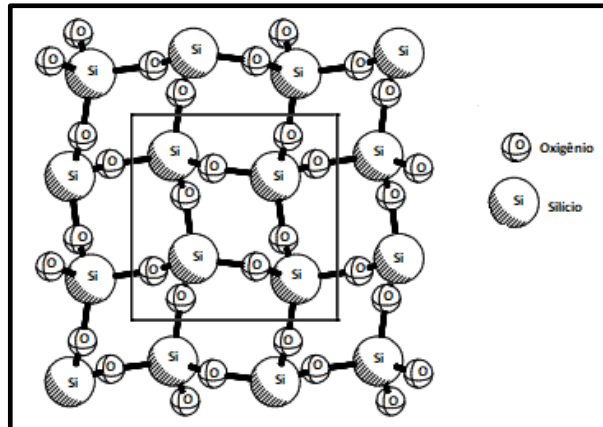
**Figura 13** – Representação gráfica do tetraedro de sílica  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ .



Fonte: adaptado de (POLYAKOVA, 2014).

No entanto, este sólido deve permanecer eletricamente neutro e, para isso, o número de cargas positivas dos cátions  $\text{Si}^{4+}$  deve ser igual ao número de cargas negativas dos íons  $\text{O}^{2-}$ . Nesse contexto, o íon oxigênio será compartilhado entre dois tetraedros unidos pelos seus vértices. O arranjo espacial pode assumir várias formas, como por exemplo o quartzo, que possui estrutura hexagonal, e a cristobalita- $\alpha$ , que é cúbica, como pode ser observado na Figura 14 (DEMUTH et al., 1999).

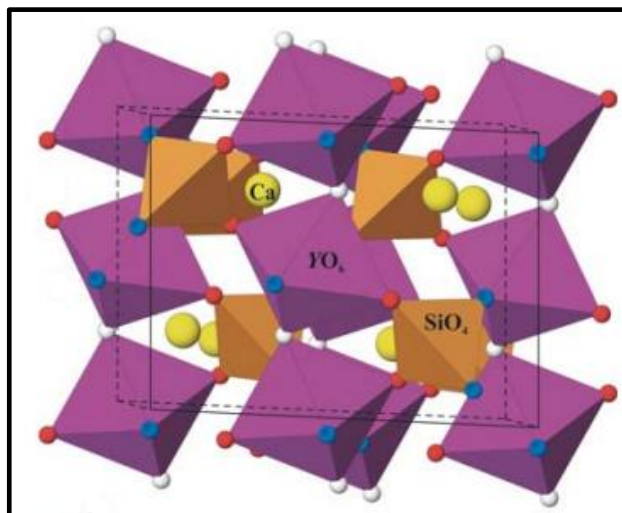
**Figura 14** - Estrutura cristalina da cristobalita alfa.



**Fonte:** extraído de (DEMUTH et al., 1999).

A capacidade de um composto, como a sílica, de existir em diferentes formas, cada uma com propriedades distintas, é chamada de polimorfismo. O silicato possui uma estrutura derivada da sílica: é a mesma unidade básica, porém com íons metálicos, como o Al em um octaedro, presentes em compostos como  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Figura 15). Existe uma grande variedade de silicatos com distintas estruturas e composições, mas a unidade básica é sempre  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  (LIFEROVICH; MITCHELL, 2005).

**Figura 15** - Representação bidimensional da estrutura da titanita.



**Fonte:** extraído de (LIFEROVICH; MITCHELL, 2005).

### 3.7 Defeitos na estrutura cristalina

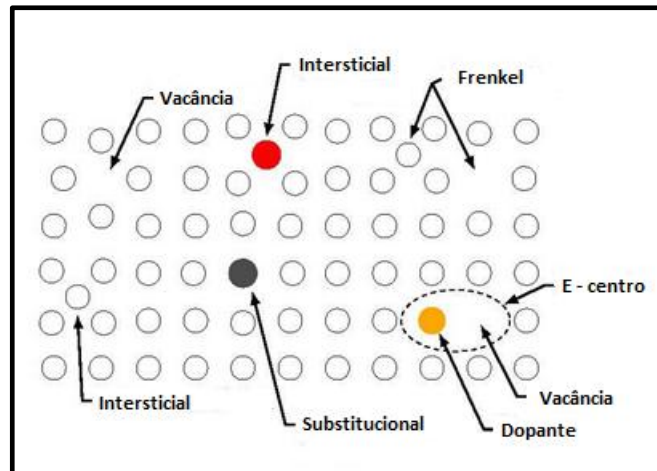
Em princípio, qualquer alteração em um arranjo cristalino perfeitamente ordenado pode ser considerada um defeito. Um cristal perfeito é caracterizado por uma distribuição periódica de átomos (ou íons) em uma estrutura geométrica rígida e bem definida, denominada rede cristalina. Nessa configuração, os átomos realizam apenas movimentos vibracionais em torno dessas posições. A ruptura periódica dessa estrutura perfeita cria defeitos e, conseqüentemente, modifica as propriedades do material. Dessa forma, o cristal imperfeito (ou cristal real) pode ser visto como uma matriz (cristal perfeito) na qual existem alguns defeitos (STOLL, 2003).

Na prática, distinguem-se dois tipos principais de defeitos, de acordo com suas dimensões: defeitos planos (superfícies, deslocamentos) e defeitos pontuais (ocorrem apenas em determinados locais da rede cristalina) (WILSON, 2020). Os defeitos pontuais distorcem a rede e criam um campo de tensão no cristal que se estende por um volume muito maior do que o do próprio defeito (ARCHILLA et al., 2015).

A vacância é considerada um defeito pontual, uma vez que favorece a movimentação dos átomos no interior do cristal, impulsionando a difusão. O conceito de difusão está associado à migração de espécies químicas ao longo da estrutura. Os defeitos pontuais estão intimamente ligados ao movimento atômico e, por conseguinte, ao mecanismo de difusão no sólido conforme ilustrado na Figura 16 (STOLL, 2003).

Em alguns casos, a quantidade de vacâncias presentes no cristal pode ser maior do que a concentração de equilíbrio. Por exemplo, ao resfriar rapidamente o material a partir de altas temperaturas, é possível manter uma concentração relativamente elevada de vacâncias. Além disso, altas concentrações de vacâncias na estrutura cristalina podem ser obtidas através da irradiação do material com raios- $\gamma$  (HE et al., 2021); (NUNES; LAMEIRAS, 2005).

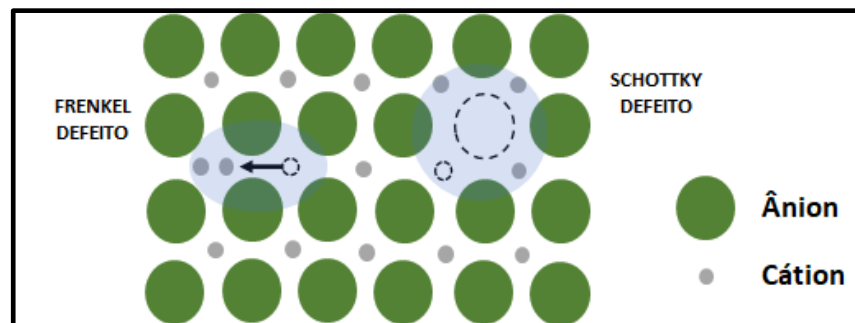
**Figura 16** - Representação gráfica dos defeitos pontuais no cristal.



**Fonte:** extraído de (ARCHILLA et al., 2015)

Por outro lado, em cristais, a formação de defeitos deve preservar a neutralidade de carga. Dessa forma, os defeitos devem ser criados em pares de cargas opostas. O defeito *Schottky*, por exemplo, ocorre quando uma vacância é criada na rede: um íon deixa sua posição normal para mover-se para outra posição ou entrar na fase gasosa. Já o defeito *Frenkel* pressupõe que o íon pode passar pelo sítio intersticial, onde o ponto deixado desocupado se torna uma vacância (Figura 17) (SU et al., 2020).

**Figura 17** - Representação dos defeitos *Schottky* e *Frenkel*.



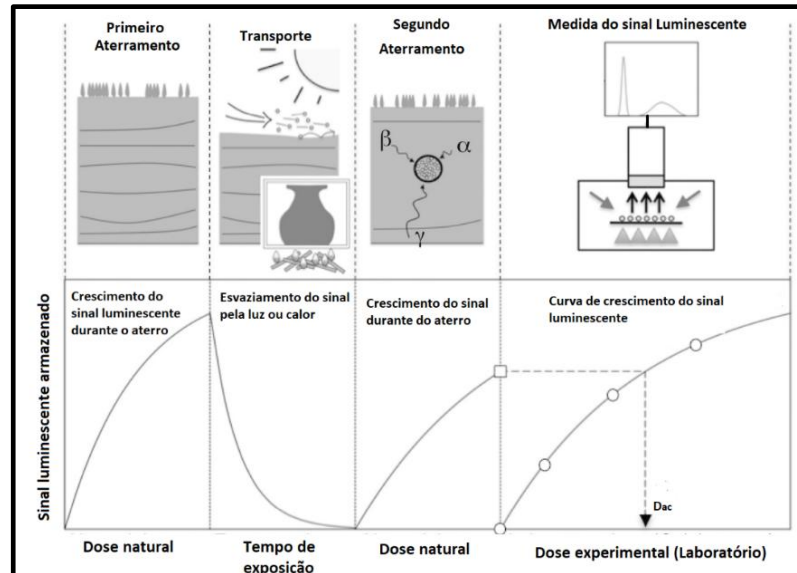
**Fonte:** modificado de (SU et al., 2020).

### 3.8 Princípio da datação por métodos luminescentes

A idade do evento geológico ou arqueológico que será datado dependerá do restabelecimento do sinal luminescente da amostra. Esse processo pode ocorrer por meio de aquecimento, durante a queima da cerâmica arqueológica, ou mesmo durante um evento

vulcânico. Além disso, o esvaziamento do sinal luminescente também pode ocorrer por exposição à luz solar (BRITTON; RICHARDS, 2019; MURRAY et al., 2021). O conceito da datação por métodos luminescentes pode ser visto na Figura 18.

**Figura 18** - Princípio da datação por luminescência.



**Fonte:** extraído de (BRITTON; RICHARDS, 2019).

Métodos de datação baseados em dosimetria têm dois componentes importantes: a dose acumulada, também conhecida como paleodose, que representa a dose total de energia recebida desde que o sinal foi reestabelecido, e a dose anual, também descrita como dose ambiental. O processo para determinar a idade da amostra consiste em comparar o sinal "natural" resultante da irradiação do ambiente e registrado durante o aterramento, com os sinais da mesma amostra, aplicados em laboratório pela adição de doses de radiação ionizante. (AITKEN, 1991; GRÜN, 1989; IKEYA, 1989; IKEYA, MOTOJI, 1993).

O tempo decorrido desde que o sinal luminescente foi reestabelecido é então obtido pela Equação 12:

$$\text{Idade} = \frac{\text{Dose Acumulada (Dac)}}{\text{Dose Anual (Dan)}} \quad (12)$$

### 3.9 Dose Acumulada ( $D_{ac}$ )

O método mais conhecido para determinar a dose acumulada ( $D_{ac}$ ) consiste em medir o sinal luminescente natural de uma amostra e compará-lo com o sinal emitido pela mesma amostra após a adição de doses experimentais conhecidas. Nesse caso, uma curva de calibração é construída para avaliar as variações do sinal luminescente em função da dose de radiação experimental adicionada. Um protocolo muito utilizado para estudar e determinar a  $D_{ac}$  é conhecido como "protocolo de múltiplas alíquotas" (MA), que requer a medição de várias alíquotas da mesma amostra. Esse procedimento é repetido em diversas alíquotas com o intuito de melhorar a precisão e a exatidão da medida.

Para uma amostra de grãos de quartzo saturada, a equação matemática utilizada para a extrapolação é do tipo exponencial (Equação 13) (APERS et al., 1981; IKEYA, 1993):

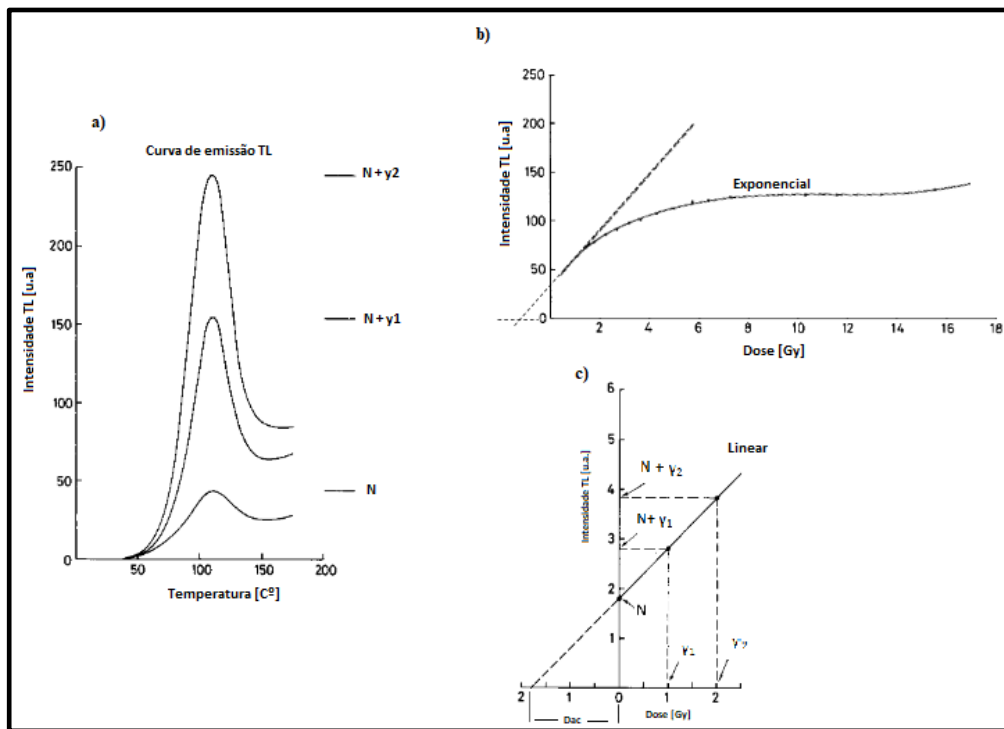
$$I = I_s * (1 - e^{-\mu(D + D_{ac})}) \quad (13)$$

onde:

$I$  é a intensidade do sinal luminescente (em u.a.) de uma amostra irradiada em laboratório,  $D$  dose aplicada em laboratório (Gy),  $I_s$  a intensidade de saturação (em u.a.),  $\mu$  é o coeficiente de sensibilidade da amostra e  $D_{ac}$  a dose acumulada (Gy). A Figura 19 mostra o gráfico da extrapolação do tipo exponencial (Figura 19b) e do tipo linear (Figura 19c).



**Figura 19** - Determinação da dose acumulada (Dac). a) curva de emissão TL, b) curva do tipo exponencial, c) curva do tipo linear.



**Fonte:** adaptado de (AITKEN; FLEMING, 1972).

O número de armadilhas disponíveis na estrutura do quartzo é finito. Com o passar do tempo, as armadilhas vazias são ocupadas por elétrons devido ao contato da amostra com a radioatividade natural e, conseqüentemente, a curva de intensidade luminescente aumenta.

Quando o número de elétrons presos se torna grande em relação ao número de armadilhas disponíveis, a probabilidade de aprisionar um novo elétron diminui e a curva de intensidade luminescente se aproxima de um valor máximo ( $I_s$ ), que equivale à intensidade do sinal saturado. Nesse caso, a irradiação não aumenta a intensidade do sinal. Sendo assim, pode-se dizer que o sinal está saturado (SANG et al., 2018).

A precisão do valor de Dac da amostra depende da função matemática utilizada. A incerteza sobre a Dac, portanto, aumenta consideravelmente quando a medida da luminescência possui baixa reprodutibilidade. Além disso, a curva de emissão apresenta um limite inferior (supra linearidade) devido a valores de doses muito baixos e um limite superior (sub linearidade) para valores de dose muito altos. Nesse caso, os métodos

dosimétricos não são recomendados, uma vez que o crescimento do sinal luminescente está fora da linearidade (BERGER, 1986).

Para que os resultados obtidos por métodos de datação por luminescência sejam confiáveis, é fundamental que o sinal luminescente da amostra estudada tenha sido completamente reestabelecido. Na termoluminescência (TL), essa suposição é válida apenas para materiais queimados em temperatura superior a 500°C, pois estudos demonstraram que mesmo a exposição prolongada à luz branca não é capaz de esvaziar completamente as armadilhas. No entanto, para que o método de TL possa ser aplicado na datação de materiais não queimados, é necessário dividir o sinal TL em duas componentes: uma componente não branqueável ( $I_0$ ), chamada de TL residual, que se origina de armadilhas sensíveis à luz e remanescentes de processos anteriores ao enterro do sedimento; e uma componente branqueável ( $I_d$ ), resultante de armadilhas sensíveis à luz após o enterro do sedimento (WINTLE, A G; HUNTLEY, 1980).

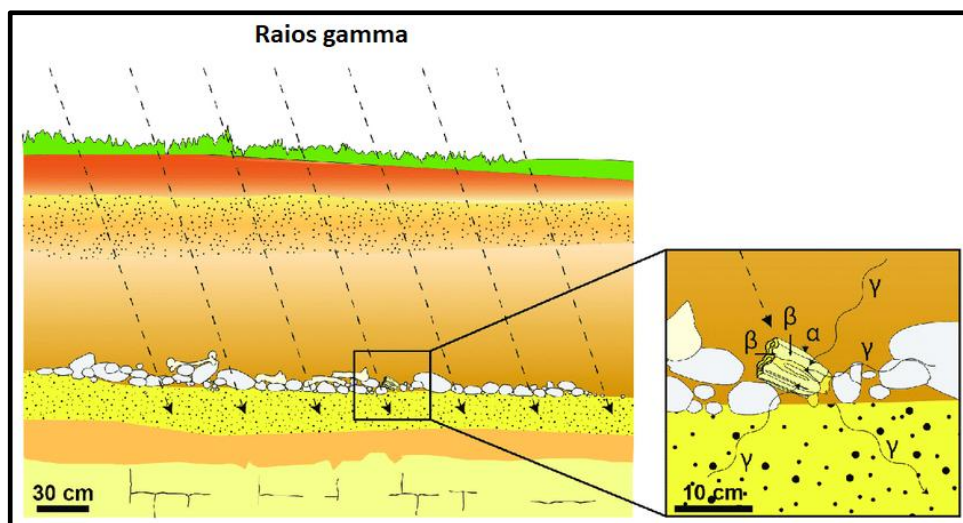
$$\text{Sinal TL} = I_0 + I_d \quad (14)$$

As dificuldades encontradas na determinação da Dac utilizando a TL, no caso de sedimentos não queimados, foram uma das motivações por trás do desenvolvimento da datação por luminescência opticamente estimulada (LOE) (HUNTLEY et al., 1985).

### 3.10 Dose Anual ( $D_{an}$ )

A dose anual é calculada considerando a soma de todas as doses das várias radiações ionizantes às quais a amostra pode ser submetida durante um período do ano. Durante o processo de enterramento, a radiação ionizante  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  emitida pelos elementos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  presentes no ambiente depositam uma fração de sua energia na amostra. O cálculo da intensidade da radiação natural dependerá da intensidade da radiação cósmica, da concentração e da forma como os elementos estão distribuídos no ambiente. Para determinar a dose anual, deve-se expressar a soma das doses das várias radiações ionizantes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , além da contribuição da radiação cósmica (MURRAY et al., 2021); RICHARD et al., 2017) (Figura 20).

**Figura 20** – Representação gráfica das componentes utilizadas para cálculo da dose anual.



**Fonte:** extraído (RICHARD et al., 2017).

A amostra pode ser submetida a doses de radiação ionizante ao longo de um período do ano. A dose anual pode ser definida pela Equação 15:

$$D_a = kd_\alpha + d_\beta + d_\gamma + d_{cosm} \quad (15)$$

onde “k” é um parâmetro chamado eficiência e está relacionado à menor produção do par elétron/buraco.

Isso ocorre devido à alta densidade de ionização dos raios  $\alpha$ , em comparação com os raios  $\beta$  ou  $\gamma$ . Este fator “k” é sempre inferior a 1. Dessa forma, a dose de raios cósmicos que pode ser absorvida pela amostra é função da latitude, altitude e profundidade em que a amostra foi encontrada (AITKEN, 1991; BERGER, 1986; IKEYA, 1993).

### 3.11 Fenômeno da luminescência e termoluminescência

Alguns minerais têm a capacidade de produzir luz após o aquecimento da amostra. Este fenômeno é conhecido na literatura como termoluminescência (TL) e tem sido estudado em minerais semicondutores ao longo dos últimos 30 anos. A termoluminescência é uma função crescente da dose de irradiação aplicada à amostra e pode ser explicada por meio de um diagrama de bandas (WINTLE, ANN G., 1997). As

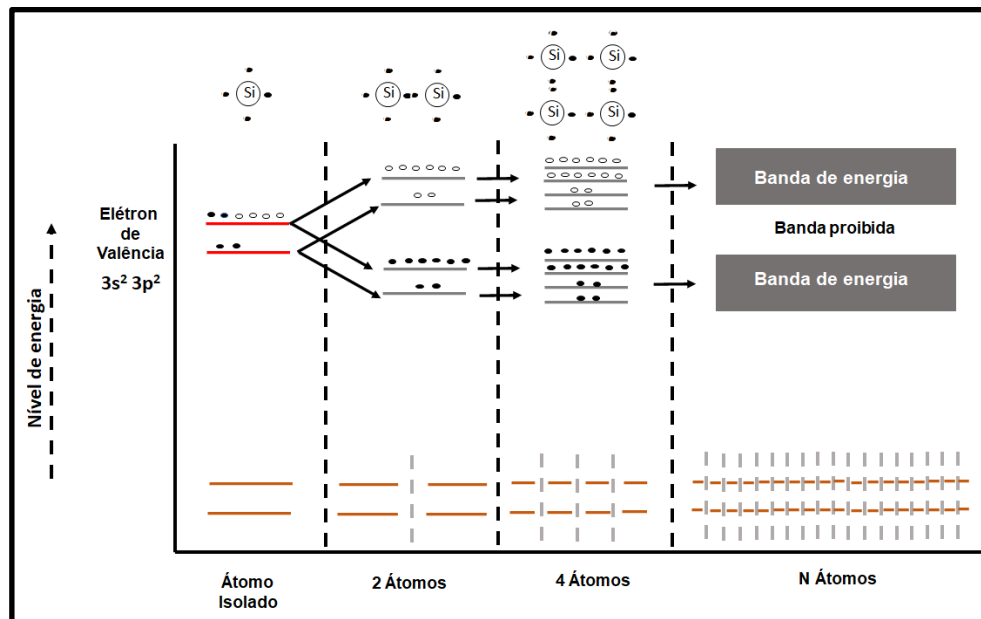
bandas de energia são definidas como representações dos possíveis níveis de energia dos elétrons existentes no sólido. O princípio de exclusão de Pauli afirma que dois ou mais elétrons não podem ter os mesmos números quânticos em uma dada molécula. Nesse caso, cada orbital atômico pode ser dividido em dois orbitais moleculares com níveis diferentes de energia (BOS, 2006).

Na Figura 21, pode-se observar que à medida que o número de átomos na estrutura aumenta, os orbitais atômicos podem ser subdivididos em um número muito maior de orbitais moleculares com valores de energia muito mais próximos (KUZEMSKY, 2017).

As bandas de energia são, portanto, descritas como níveis de energia permitidos ou proibidos para elétrons que constituem o sólido. A Figura 22 é uma representação gráfica de um diagrama de bandas de energia em sólidos. Pode-se observar três áreas de ordem crescente de energia. A primeira área é conhecida como banda de valência (BV), onde os elétrons podem estar conectados aos átomos. A segunda é conhecida pelo nome de banda proibida (BP), que é uma região onde os elétrons do cristal não podem permanecer. A terceira e última banda é conhecida como banda de condução (BC), onde os elétrons podem movimentar-se livremente (CALLAWAY, 1958; KLASSENS, 1946; SCHÖN, 1942).

A estrutura de um sólido pode conter muitos defeitos. Esses defeitos podem ser classificados como imperfeições físicas, como vacâncias ou deslocamentos atômicos, ou como imperfeições químicas, como impurezas presentes na estrutura do cristal. Esses defeitos podem contribuir para a formação de níveis de energia metaestáveis, caracterizados por uma energia de ativação  $E$ . A diferença de energia entre a banda de condução e o nível de energia metaestável é conhecida por  $\Delta E$  (GARLICK; GIBSON, 1948).

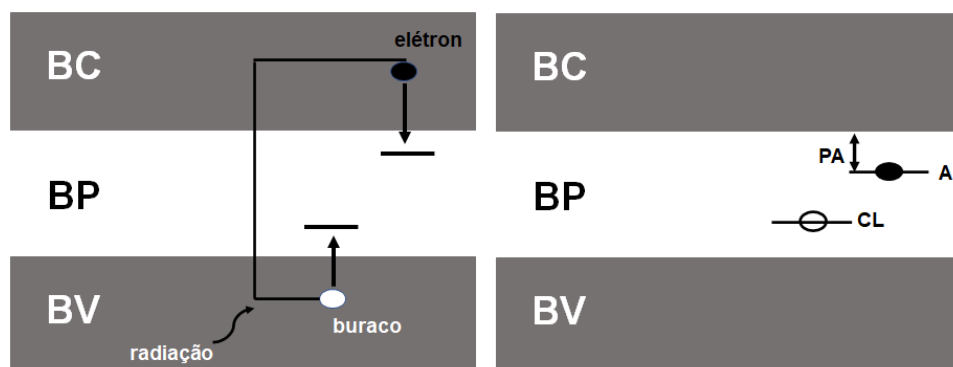
**Figura 21** - Diagrama simplificado da representação dos níveis de energia dos elétrons de valência no cristal.



**Fonte:** modificado de (CALLAWAY, 1958; SCHÖN, 1942).

A Figura 22 mostra que quando um cristal é exposto à radiação ionizante, formam-se portadores de carga livres, chamados de pares elétron/buraco. Após estimulação térmica ou óptica, esses elétrons podem ser aprisionados em posições metaestáveis. Quando essa recombinação ocorre no centro de luminescência (CL), a energia dos elétrons é liberada na forma de um fóton, fenômeno chamado de luminescência. Em alguns casos, a energia do elétron pode ser dissipada como calor (RANDALL; WILKINS, 1945).

**Figura 22** - Diagrama de bandas: a) criação de cargas livres b) armadilhamento (A: armadilha, CL: centro luminescente, PA: profundidade da armadilha).



**Fonte:** adaptado de (RANDALL; WILKINS, 1945)

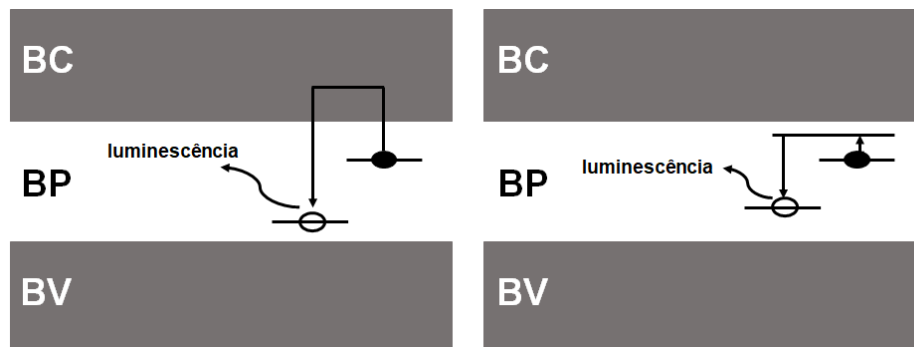
Existe uma grande quantidade de recombinações que podem envolver a passagem do elétron através da banda de condução (Figura 23a), no modelo *Schön-Klasens*, ou de um nível metaestável (NI) localizado na banda proibida (Figura 23b), no modelo *Bräunlich-Scharmman* (BRÄUNLICH; SCHARMANN, 1964; KLASSENS, 1946; SCHÖN, 1942).

A Figura 24 mostra o aumento da temperatura a uma taxa constante e picos parcialmente sobrepostos para diferentes tipos de armadilhas. Quanto maior a temperatura do pico, mais profunda é a armadilha e maior será a energia de ativação (NIKIFOROV et al., 2017).

A área do pico na Figura 24 representa uma função crescente do número de armadilhas capturadas antes da excitação térmica, sendo, portanto, uma função da dose de radiação recebida. O comprimento de onda da luz TL emitida é característico do centro de recombinação (BOS, 2006).

**Figura 23** - Representação do processo de recombinação par elétron/buraco proposto por:

(a) *Schön-Klasens* e (b) *Bräunlich-Scharmman*.



**Fonte:** adaptado de (BRÄUNLICH; SCHARMANN, 1964; KLASSENS, 1946; SCHÖN, 1942).

Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos para tentar explicar a dinâmica do fenômeno luminescente. A concentração de elétrons presos pode ser denotada por  $n(t)$ , e a concentração de centros de recombinação por  $m(t)$ . Pode-se ter:

$$n(t) = m(t) \quad (16)$$

sendo assim, é possível respeitar a neutralidade de cargas do cristal.

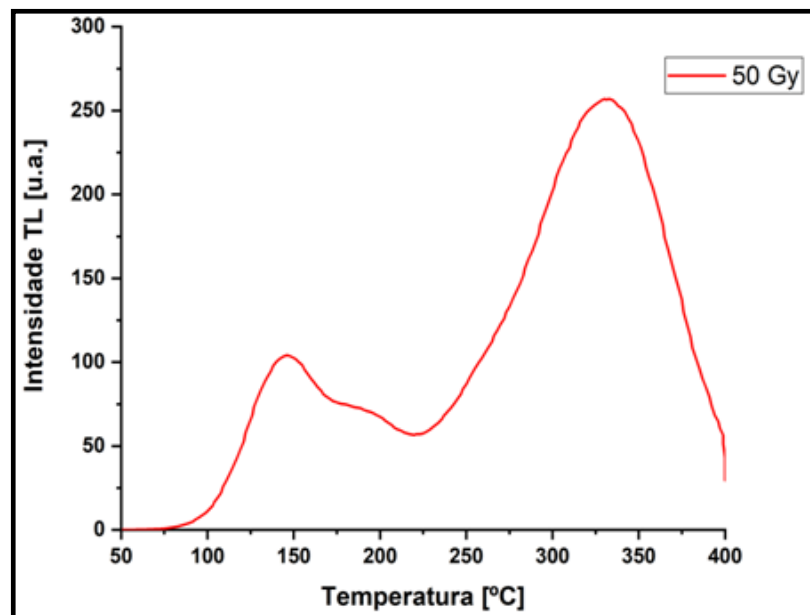
A intensidade  $I_{TL}(t)$  emitida no processo de aquecimento é proporcional à taxa de recombinação. Assumindo que todas as recombinações são radioativas, a  $I_{TL}(t)$  pode ser descrita por uma função matemática específica. (HOROWITZ et al., 2017):

$$I_{TL}(t) = -dm/dt = -dn/dt \quad (17)$$

Note-se também que a probabilidade  $\lambda$  (desarmadilhamento de um elétron preso num nível de energia mensurável) obedece às estatísticas de *Maxwell-Boltzmann*.

$$\lambda = s \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (18)$$

**Figura 24** – Representação gráfica do crescimento do sinal TL da amostra.



**Fonte:** autor da tese.

onde:

k: constante de *Boltzmann*;

s: quantidade de armadilha de elétron;

E: energia de ativação térmica da armadilha de elétron;

T: temperatura de aquecimento do cristal.

O tempo de vida médio  $\tau$  de um elétron aprisionado em uma armadilha é dado por:

$$T = S^{-1} \cdot e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} = \lambda^{-1} \quad (19)$$

desta forma, é possível obter uma expressão analítica da intensidade TL em função da temperatura (T).

### 3.11.1 Cinética de primeira ordem

Para o modelo de *Randall e Wilkins*, assume-se que a probabilidade de recombinação durante o aquecimento é praticamente zero. A intensidade do sinal  $I_{TL}(t)$  é, portanto, igual à probabilidade  $\lambda$  de elétrons libertados multiplicada pelo número de elétrons aprisionados (RANDALL; WILKINS, 1945):

$$I_{TL}(t) = -dn/dt = n \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad (20)$$

Considerando um aumento constante da temperatura  $\beta$  a partir da temperatura inicial  $T_0$  e integrando  $t=0$ . A intensidade  $I_{TL}(T)$  pode ser escrita por:

$$I_{TL}(T) = n_0 \cdot s \cdot e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} \cdot e^{\left\{-\left(s/\beta\right) \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} dt\right\}} \quad (21)$$

Considerando a equação  $dI_{TL}/dT = 0$  pode ser obter à seguinte relação:

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{\beta} \cdot e^{-\left(\frac{E}{kT_m}\right)} \quad (22)$$

onde  $T_m$  é a temperatura da emissão máxima do pico TL.

Esta relação pode mostrar que,  $T_m$  depende da taxa de aquecimento  $\beta$  e independe da dose de irradiação.



### 3.11.2 Cinética de segunda ordem

Considerando o modelo de *Garlick e Gibson*, a probabilidade de elétrons aprisionados não pode ser desconsiderada. Sendo  $N$  a densidade total de armadilhas e assumindo que a taxa de preenchimento da armadilha é baixa ( $N \gg n$ ), as Equações (19 e 20) tornam-se, respectivamente (GARLICK; GIBSON, 1948).

$$I_{TL}(t) = -dn/dt = s \cdot e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \cdot n^2 \cdot (\sigma_n / \sigma_{mn} N) \quad (23)$$

e portanto,

$$I_{TL}(T) = n_o^2 \cdot s' \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \cdot \left\{ 1 + (n_o s' / \beta) \int_{T_o}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT' \right\}^{-2} \quad (24)$$

onde  $\sigma_n$  é a área efetiva da armadilha,  $\sigma_{mn}$  é a área efetiva da recombinação.

Nas Equações 23 e 24, pode-se observar que a forma do pico TL varia com a dose e a temperatura máxima de radiação diminui significativamente à medida que a dose de irradiação recebida aumenta. Embora o modelo com uma armadilha e um centro de recombinação seja suficiente para compreender os principais aspectos da produção do sinal TL, esse modelo matemático não é realista. A cinética de esvaziamento da armadilha é muito mais complexa. Alguns picos TL, por exemplo, previstos pela cinética de segunda ordem, raramente são observados. Modelos mais complexos foram elaborados para considerar a existência de armadilhas mais profundas que não podem ser esvaziadas durante a leitura do sinal TL. Nesse caso, um elétron liberado de sua armadilha durante o aquecimento pode então recombinar-se com um centro de recombinação, ou ficar preso em alguma armadilha mais profunda (FAÏN et al., 1994, 1999).

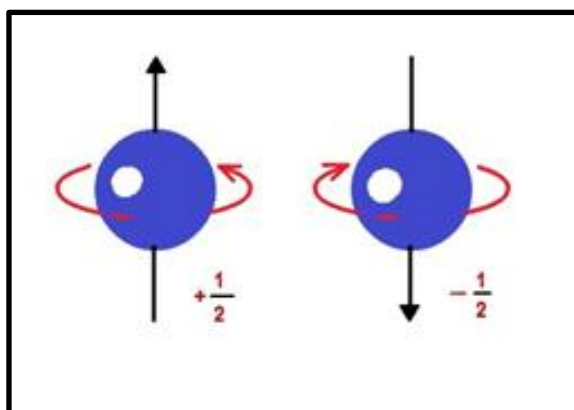
### 3.12 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

O elétron pode ser representado por uma esfera carregada negativamente que gira em torno de seu próprio eixo (Figura 25). O fenômeno conhecido como "*spin*" está relacionado à geração do momento magnético " $\mu$ ", cuja direção depende dessa rotação. O

movimento dos elétrons ao redor do núcleo de um átomo carregado causa um momento magnético orbital. Na maioria dos casos, o momento magnético orbital é nulo, e o momento total do elétron é limitado ao momento de *spin* (AITKEN, 1991; IKEYA, 1993).

Um átomo, íon ou molécula de uma substância pode apresentar um número par de elétrons, e todos eles estão pareados com "*spins*" opostos, resultando em um momento magnético total nulo. No entanto, quando uma amostra dessa substância é exposta a um campo magnético externo, apenas um momento magnético induzido pode ser observado. Essa substância é classificada como diamagnética.

**Figura 25** - Representação do número quântico de *spin*.



**Fonte:** adaptado de (GRÜN, 1989; IKEYA, 1993).

Por outro lado, um átomo, íon ou molécula, com número par ou ímpar de elétrons possui um momento magnético global diferente de zero. Nesse caso, a substância é considerada paramagnética. Algumas espécies de substâncias paramagnéticas podem ser radicais livres, íons, metais ou centros de armadilhas produzidos pela radiação (CROOK et al., 2002).

Quando um elétron é submetido à influência de um campo magnético externo ( $H$ ), seu momento magnético tem apenas duas direções possíveis: paralela ou antiparalela ao campo (Figura 26). A aplicação de um campo magnético externo divide as energias dos elétrons em dois grupos (Figura 27); essa separação é conhecida como "efeito Zeeman" e é diretamente proporcional ao valor da intensidade do campo magnético aplicado (GRÜN, 1989; JONAS, 1997):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g\beta H \quad (25)$$

onde E1 e E2 são os estados de energia mais baixos e mais alto respectivamente, g é o fator giromagnético e  $\beta$  é o magnéton de *Bohr* ( $\beta = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ ).

A distribuição das espécies paramagnéticas entre os dois níveis de energia e a temperatura T (em K) é dada pela lei de distribuição de *Boltzmann*:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{(\Delta E/kT)} \quad (26)$$

onde N1 e N2 são as populações dos elétrons de estados de menor e maior energia respectivamente e k é a constante de *Boltzmann* ( $k = 1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

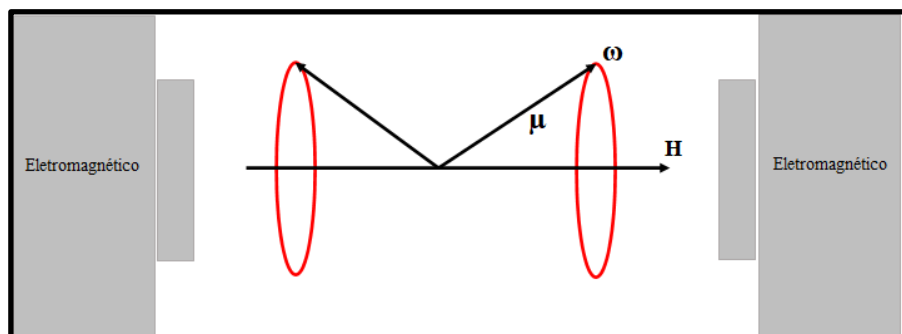
Quando uma energia de micro-ondas com frequência ( $\nu$ ) perpendicular ao campo (H) for aplicada à amostra, tem-se:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (27)$$

onde h é a constante de *Planck* ( $h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ).

A Figura 26 também exhibe que o momento magnético " $\mu$ " de um elétron desemparelhado colocado em um campo magnético externo (H) pode apresentar-se paralelo ou antiparalelo ao campo com precisão de " $\omega$ ".

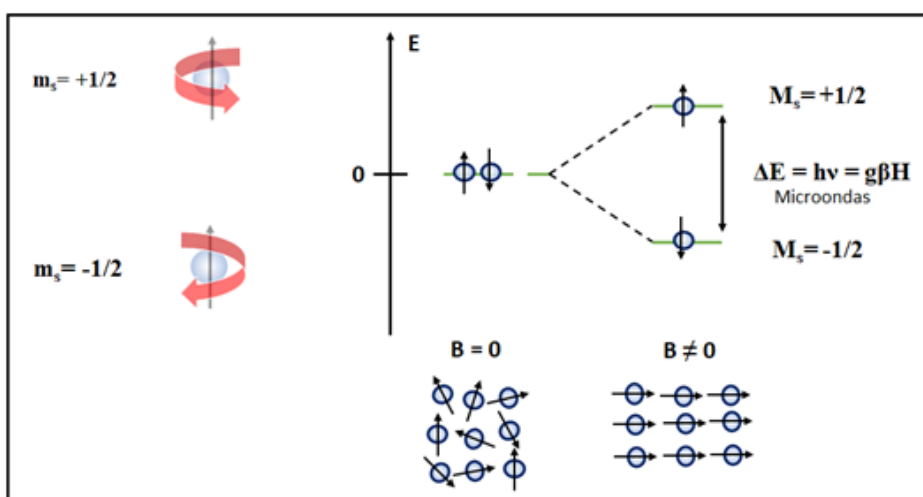
**Figura 26** - Possíveis orientações do momento magnético de um elétron sob a influência de um campo magnético externo (H).



Fonte: adaptado de (GRÜN, 1989).

Sob a influência de um campo magnético e de micro-ondas, é possível provocar transições entre os níveis *Zeeman*, ou seja, modificar a direção do "*spin*" do elétron. Essa condição é chamada ressonância (Figura 27). A probabilidade de que a alteração de "*spin*" do elétron seja causada durante a absorção ou durante a emissão espontânea pode ser a mesma. No entanto, a população de elétrons do nível de energia mais baixo é ligeiramente maior do que a do nível de energia mais alto, levando à absorção. A diminuição da energia de micro-ondas devido a essa absorção por espécies paramagnéticas é facilmente detectável e pode ser considerada a base da espectroscopia de EPR (BRUDVIG, 1995).

**Figura 27** - Efeito *Zeeman* e condição de ressonância.



**Fonte:** adaptada de (BRUDVIG, 1995; GRÜN, 1989; IKEYA, 1993).

Em teoria, sob condições constantes de ressonância, o número de ocupações nos dois níveis de energia deve se igualar rapidamente e a absorção cessar. Entretanto, na prática, a absorção é contínua devido aos mecanismos de relaxamento de "*spin*", que fazem com que os elétrons excitados por micro-ondas retornem ao seu estado inicial, restaurando as ocupações das espécies paramagnéticas, como define a lei de *Boltzmann* (GRÜN, 1989; JONAS, 1997).

Existe uma distinção entre o relaxamento "*spin-rede*", que restaura o equilíbrio térmico transferindo energia para a rede cristalina, e o relaxamento "*spin-spin*", em que os elétrons excitados doam energia para o movimento do "*spin*" dos elétrons vizinhos. Ao escolher as condições dos parâmetros para medir o espectro EPR, o relaxamento spin-spin

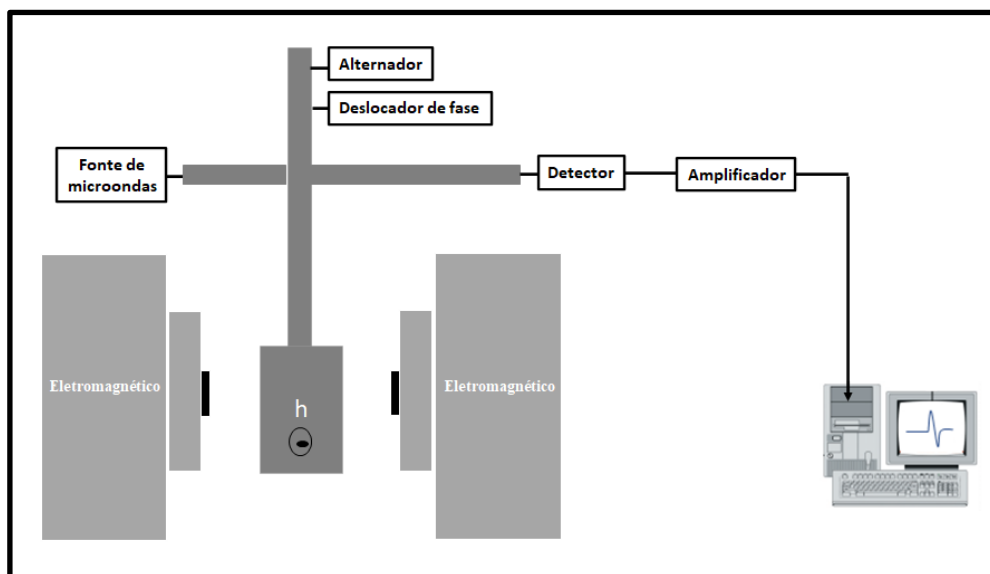
assume maior relevância. Aumentando a potência de micro-ondas ( $P$ ), verifica-se que a variação de energia ( $\Delta E$ ) absorvida pela substância paramagnética é diretamente proporcional a ( $P$ ). O tempo de relaxação é relativamente curto para restabelecer o equilíbrio térmico (IKEYA; MOTOJI, 1993).

Por outro lado, acima de um determinado nível de potência de micro-ondas, denominado potência de saturação ( $P_{sat}$ ), que corresponde à energia máxima transferida para a rede cristalina, os tempos de relaxação devem ser longos para restituir as ocupações das espécies paramagnéticas, conforme estabelece a lei de *Boltzmann*. Consequentemente, a energia absorvida pela amostra não é totalmente transferida para a rede cristalina, e o número de ocupações nos dois níveis de energia se iguala, reduzindo gradualmente a quantidade de energia absorvida até desaparecer. Esse fenômeno é conhecido como saturação por micro-ondas (GRÜN, 1989; SLOTA; BOGANI, 2020).

### 3.12.1 Espectrômetro de EPR

Conforme demonstrado pela sintonia de ressonância (Figura 27), é possível registrar o espectro de EPR de uma substância paramagnética variando a frequência de micro-ondas ( $\nu$ ) e mantendo a intensidade do campo magnético externo ( $H$ ) constante, ou mantendo a frequência ( $\nu$ ) constante e variando o campo magnético ( $H$ ). Por razões técnicas, a variação da frequência de micro-ondas pode ser desafiadora, e a segunda opção é mais amplamente utilizada para obter o espectro da substância (WEIL; BOLTON, 2006).

O espectrômetro de EPR é constituído por três componentes principais (Figura 28): a primeira consiste em um gerador de micro-ondas que emite radiação em uma frequência constante; a segunda é composta por dois ou mais eletroímãs que produzem um campo magnético uniforme, cuja intensidade varia de acordo com a faixa de frequência utilizada (Tabela 1). A terceira parte do aparelho é o detector (JONAS, 1997).

**Figura 28** - Descrição física de um espectrômetro de EPR.

**Fonte:** adaptada de (IKEYA, 1993; JONAS, 1997).

A câmara de ressonância pode ser vista no eletroímã. É nesta câmara que a amostra é colocada para realizar a medida de EPR.

**Tabela 1** - Bandas de frequência de EPR e valores dos correspondentes campos magnéticos com  $g = 2.0$ .

Banda	Comprimento de onda [cm]	Frequência [GHz]	Campo Magnético [Gauss]
Q	0.8	35	12800
K	1.5	23	8000
S	2-4	9.3	1070
X	10.0	3	3400

**Fonte:** adaptada de (SCHAUER et al., 2006).

É importante trabalhar com condições experimentais similares, como mesmo peso, mesmo tamanho de partícula, mesmos parâmetros de medição e tubos de igual diâmetro e espessura. Durante o processo de aquisição do espectro de EPR, a energia de micro-ondas que atravessa a cavidade é absorvida pela amostra. Isso leva à modificação da corrente elétrica que flui através do interior de um cristal utilizado como detector. Para amplificar o sinal que chega ao detector e reduzir possíveis ruídos, aplica-se um pequeno campo magnético oscilante sobre o campo externo ( $H$ ). Geralmente, esse campo possui baixa frequência (igual ou inferior a 100 kHz), o que provoca a modulação do sinal de

absorção de micro-ondas. A amplitude do campo de modulação não deve exceder a largura da linha de absorção. É esse sinal modulado que é efetivamente registrado. A primeira derivada desse sinal modulado é o espectro de EPR da substância paramagnética (Figura 29) (ANDERS et al., 2009).

### 3.12.2 Espectro de EPR

O espectro de EPR (Figura 29) de uma substância paramagnética é influenciado por diversas interações que o elétron desemparelhado sofre. Essas interações, como a posição, intensidade, número e forma das linhas, fornecem pistas importantes sobre a natureza do centro paramagnético presente na substância sob estudo.

Conforme pode ser visto pela condição de ressonância, a posição da linha espectral de EPR é determinada pelo valor do fator-g. O elétron livre possui um fator de 2.0023. Muitos centros de armadilha gerados por irradiação apresentam valores para o fator-g muito próximos a 2.0023. No entanto, é importante notar que o valor do fator-g dos centros de armadilha irradiados depende do momento orbital criado pelo movimento do elétron em torno do núcleo iônico e da interação deste momento orbital com o momento de "spin" magnético. Essa interação é conhecida como a interação "spin-órbita" (AITKEN, 1991; IKEYA, MOTOJI, 1993).

O método mais empregado para determinar o fator-g é medir com alta precisão a linha de sinal da amostra e a linha de sinal de um padrão nas mesmas condições experimentais.

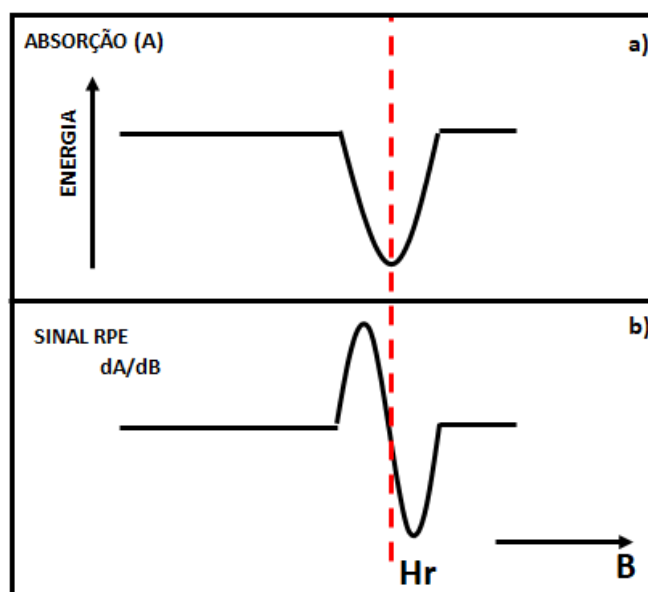
O valor experimental do fator-g da espécie paramagnética pode ser calculado utilizando a Equação 28:

$$\Delta g_{\text{DPPH}} = (g_{\text{experimental}} - g_{\text{teórico}}) \quad (28)$$

portanto,

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} - \Delta g_{\text{DPPH}} \quad (29)$$

**Figura 29** - Princípio do espectro de EPR: a) Modulação do sinal de absorção, b) Primeira derivada do sinal de absorção.



**Fonte:** extraído de (GRÜN, 1989).

O padrão utilizado é o 2-2-difenil 1-picrilhidrazil, mais comumente conhecido por DPPH, com um fator-g de  $2.0036 \pm 0.0002$  (KRZYTEK et al., 1997).

De acordo com a teoria de EPR, quando ocorre a absorção de micro-ondas em uma frequência conhecida, as linhas do espectro de EPR da amostra devem ser infinitamente finas. Entretanto, na prática, isso nem sempre é observado, e a forma e largura das linhas dependem principalmente das interações entre o "spin" e o seu ambiente específico (IKEYA, MOTOJI, 1993).

Em um sistema de "spin" homogêneo em equilíbrio térmico, cada "spin" interage com seu "spin" vizinho e, na ressonância, há apenas um pequeno deslocamento de fase entre eles, resultando em uma linha semelhante à de *Lorentz*. No entanto, no caso de um sistema de spin não homogêneo, pequenos campos locais são sobrepostos ao campo magnético externo (H), de modo que cada "spin" está submetido a um campo externo ligeiramente diferente do seu vizinho e a ressonância já não é simultânea. O resultado é uma linha em forma *Gaussiana* (MOTOJI, 1993). Assim, a forma e, especialmente, a largura das linhas são altamente dependentes das condições de medição, e em particular, da largura da janela de modulação e da potência de micro-ondas utilizada.



## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)

No presente trabalho, a amostra de sedimento foi moída com almofariz e pistilo de ágata e passada em peneiras de PVC com granulometria inferior a 100  $\mu\text{m}$ . O pó resultante foi recolhido e armazenado em potes de polietileno devidamente codificados. Posteriormente, aproximadamente 200 mg da amostra, material de referência NIST-SRM 1633b "*Constituent Elements in Coal Fly Ash*", utilizado como padrão, e o candidato a Material de Referência (RM) da *Wageningen University, Environmental Sciences, Netherlands*, utilizado como controle de qualidade analítico, foram secos por 24h a 100,4°C em estufa, selados em invólucros de polietileno, envoltos em papel alumínio e codificados. A representação do preparo da amostra para a Análise de Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) pode ser observada nas Figuras 30 e 31.

**Figura 30** – Representação gráfica do preparo de amostra para análise por AANI. a1) amostra de sedimento, a2) peneira, a3) almofariz e pistilo de ágata e a4) amostra armazenada em potes de polietileno.

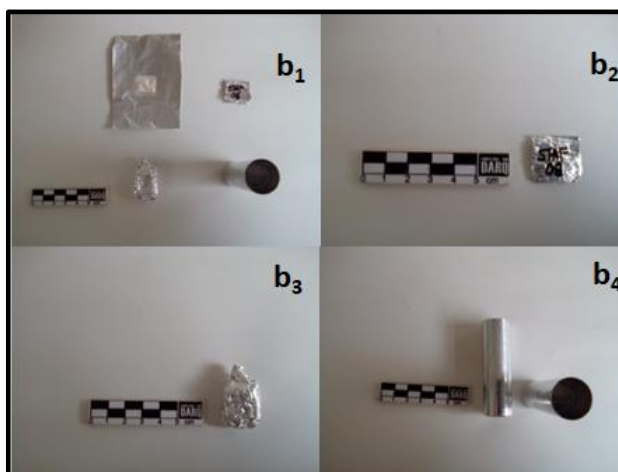


**Fonte:** autor da tese.

Um conjunto de oito amostras e dois materiais de referência foi disposto no interior de um cilindro de alumínio, que foi selado e, posteriormente, submetido a um fluxo

de nêutrons térmicos da ordem de  $1,32 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  por um ciclo de oito horas no reator IEA-R1 do IPEN – CNEN/SP.

**Figura 31** – Representação das etapas do preparo de amostra para análise por AANI. b1) amostra selada em invólucro polietileno, b2) amostra e invólucro envolto no papel alumínio, b3) pacote com amostra e padrão e b4) coelho de alumínio.

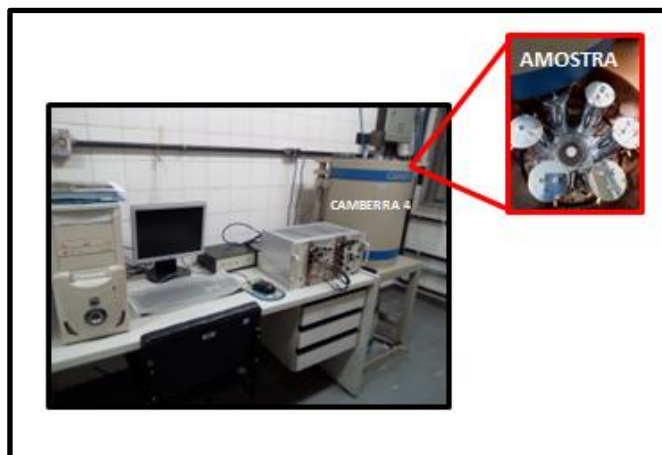


**Fonte:** autor da tese.

A atividade da amostra foi medida em um detector de germânio hiper puro HPGe da *CANBERRA*, modelo GX 2519, com resolução de 1,9 keV para o pico de 1330,5 keV do  $^{60}\text{Co}$ , e acoplado a um analisador multicanal S-100 MCA da *CANBERRA*, contendo 8192 canais (Figura 32). Os espectros de raios- $\gamma$  emitidos pelos radionuclídeos foram obtidos e analisados por meio do programa *GENIE-2000* versão 3.1a de 2007, também desenvolvido pela *CANBERRA*.

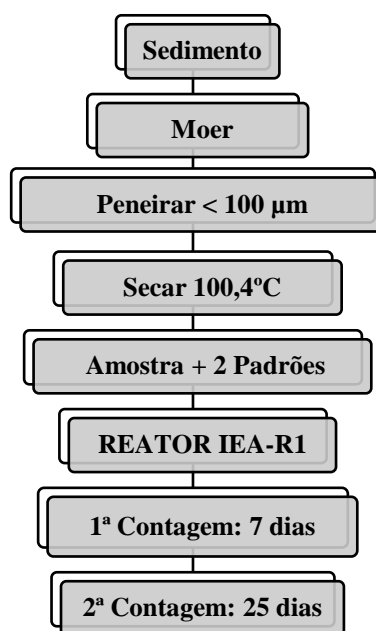
As medidas foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa, após 7 dias de decaimento, foram determinadas as concentrações dos elementos urânio (U) e potássio (K). Já na segunda etapa, após 30 dias de decaimento, foram determinadas as concentrações do elemento tório (Th) (MUNITA, 2005). A Figura 33 representa o fluxograma do processo de análise por AANI.

**Figura 32** - Detector de germânio hiper puro (HPGe/CABERRA 4).



**Fonte:** autor da tese.

**Figura 33** - Fluxograma do preparo de amostra para AANI.



**Fonte:** autor da tese.

## 4.2 Espectroscopia de raios gama

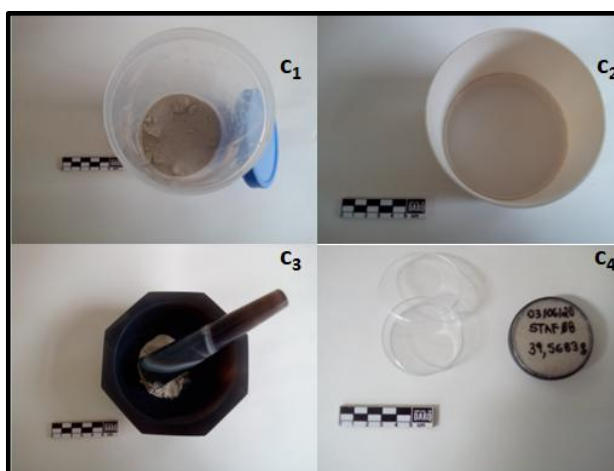
A amostra de sedimento moída e homogeneizada foi pesada, condicionada, selada em um pote de polietileno com volume de 42 cm<sup>3</sup>, devidamente tampado e codificado. Em seguida, essa amostra foi armazenada por 30 dias para alcançar o equilíbrio secular. A figura 34 apresenta a seqüência do preparo da amostra para a medida de raio- $\gamma$  natural.

A atividade gama natural é calculada a partir das atividades específicas dos radionuclídeos naturais  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ . No caso do nuclídeo radioativo natural  $^{40}\text{K}$ , a concentração da atividade gama é estimada a partir de sua transição gama única de 1460,81 keV. As concentrações da atividade gama natural de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  serão obtidas assumindo o equilíbrio radioativo das séries radioativas do Urânio e Tório, respectivamente. É importante notar que o Rádío e seus produtos de decaimento são responsáveis por 98,5% dos efeitos radiológicos da série radioativa do Urânio. Por isso, os dados de atividade do  $^{238}\text{U}$  podem ser substituídos pelos dados de atividade do  $^{226}\text{Ra}$ , levando em consideração as transições gama de 295 keV e 352 keV do  $^{214}\text{Pb}$ , e 609 keV e 1120 keV do  $^{214}\text{Bi}$  para o  $^{226}\text{Ra}$ . Já para o  $^{232}\text{Th}$ , foram consideradas as transições gama de 238 keV e 300 keV do  $^{212}\text{Pb}$ , e 911 keV e 969 keV do  $^{228}\text{Ac}$ . Desta forma, a atividade gama natural pode ser determinada por meio desses cálculos e análises das transições gama mencionadas (COLLIER et al., 2001; EŠTOKOVÁ; PALAŠČÁKOVÁ, 2013).

Os fatores de conversão utilizados para converter  $\text{Bq kg}^{-1}$  em concentração em massa foram:  $^{238}\text{U}$ ; 1 ppm = 12,35  $\text{Bq kg}^{-1}$ , para  $^{232}\text{Th}$ ; 1 ppm = 4,06  $\text{Bq kg}^{-1}$  e 1% de  $^{40}\text{K}$  = 313  $\text{Bq kg}^{-1}$  (IAEA, 1989; SPALDING; SACKETT, 1972).

A concentração de atividade para os radionuclídeos em cada amostra estudada foi determinada utilizando o sistema de espectrômetro de raios- $\gamma$  com detector de HPGe e circuito eletrônico *DSPLynx*. A resolução de energia (FWHM) é de 1,80 keV, e a eficiência relativa é de 40% a 1,332 MeV do  $^{60}\text{Co}$  (Figura 35).

**Figura 34** - Preparo de amostra para espectroscopia de raios gama.



**Fonte:** autor da tese.

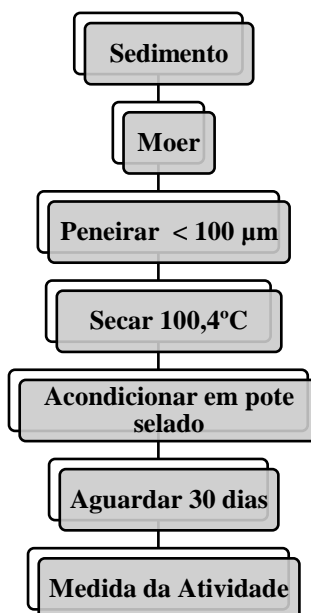
A análise dos resultados foi conduzida pelo software *GENIE-2000*. Em todas as medições, o tempo morto foi inferior a 10%, e o software *GENIE-2000* realizou as correções automaticamente. Na Figura 36, é possível observar o fluxograma do processo de análise por espectroscopia de raios- $\gamma$ .

**Figura 35** - Detector de germânio hiper puro (HPGe/*CAMBERRA 9*).



**Fonte:** autor da tese.

**Figura 36** - Fluxograma do preparo de amostra para espectroscopia de raios- $\gamma$ .



**Fonte:** autor da tese.

### 4.3 Fonte de radiação de ionização artificial

O Centro de Tecnologia de Radiações (CETR), localizado no IPEN/CNEN-SP, possui um irradiador *GAMACELL 220* da “*Atomic Energy of Canada Limited*”, com fonte gama de  $^{60}\text{Co}$  e uma taxa para julho de 2022 de  $396.59 \text{ Gy.h}^{-1}$  (Figura 37). As irradiações são realizadas em papelotes de alumínio com 2 mm de espessura, protegidos da luz branca e capazes de conter cerca de 200 mg de grãos de quartzo extraídos da amostra de sedimento.

**Figura 37** - Representação gráfica do irradiador *GAMMACELL 220* da *Atomic Energy of Canada Limited* localizado no CETR IPEN/CNEN-SP.



**Fonte:** autor da tese.

## 4.4 Preparo para extração dos grãos de quartzo

### 4.4.1 Coleta da amostra de sedimento

A fim de preservar os sinais luminescentes originais da amostra, foram tomadas precauções durante a coleta e o processamento no laboratório. Os sedimentos foram coletados em tubos de PVC de cor (Figura 38) e a superfície lateral, exposta à luz, foi removida antes da extração dos grãos. Todas as etapas necessárias para a preparação

das amostras no laboratório foram executadas sob condições de iluminação controlada e luz vermelha.

**Figura 38** - Representação do tubo de PVC utilizado na coleta da amostra de sedimento.



**Fonte:** autor da tese.

#### 4.4.2 Tratamento químico utilizado na datação ( $H_2O_2$ , HF e HCl)

A fração granulométrica selecionada possui sua própria dose natural, a qual depende da quantidade de quartzo presente. Em todas as amostras estudadas neste trabalho, o sedimento foi seco à temperatura ambiente e protegido da luz branca. Com o objetivo de separar os grãos quartzo de outros minerais ou compostos que poderiam gerar um sinal espúrio, a amostra de sedimento passou por um tratamento químico, otimizado de acordo com a composição mineral do sedimento. Esse processo inclui as seguintes etapas:

- Ataque com ( $H_2O_2$ );
- Ataque com ácido fluorídrico diluído (HF)
- Ataque com ácido clorídrico diluído (HCl).

O tratamento químico utilizado para separar os grãos de quartzo de outros minerais ou compostos susceptíveis de gerar um sinal espúrio compreendeu as seguintes etapas:

**Primeira etapa:** Adição de  $H_2O_2$  20% v/v. A amostra foi deixada em contato com o  $H_2O_2$  por 45min. Em seguida, a amostra foi lavada com água Milli-Q;

**Segunda etapa:** Adição de HF 10% v/v. A amostra foi deixada em contato com o HF por 20min. Após essa etapa, foram realizadas sucessivas lavagens com água Milli-Q;

**Terceira etapa:** Ataque com HCl 15% v/v. A amostra foi deixada em contato com o HCl por 45min. Novamente, foram realizadas sucessivas lavagens com água Milli-Q.

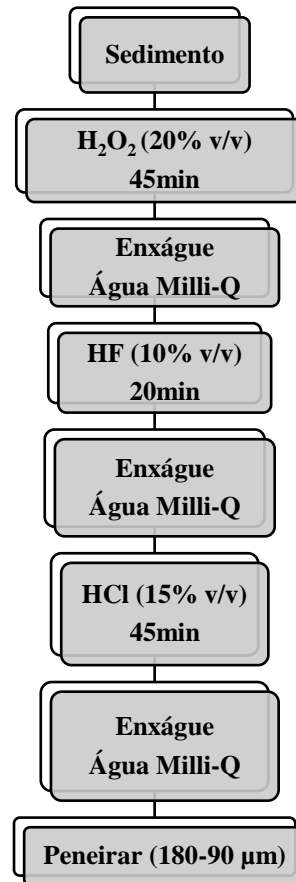
Após essas etapas, a amostra foi seca à temperatura ambiente e peneirada para isolar a fração granulométrica de interesse, com tamanho entre 180-90  $\mu\text{m}$ . Todas as operações do processo foram realizadas em uma sala escura e com iluminação ambiente na cor vermelha (Figura 39), visando evitar a exposição da amostra a luz branca que poderia interferir nos resultados dos sinais luminescentes originais.

**Figura 39** - Representação do tratamento químico utilizados na datação.



**Fonte:** autor da tese.



**Figura 40** - Fluxograma do tratamento químico (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF e HCl)

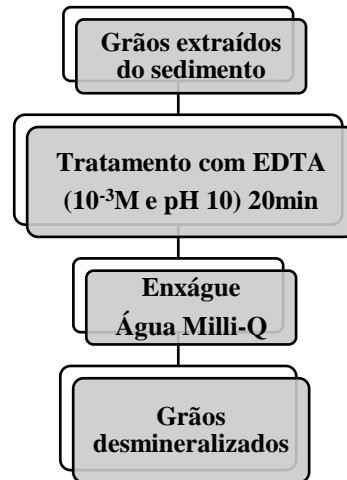
Fonte: autor da tese.

#### 4.5 Desmineralização dos grãos de quartzo (ataque com EDTA).

Para a análise por EDS/MEV, os grãos extraídos do sedimento arenoso foram submetidos a um tratamento com solução de EDTA. A concentração de 10<sup>-3</sup> M e pH controlado em 10 com NH<sub>4</sub>OH. Os grãos foram mantidos em contato com a solução de EDTA por 20min, enquanto foram submetidos a banho ultrassônico à temperatura ambiente. Em seguida, os grãos foram submetidos a sucessivas lavagens com água Milli-Q.

O objetivo desse processo é a desmineralização (extração dos elementos químicos) presentes nos grãos de quartzo, em camada com aproximadamente 10 nm de profundidade.

**Figura 41** - Fluxograma do processo de desmineralização (ataque com EDTA).



**Fonte:** autor da tese.

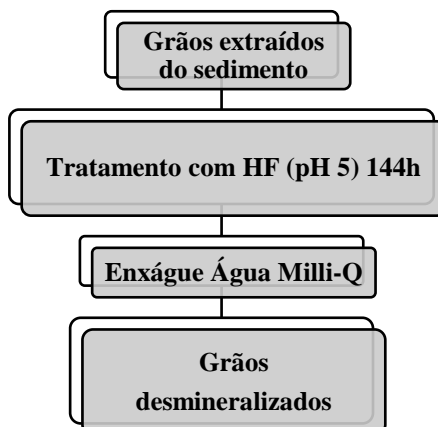
#### **4.6 Desmineralização dos grãos de quartzo (ataque com HF).**

Os grãos extraídos do sedimento arenoso foram submetidos a um tratamento com solução de HF. Nesse processo, os grãos foram colocados em contato com uma solução de HF com concentração de 10% v/v e pH controlado em 5 com NH<sub>4</sub>OH. O tempo de contato entre os grãos de quartzo e a solução de HF foi prolongado, com duração de 144h.

Após esse período de contato, os grãos de quartzo foram submetidos a sucessivas lavagens com água Milli-Q. Essa etapa de lavagem é importante para remover qualquer resíduo da solução de HF e garantir a pureza da amostra final.

O objetivo desse tratamento com solução de HF por 144h é a desmineralização ou extração dos elementos químicos presentes na superfície dos grãos de quartzo.

**Figura 42** - Fluxograma do processo de desmineralização (ataque com HF).



**Fonte:** autor da tese.

#### 4.7 Termoluminescência (TL)

Nesta parte do trabalho, são apresentados os parâmetros utilizados para a medição e processamento do sinal TL (Termoluminescência). Para isso, grãos de quartzo extraídos do sedimento foram submetidos a um procedimento químico envolvendo o uso de  $H_2O_2$ , HF e HCl para limpeza e preparação das amostras. Quatro amostras de grãos de quartzo foram utilizadas: três amostras coletadas da área de Samaritá (STAF04, STAF07 e STAF08) e uma amostra (CCM01) coletada na área Chácara Chão Mineiro, e todas elas foram destinadas à datação por TL.

Antes de realizar a leitura do sinal TL das amostras de quartzo, todas as alíquotas utilizadas para determinar a intensidade do sinal TL foram submetidas ao processo de pré-aquecimento (pré-hit). Nesse processo, as amostras de grãos de quartzo são submetidas a um tratamento térmico a  $220^\circ\text{C}$  por 10s. Isso é feito para remover quaisquer sinais residuais que possam estar presentes nas amostras antes da leitura do sinal TL.

As medições do sinal TL foram registradas até  $400^\circ\text{C}$ , utilizando uma taxa constante de aumento de temperatura igual a  $4^\circ\text{C/s}$ . Essas medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio para evitar sinais espúrios induzidos pela presença de oxigênio.

O sinal de intensidade TL dos grãos de quartzo das amostras foi caracterizado no leitor TL *Harshaw* modelo 5500 (Figura 43), que é o equipamento utilizado para

realizar as medições de TL e obter os dados relevantes para a datação e análise das amostras.

**Figura 43** - Representação do Leitor TL *Harshaw* modelo 5500.



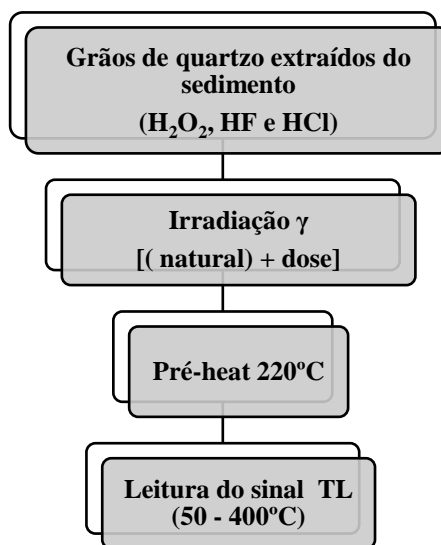
**Fonte:** autor da tese.

Para determinar o sinal TL (Termoluminescência) das amostras de grãos de quartzo, foi utilizado o método de múltiplas alíquotas e dose aditiva (MAAD). O procedimento seguido foi o seguinte:

1. Os grãos de quartzo extraídos do sedimento foram divididos em 8 alíquotas;
2. Cada alíquota foi submetida a irradiação com uma dose artificial crescente, exceto por uma delas, que será utilizada como medida de TL natural (sem irradiação);
3. Para cada dose de irradiação, a luminescência de no mínimo 14 alíquotas foi medida. Essa abordagem de utilizar várias alíquotas com diferentes doses tem o objetivo de melhorar a precisão dos resultados e estimar a incerteza das medidas;
4. O valor médio do sinal TL para cada dose é calculado com base nas medições das diferentes alíquotas submetidas a essa dose. Esse processo é realizado para todas as doses utilizadas;
5. A partir dos valores médios do sinal TL para as diferentes doses, é construída uma curva de calibração;
6. A dose acumulada (Dac) da amostra de grãos de quartzo é obtida extrapolando o sinal TL máximo até o valor zero na curva de calibração.

O fluxograma na Figura 44 apresenta as etapas do processo para obter a medida do sinal TL das amostras de grãos de quartzo utilizando o método de múltiplas alíquotas e dose aditiva (MAAD). Esse método é uma abordagem eficaz para determinar a dose de radiação a que os grãos foram expostos, permitindo assim a datação das amostras e a obtenção de informações sobre a história da exposição à radiação dessas amostras.

**Figura 44** - Fluxograma para medida do sinal TL obtido pelo protocolo MAAD.



**Fonte:** autor da tese.

#### 4.8 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

Nesta etapa do trabalho, foram identificados os centros paramagnéticos presentes na amostra de grãos de quartzo. As medições por EPR (Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica) foram realizadas em todas as alíquotas em uma sala escura, com iluminação de cor vermelha para evitar qualquer interferência de luz branca que possa afetar os resultados.

Para a realização das medições do sinal EPR nas amostras de grãos de quartzo, foi utilizado o espectrômetro *MS5000* da marca *Bruker* com a técnica de Banda-X. Esse espectrômetro é especialmente projetado para estudos de ressonância paramagnética eletrônica e permitiu a análise dos centros paramagnéticos presentes nas amostras.

A Figura 45 apresenta o equipamento utilizado para realizar as medidas do sinal EPR das amostras de grãos de quartzo. Essa técnica é valiosa para a identificação e

análise de impurezas e centros paramagnéticos, fornecendo informações importantes sobre a natureza e concentração de defeitos na estrutura do quartzo. Isso é relevante para compreender as propriedades luminescentes e de datação das amostras, bem como sua história de exposição à radiação ao longo do tempo.

**Figura 45** - Espectrômetro de EPR modelo *MS 5000* da marca *Bruker*.



**Fonte:** autor da tese.

#### 4.8.1 Centro paramagnético E'1

Nesta parte do trabalho, o centro paramagnético E'1 foi identificado nas amostras de grãos de quartzo tratados com  $H_2O_2$ , HF e HCl. Além disso, foi avaliado o comportamento do sinal E'1 com a dose gama adicionada em laboratório. Para isso, a amostra de quartzo foi dividida em oito porções de igual peso, sendo sete delas irradiadas com uma fonte gama de  $^{60}Co$  no Centro de Tecnologia das Radiações (CETR) no IPEN/CNEN-SP, e a oitava porção foi utilizada como dose natural (sem irradiação).

As medidas para identificar o sinal do centro E'1 e avaliar seu comportamento com a dose gama adicionada foram realizadas sob as seguintes condições experimentais:

- Temperatura ambiente;
- Potência de micro-ondas de 0,007 mW;
- Amplitude de modulação de 0,016 mT;
- Varredura de campo magnético entre 337,4 e 338,2 mT;
- Velocidade de varredura de 30s.

A intensidade do sinal do centro paramagnético E'1 foi medida utilizando a altura do pico-pico para o centro paramagnético nas amostras analisadas por EPR. Essas informações são fundamentais para compreender as propriedades luminescentes e a dose de radiação a que as amostras foram expostas.

#### **4.8.2 Centro paramagnético de Titânio (Ti)**

As medidas por EPR do sinal de (Ti) foram realizadas utilizando as seguintes condições experimentais:

- Temperatura: -185°C;
- Potência de micro-ondas: 5,0 mW;
- Amplitude de modulação: 0,1 mT;
- Varredura de campo magnético: entre 340,7 e 360,7 mT;
- Velocidade de varredura: 30s.

Essas condições experimentais foram utilizadas para obter o sinal de (Ti) por meio da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). O sinal de (Ti) pode fornecer informações importantes sobre as propriedades e características da amostra de grãos de quartzo em estudo. Ao realizar as medidas em uma temperatura muito baixa (-180°C), é possível obter uma melhor resolução do sinal e minimizar possíveis efeitos de interferências e ruídos.

#### **4.8.3 Centro paramagnético de Peroxy (OHC)**

As medidas por EPR do sinal de (OHC) foram realizadas utilizando as seguintes condições experimentais:

- Temperatura: ambiente (22.5°C);
- Potência de micro-ondas: 70,0 mW;
- Amplitude de modulação: 0,4 mT;
- Varredura de campo magnético: entre 320,0 e 345,0 mT;

- Velocidade de varredura: 30s.

Essas condições experimentais foram empregadas para obter o sinal de (OHC) através da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

#### **4.8.4 Centro paramagnético de Alumínio (Al)**

As medidas por EPR do sinal de (Al) foram realizadas utilizando as seguintes condições experimentais:

- Temperatura: -185°C;
- Potência de micro-ondas: 5,0 mW;
- Amplitude de modulação: 0,1 mT;
- Varredura de campo magnético: entre 320,0 e 345,0 mT;
- Velocidade de varredura: 30s.

Essas condições experimentais foram empregadas para obter o sinal de (Al) através da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). A análise do sinal de (Al) permite a identificação e caracterização dos centros paramagnéticos de alumínio presentes na amostra de grãos de quartzo.

Ao realizar as medidas a uma temperatura de -180°C, é possível reduzir o ruído de fundo e melhorar a resolução dos sinais de EPR, permitindo a detecção e análise mais precisa dos centros paramagnéticos presentes na amostra.

#### **4.8.5 Centro paramagnético de Fe<sup>3+</sup> e V<sup>4+</sup> (VO<sup>2+</sup>)**

O defeito paramagnético (Fe<sup>3+</sup>) e (V<sup>4+</sup>) foi identificado nas amostras de grãos de quartzo. As medidas por EPR (Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica) dos sinais de (Fe<sup>3+</sup>) e (V<sup>4+</sup>) foram realizadas utilizando as seguintes condições experimentais:

- Temperatura: ambiente (22.5°C);



- Potência de micro-ondas: 10,0 mW;
- Amplitude de modulação: 0,1 mT;
- Varredura de campo magnético: entre 100 e 600 mT;
- Velocidade de varredura: 30s.

Essas condições experimentais foram utilizadas para identificar e caracterizar os defeitos paramagnéticos de ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e ( $\text{V}^{4+}$ ) presentes nas amostras de grãos de quartzo.

#### 4.9 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada nas amostras de grãos extraídos após o tratamento químico com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HF e HCl, com o objetivo de identificar e quantificar as fases minerais presentes na amostra. Os dados de difração das amostras foram adquiridos no difratômetro localizado no Centro do Reator de Pesquisa (CERPq) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP). O difratômetro utilizado foi do modelo D/Tex Ultra2 U4 fabricado pela *Rigaku* (Figura 46). Os parâmetros de operação do difratômetro foram os seguintes:

- Potência no tubo de raios-X: 2,0 kW (40 kV e corrente de 50 mA);
- Radiação:  $\text{CuK}\alpha$  (com comprimento de onda de 1,5418 Å);
- Intervalo angular: de 10 a 60° com passo de 0,02°;
- Velocidade angular: 0,4° $\text{min}^{-1}$ .

Esses parâmetros foram configurados para aquisição dos dados de difração, permitindo a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e a composição mineralógica das amostras de grãos após o tratamento químico.

**Figura 46** - Espectrômetro de raios-X modelo D/Tex Ultra2 U4 marca *Rigaku*.



**Fonte:** autor da tese.

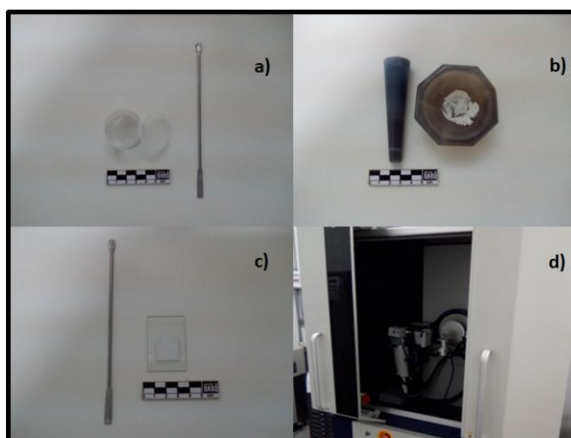
A amostra de grãos de estuda por DRX (Difração de Raios-X) foi preparada da seguinte forma:

- Os grãos foram macerados manualmente em um almofariz e pistilo de ágata, a fim de obter um pó fino da amostra;
- O pó foi peneirado em uma malha com tamanho inferior a 75  $\mu\text{m}$ , ou seja, apenas as partículas menores que 75  $\mu\text{m}$  foram utilizadas para a análise;
- Para todas as amostras analisadas por DRX, o enchimento e compactação do pó na porta amostra foi realizado pelo método front-loading convencional (Figura 47). Esse método envolve a colocação do pó na porta amostra e a compactação adequada para garantir uma distribuição uniforme das partículas durante a análise.

O método front-loading convencional é amplamente utilizado na preparação de amostras para análise por DRX. Ele assegura uma distribuição homogênea das partículas na porta amostra, o que é fundamental para a obtenção de resultados precisos e confiáveis na análise de difração de raios-X.

Com essa preparação cuidadosa das amostras, é possível realizar uma análise precisa da estrutura cristalina e identificar as fases minerais presentes nos grãos de quartzo, fornecendo informações cruciais para a caracterização da amostra e para estudos de datação.

**Figura 47** - Procedimento de preparo de amostra para difração de raios-X. a) amostra, b) moagem, c) front-loading e d) difratômetro.



**Fonte:** autor da tese.

A identificação das fases candidatas foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). O FT-IR é uma técnica analítica que permite a identificação e caracterização de compostos químicos com base nas suas respostas vibracionais em diferentes comprimentos de onda no espectro infravermelho.

No contexto do estudo, as fases candidatas identificadas por FT-IR correspondem às fases minerais presentes na amostra de grãos de quartzo adquirida após o tratamento químico para extração dos grãos por ( $H_2O_2$ , HF e HCl). Ao realizar a análise por FT-IR, as bandas de absorção características das diferentes fases minerais podem ser identificadas e comparadas com dados de referência para determinar quais compostos estão presentes na amostra.

Essa análise por FT-IR é valiosa para a identificação e caracterização das fases minerais, complementando os resultados obtidos pela difração de raios-X (DRX) e outras técnicas utilizadas no estudo. A combinação dessas técnicas permite uma abordagem completa e abrangente da amostra de grãos, fornecendo informações detalhadas sobre sua composição mineralógica e propriedades químicas.

#### **4.10 Refinamento por Rietveld**

Para realizar o refinamento *Rietveld* no difratograma obtido da amostra de grãos, foi utilizado o programa GSAS-II, conforme referenciado no trabalho de TOBY;

DREELE (2013). O refinamento *Rietveld* é uma técnica utilizada para ajustar os padrões de difração obtidos experimentalmente com os padrões teóricos calculados a partir das informações cristalográficas das fases minerais presentes na amostra.

O parâmetro global aplicado durante o refinamento foi a função *Pseudo-Voigt* de 8ª ordem. Essa função é utilizada para descrever a forma das bandas de difração observadas nos difratogramas e leva em consideração tanto a contribuição das componentes *Lorentzianas* quanto *Gaussianas*, fornecendo uma descrição mais precisa da largura das bandas.

Durante o refinamento, os valores de  $R_{exp}$  (R-fator experimental),  $R_{wp}$  (R-fator ponderado) e GOF (*Goodness of Fit*) foram constantemente avaliados para checar a precisão dos resultados. Esses valores são importantes para verificar o quão bem o modelo teórico se ajusta aos dados experimentais. Quanto menor os valores de  $R_{exp}$  e  $R_{wp}$ , e quanto mais próximo de 1 o valor de GOF, melhor é o ajuste do modelo aos dados experimentais.

As fases candidatas envolvidas no refinamento foram identificadas por FT-IR e suas informações cristalográficas foram obtidas a partir da base de dados *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD) e *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As referências para cada ficha de informação cristalográfica (CIF) foram utilizadas para descrever as estruturas cristalinas das fases minerais presentes na amostra de quartzo.

Essa abordagem de refinamento *Rietveld* é amplamente utilizada em estudos de difração de raios-X para determinar com precisão a fase mineral presente na amostra e obter informações detalhadas sobre sua estrutura cristalina.

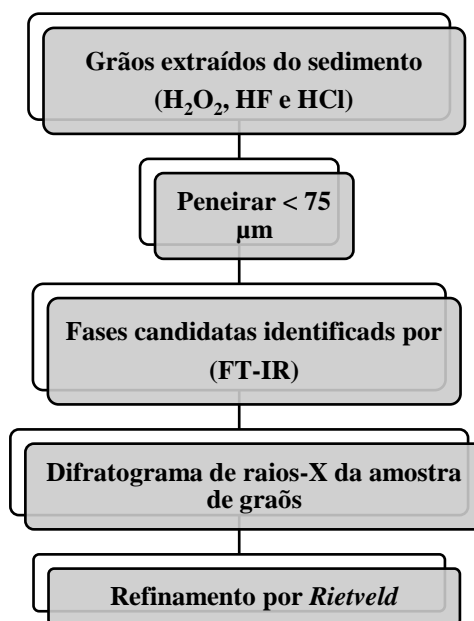
**Tabela 2** - Fase candidata e respectivo código AMCSD e ICSD

Fase	Código AMCSD	Código ICSD
Ferrihidrita	0012028	-
Paligorsquita	9005566	-
Caulinita	0017947	-
Quartzo	-	62404
Cerussita	0018859	-
Titanita	0000500	-
Feldspato	-	201602

**Fonte:** autor da tese.

O fluxograma da Figura 48 apresenta as etapas para obter o difratograma e o refinamento das amostras de grãos extraídas do sedimento arenoso.

**Figura 48** - Fluxograma do processo para refinamento por *Rietveld*



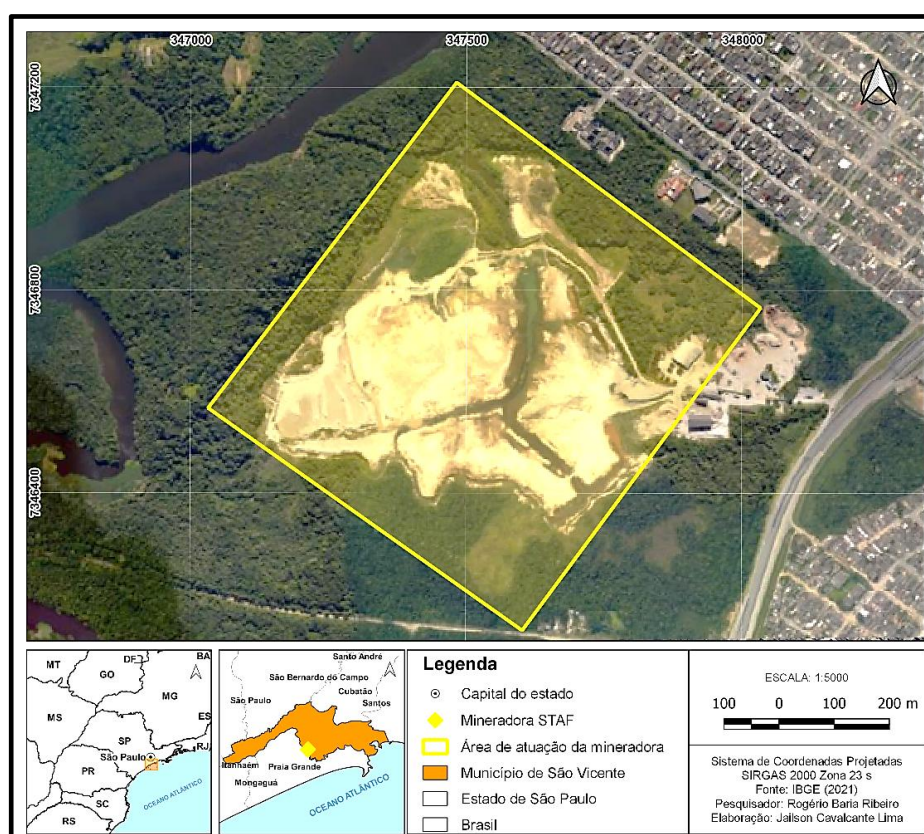
**Fonte:** autor da tese.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Apresentação da área de estudo e amostragem

Na região conhecida como Samaritá, na parte continental do município de São Vicente, estado de São Paulo, Brasil (Figura 2), encontra-se um terraço arenoso de composição uniforme (Figura 49). A origem desse terraço foi objeto de estudo por Suguio e Martin no ano de 1980 (SUGUIO; MARTIN, 1978; MARTIN et al., 1996).

**Figura 49** - Localização do terraço de Samaritá (São Vicente/SP).



**Fonte:** elaborado por Jailson Cavalcante Lima.

A primeira datação neste setor foi realizada por Martin e colaboradores, utilizando o método de radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) em amostras de madeira fossilizada coletadas em diversos pontos da planície. Esses autores obtiveram idades que variaram entre 0.4 ka até 35.0 ka (MARTIN et al., 1996).

O terraço arenoso (Figuras 49 e 50) é explorado pela empresa Sociedade Técnica de Areia para Fundação (STAF). Neste trabalho, a área do terraço arenoso foi denominada como "Samaritá", o mesmo nome do distrito onde está instalada a mineradora STAF.

**Figura 50** - Fotografia da parede da cava e área de Samaritá (São Vicente/SP).



**Fonte:** autor da tese.

Na Tabela 3, é possível observar a descrição técnica das amostras coletadas na área de Samaritá. No total, três amostras de sedimento arenoso (STAF04, STAF07 e STAF08) foram coletadas.

**Tabela 3** - Informações das amostras coletadas na área de Samaritá (São Vicente/SP).

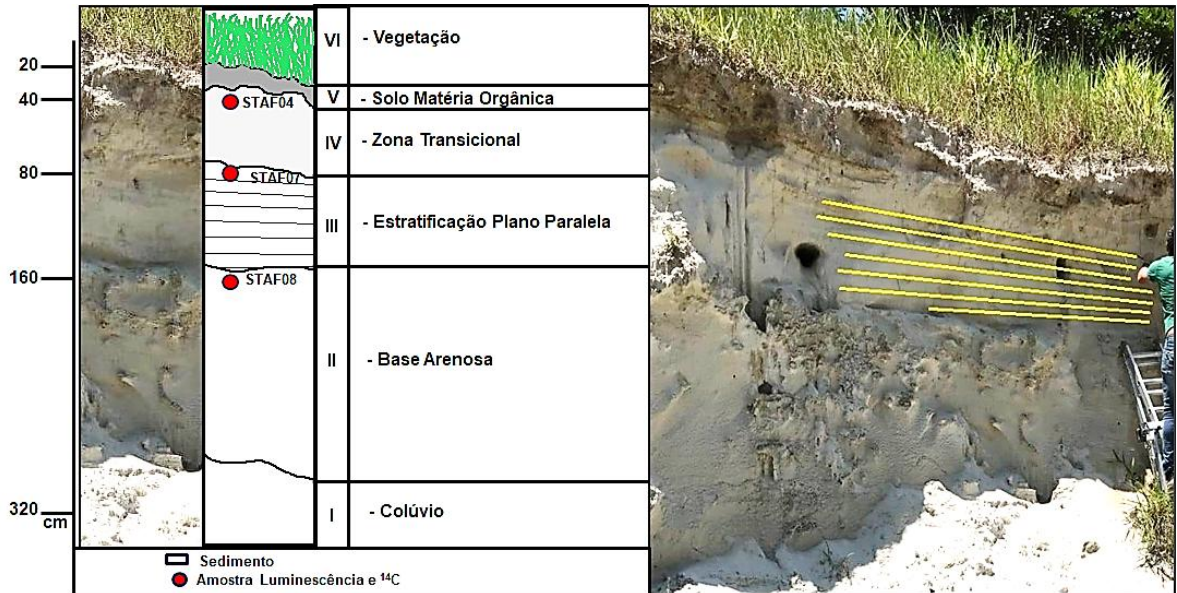
Código da Amostra	Profundidade [cm]	Escala de Tempo Geológico	Ano de Coleta	Coordenadas
STAF04	40	Pleistoceno	2019	23°59'12.4''S / 46°29'44.21''O
STAF07	80	Pleistoceno	2019	23°59'11.2''S / 46°29'45''O
STAF08	160	Pleistoceno	2019	23°59'10.1''S / 46°29'46.42''O

**Fonte:** autor da tese.

Na Figura 51, é possível observar a parede do terraço arenoso de Samaritá, bem como os pontos de coleta das amostras STAF04, STAF07 e STAF08. A profundidade da coleta foi limitada devido à ação do intemperismo. Além disso, na Figura 51, podem-se visualizar estratos que indicam processo deposicional.



**Figura 51** - Fotografia do corte do terraço de Samaritá (São Vicente/SP) identificando a posição dos pontos de coleta das amostras STAF04, STAF07 e STAF08 e os estratos do processo deposicional.



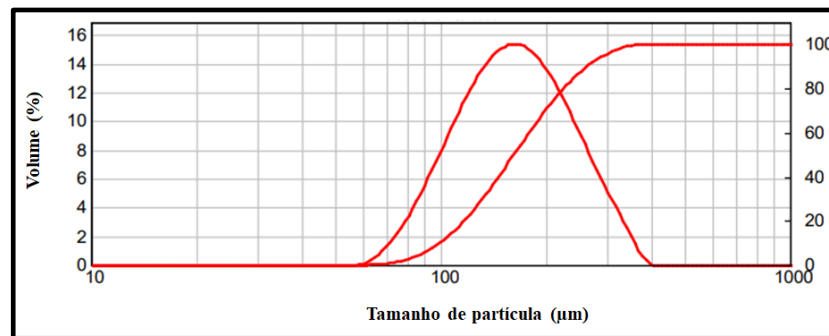
**Fonte:** autor da tese.

A primeira análise físico-química realizada na amostra de sedimento foi para medir e compreender o tamanho das partículas do sedimento arenoso de Samaritá (São Vicente/SP). Essa análise foi conduzida pelo sistema MALVERN, localizado na Escola Politécnica da USP/SP. A Figura 52 apresenta o gráfico de distribuição de tamanho de partícula presente na amostra STAF04 coletadas na área de Samaritá.

No gráfico da Figura 52, pode-se observar que 100% do volume de grãos está compreendido entre as granulometrias de 400-60  $\mu\text{m}$ . Além disso, 65% dos grãos estão na faixa de granulometria entre 180-90  $\mu\text{m}$ .



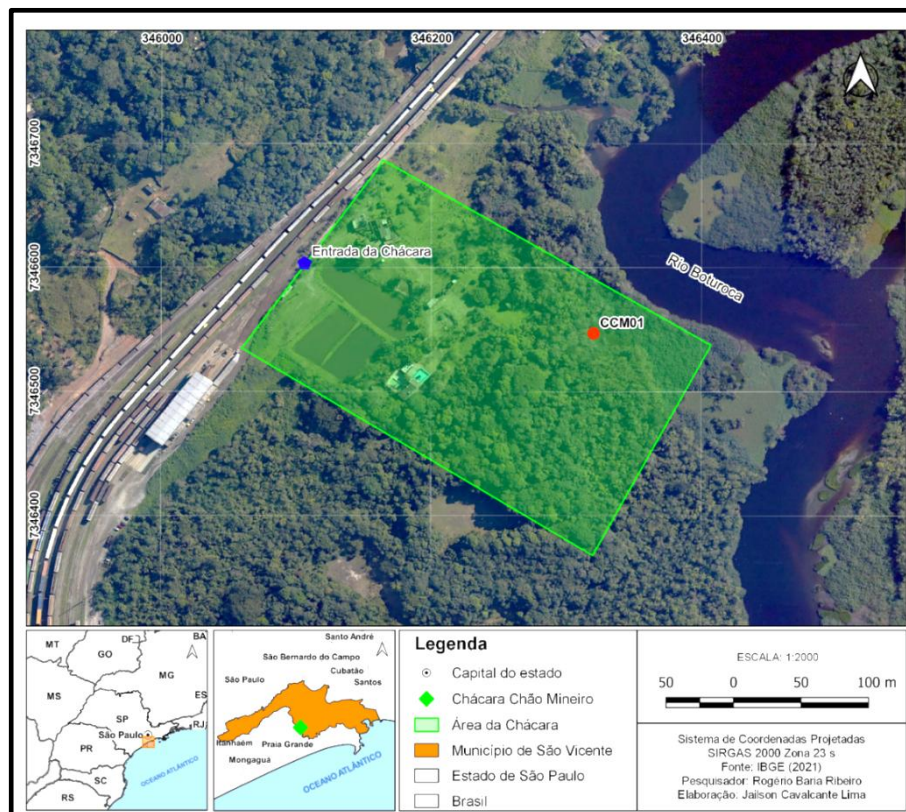
**Figura 52** - Gráfico de distribuição de tamanho de partícula da amostra STAF04 coletada na área de Samaritá (São Vicente/SP).



**Fonte:** autor da tese.

Os resultados da prospecção em Samaritá levaram à identificação de uma nova área de afloramento. Esta nova área de estudo foi denominada de "Chácara Chão Mineiro" e apresenta afloramentos de sedimento arenoso nunca estudados (Figura 53 e 54).

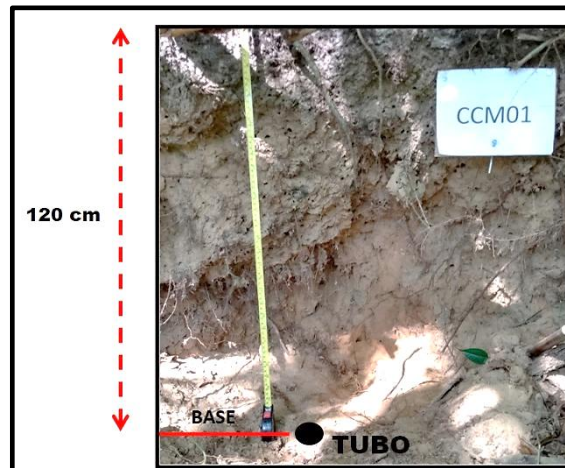
**Figura 53** - Representação da área de estudo denominada por Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).



**Fonte:** elaborado por Jailson Cavalcante Lima.

Na área de estudo denominada de Chácara Chão Mineiro, como parte deste trabalho, foi realizada uma nova amostragem do sedimento arenoso com o objetivo de complementar as idades obtidas na área de Samaritá (Figura 54).

**Figura 54** - Fotografia do ponto de coleta na área Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).



**Fonte:** autor da tese.

O código da amostra, profundidade e as coordenadas UTM da amostra coletada na área de estudo denominada de "Chácara Chão Mineiro" estão apresentados na Tabela 4.

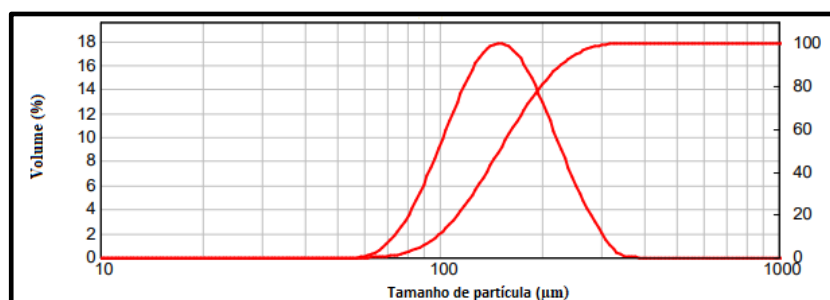
**Tabela 4** - Informações da amostra coletada na área Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).

Código da Amostra	Área de Estudo	Profundidade [cm]	Ano de Coleta	Coordenadas UTM
CCM01	Chácara Chão Mineiro	120	2020	23°59'08''S / 46°30'39''O

**Fonte:** autor da tese.

A análise do tamanho de partícula foi realizada na amostra CCM01 coletada na área de Chácara Chão Mineiro. Essa análise foi conduzida pelo sistema MALVERN, localizado na Escola Politécnica da USP/SP. A Figura 55 apresenta o gráfico de distribuição de tamanho das partículas presentes na amostra CCM01.

**Figura 55** - Gráfico de distribuição de tamanho de partícula da amostra CCM01 coletada na área Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).



**Fonte:** autor da tese.

No gráfico da Figura 55, observa-se que 100% do volume de grãos está compreendido entre as granulometrias de 400-60  $\mu\text{m}$  e 65% do volume de grãos estão na faixa de granulometria entre 180-90  $\mu\text{m}$ .

Os resultados apresentados nas Figuras 52 e 55 mostram que existe semelhanças de volume e tamanho de partícula entre a amostra STAF04 e CCM01.

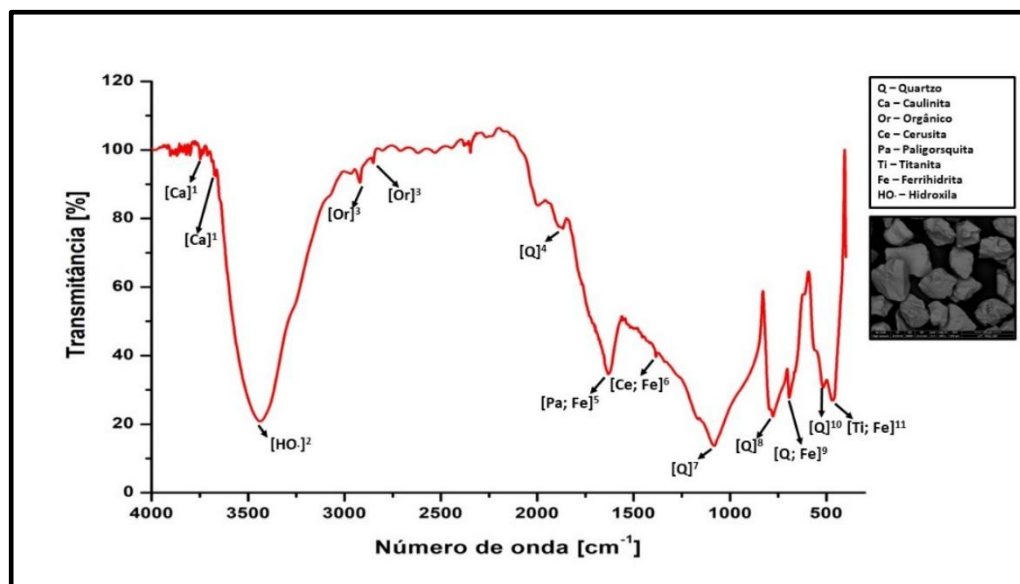
## 5.2 Caracterização físico-química dos grãos de quartzo.

Este capítulo apresenta os resultados do estudo de caracterização físico-química dos grãos extraídos das amostras de sedimento coletadas em Samaritá. Os grãos foram extraídos da amostra STAF04 após tratamento químico com a sequência  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HF e HCl.

Foram realizadas análises por métodos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por difração de raios-X (DRX) caracterizado utilizando o método de refinamento por Rietveld, análise química de compostos majoritários por fluorescência de raios-X (FRX), análise microscópica e elementar por espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS/MEV).

O espectro de FT-IR, Figura 56, da amostra de grãos extraídos do sedimento foi realizado na faixa espectral entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (região do infravermelho próximo no espectro eletromagnético). Para a análise por FT-IR, foi utilizado o equipamento Frontier da PerkinElmer.

**Figura 56** - Espectro de transmitância no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) na faixa espectral entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dos grãos da amostra STAF04 extraídos do sedimento arenoso (São Vicente/SP).



**Fonte:** autor da tese.

Foram identificadas no espectro de FT-IR (Figura 56) bandas de vibração dos seguintes argilominerais:

1. Caulinita [ $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ];
2. Cerusita [ $\text{PbCO}_3$ ];
3. Paligorsquita [ $(\text{Mg},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ];
4. Titanita [ $\text{CaTiSiO}_4(\text{O},\text{OH},\text{F})$ ];
5. Quartzo [ $\text{SiO}_2$ ] e
6. Ferrihidrita [ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ].

No espectro de FT-IR, foi possível notar a presença de bandas com alta intensidade. Na Figura 56, destaca-se a banda 7, a qual apresenta um sinal de alta intensidade e está relacionada com a substituição de átomos de silício (Si) na estrutura do mineral. Essa substituição ocorreu como resultado das alterações na estrutura global dos argilominerais após o tratamento com ácidos. Tais mudanças estão diretamente ligadas às modificações na composição química da superfície dos grãos e à formação de uma estrutura amorfa Si-O-Si. Além disso, a presença da banda 2 (H-O de hidratação) também

sugere uma possível influência do ataque ácido na superfície dos argilominerais. Na Tabela 5, são apresentadas as principais bandas de vibrações identificadas no espectro de FT-IR da Figura 56, as quais foram obtidas a partir dos grãos extraídos da amostra STAF04.

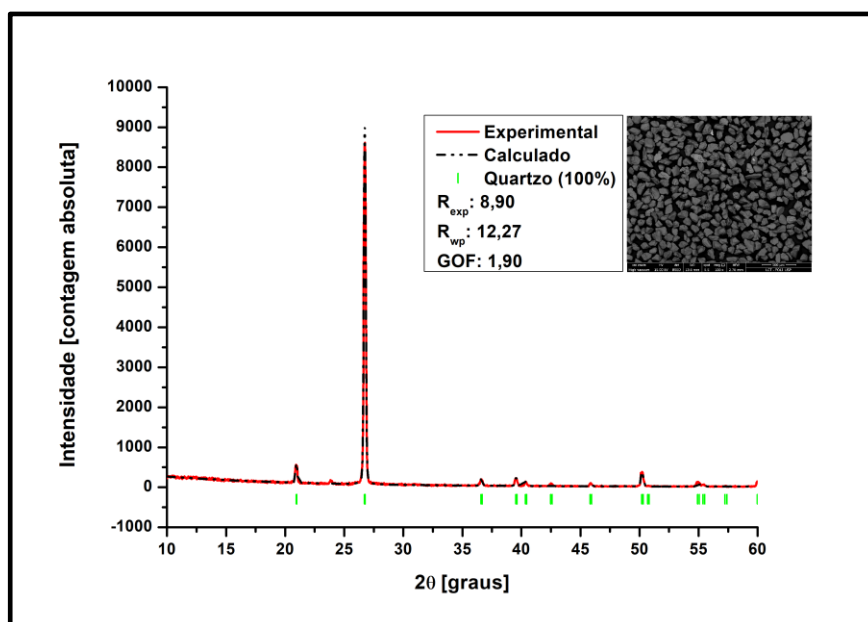
**Tabela 5** - Principais bandas identificadas nos espectros de FT-IR para a amostra de grãos extraídos do sedimento de Samaritá (São Vicente/SP)

Número	Vibração [cm <sup>-1</sup> ]	Bandas de Vibração	Referências
1	3748; 3670	Banda identifica da caulinita	QIN JIANG et al., 2009; RUSSELL; FRASER, 1994;
2	3500	Banda da vibração simétrica da ligação O-H presente na água de hidratação da caulinita	RUSSELL et al., 1970; JOVANOVSKI; MAKRESKI, 2016; WANG et al., 2018
3	2919; 2616	Banda referente à vibração simétrica da ligação C-H do grupo metila	WANKASI; DIKIO, 2014
4	1836	Banda da ligação Si-O presente no óxido de silício que sofreu processo de intemperismo	KELLER; PICKETT, 1949
5	1631	Banda de vibração da ligação O-H presente na paligorskita e ferrihidrita	GHRAB et al., 2018; WANG et al., 2018
6	1384	Banda de vibração da cerusita e ferrihidrita	WANG et al., 2019; COLOMBO et al., 2012; WU et al., 2020
7	1081	Banda de vibração do estiramento assimétrico da ligação Si-O devido à substituição do Si	HLAVAY et al., 1977; SAIKIA et al., 2015
8	777	Banda de vibração do estiramento simétrico da ligação Si-O	HLAVAY et al., 1977; SAIKIA et al., 2015
9	693	Banda de vibração da flexão simétrica da ligação Si-O no quartzo e ligação Fe-O presente na ferrihidrita	SAIKIA et al., 2015; ZAIA et al., 2020
10	516	Banda de vibração de flexão assimétrica Si-O	HLAVAY et al., 1977; SAIKIA et al., 2015
11	470	Banda de vibração do Ti-O presente na titanita e da ligação Fe-O presente na ferrihidrita	SUN et al., 2020; COLOMBO et al., 2012

**Fonte:** autor da tese.

O estudo através da difração de raios-X (DRX) é de grande importância, uma vez que proporciona informações cruciais em termos de cristalografia, possibilitando também a detecção de impurezas presentes na amostra. Nesse contexto, procedeu-se à análise por DRX em grãos retirados do sedimento de Samaritá, localizado em São Vicente, SP. O espectro característico das amostras de grãos submetidos a lavagem revelou a composição típica de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Na Figura 57, encontra-se representado o espectro de DRX referente aos grãos extraídos da amostra STAF04.

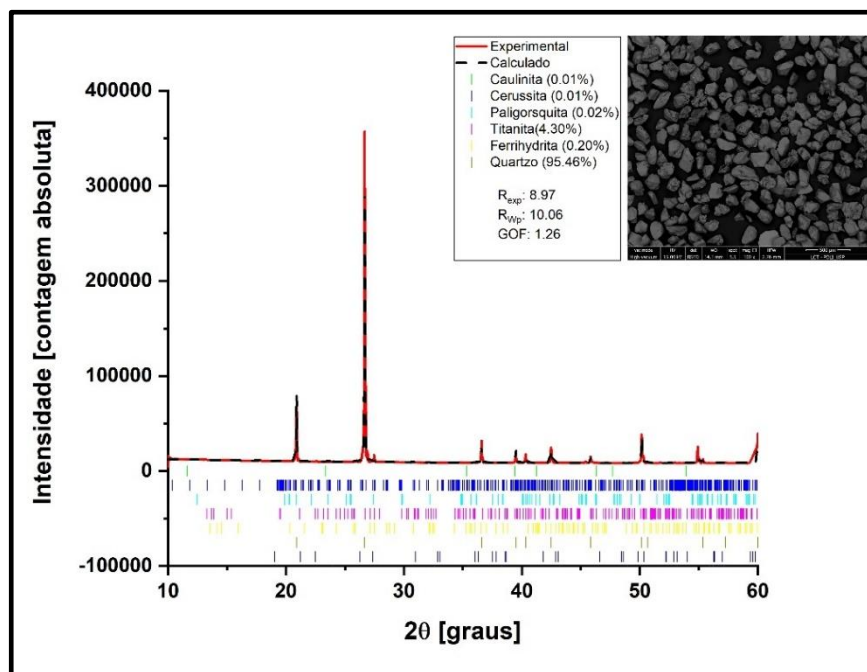
**Figura 57** - Refinamento do difratograma dos grãos extraídos da amostra STAF04, exibindo a linha experimental, os pontos de ajuste e a curva ajustada pelo método de Rietveld



**Fonte:** autor da tese.

Após a interpretação das bandas identificadas no FT-IR (Figura 56), foi possível identificar seis fases minerais: Quartzo, Caulinita, Cerusita, Paligorsquita, Titanita e Ferrihidrita. Para discutir a composição mineral da amostra de grãos extraídos do sedimento arenoso do sítio de Samaritá, delineou-se uma hipótese para composição mineral da amostra STAF04. Essa suposição foi construída com base nos minerais identificadas por FT-IR. A Figura 58 apresenta o perfil do difratograma obtido após o refinamento das fases candidatas identificadas por FT-IR para os grãos extraídos da amostra STAF04.

**Figura 58** – Refinamento do difratograma dos grãos extraídos da amostra STAF04 representando a linha experimental, os pontos do ajuste, a diferença entre a linha experimental e a curva ajustada pelo método de Rietveld.



**Fonte:** autor da tese.

O objetivo deste estudo foi apresentar os parâmetros de refinamento mais otimizados, visando alcançar os valores mais baixos para o fator de qualidade goodness-of-fit (GOF), o índice ponderado de precisão ( $R_{wp}$ ), o índice esperado ( $R_{exp}$ ) e obter a maior concordância visual possível.

Conforme apresentado na Figura 58, todas as fases possuem boa concordância visual entre o ajuste realizado, o que indica uma alta qualidade de refinamento. Pode-se observar o background muito provavelmente produzido pelos átomos da estrutura de Si-O-Si amorfo presente na amostra, mas que não prejudica a determinação e interpretação dos parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Seguindo o objetivo de investigação estrutural, o refinamento de Rietveld indica a presença de diferentes minerais. O software GSAS-II estima a porcentagem em massa para as fases identificadas na amostra estudada. Como pode ser observado na Figura 58, o refinamento por Rietveld aponta o Quartzo como a fase majoritária, seguida pela Titanita e outros minerais.



A Tabela 6 apresenta a quantificação das fases presentes na amostra STAF04 extraída do sedimento de Samaritá e os índices R.

**Tabela 6** - Resultado do refinamento por Rietveld da amostra STAF04 composta por grãos extraídos do sedimento de Samaritá (São Vicente/SP)

AMOSTRA STAF04		Índice R [%]		
		R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	GOF
		10,06	8.97	1,26
Fase quantificada	Fórmula química	Teor [%]		
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	95.46		
Titanita	CaTiSiO <sub>4</sub> (O,OH,F)	4.30		
Ferrihidrita	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .0.5H <sub>2</sub> O)	0.20		
Caulinita	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	0.01		
Cerusita	PbCO <sub>3</sub>	0.01		
Paligorsquita	(Mg,Al) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.02		

**Fonte:** autor da tese.

Com relação aos índices R ou critérios de refinamento, observou-se que durante os diversos ciclos de refinamento, os valores para R<sub>wp</sub> foram reduzidos até alcançar a estabilização, atingindo aproximadamente 10%. Os valores para R<sub>exp</sub> também diminuiram ao longo dos ciclos de refinamento até atingir a completa estabilização, situando-se próximos a 9%. Foram encontrados valores para GOF próximos a 1,26%.

Os fatores GOF, R<sub>exp</sub> e R<sub>wp</sub>, apresentados em porcentagem, forneceram valores dentro dos níveis críticos aceitáveis pela literatura, demonstrando a qualidade do ajuste efetuado pelo programa (ALVES, M E et al., 2007; DIETEL et al., 2019; JONES et al., 2000; TAYLOR et al., 2019).

Utilizando o método de fluorescência de raios-X (FRX) foi possível estimar os teores dos óxidos presentes na amostra STAF04. A Tabela 7 apresenta a composição química majoritária das amostras de sedimento com e sem o pré-tratamento químico. Pode-se observar na Tabela 7 os compostos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub> presentes na amostra antes e depois do tratamento com ácido.



**Tabela 7** - Resultado para análise por fluorescência de raios-X (FRX) da amostra de sedimento STAF04

N° LCT	4675	4681
	STAF04	STAF04
Amostra	Sedimento sem tratamento (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF e HCl)	Sedimento com tratamento (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF e HCl)
Elemento	Concentração [%]	Concentração [%]
SiO <sub>2</sub>	95.9	99.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.86	<0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.04
MnO	<0.01	<0.01
MgO	<0.05	<0.05
CaO	<0.05	<0.05
Na <sub>2</sub> O	<0.10	<0.10
K <sub>2</sub> O	0.58	<0.05
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.05	<0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01
ZrO <sub>2</sub>	<0.01	<0.01
PF	0.94	0.29

**Fonte:** autor da tese.

De maneira geral, é perceptível que, após a aplicação do tratamento químico com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF e HCl, os resultados da análise por FRX indicaram a dissolução parcial ou total de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O. Esse resultado sugere que o tempo de exposição ao ácido afeta a composição química das impurezas presentes na superfície dos grãos.

Foi possível também comparar os teores obtidos pelo método de fluorescência de raios-X (FRX) com os teores obtidos por meio do refinamento através do método de Rietveld. Essa comparação se tornou viável após a análise dos resultados apresentados nas tabelas 5 e 6 e a observação das quantidades de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. Percebe-se uma subestimação das quantidades de SiO<sub>2</sub> e uma superestimação da quantidade de TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas por meio do refinamento realizado pelo software GSAS-II.

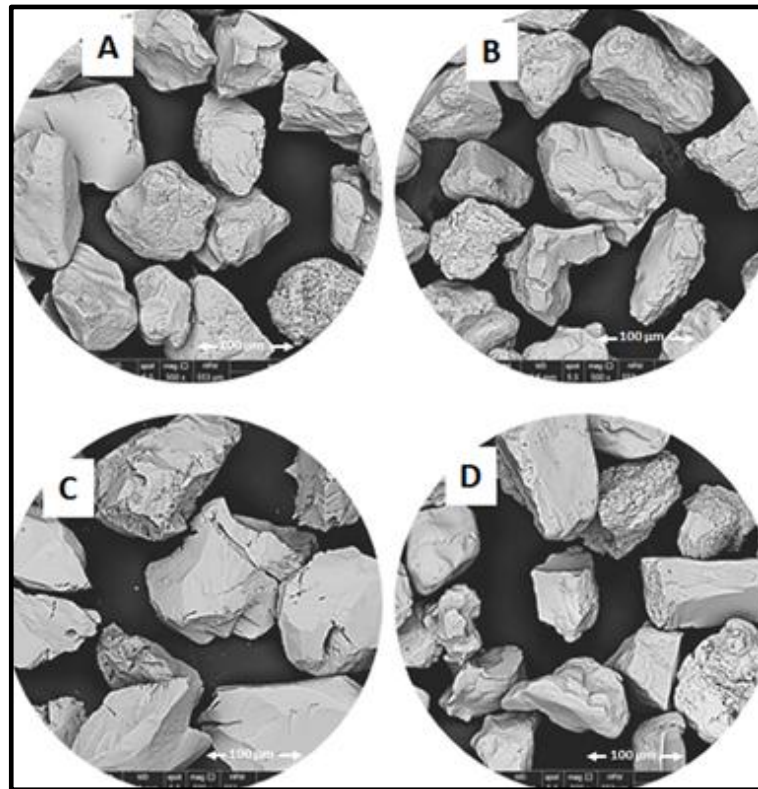
Após análises por FT-IR, DRX e FRX, a amostra STAF04 foi submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento Quanta 650FEG da marca FEI, acoplado ao sistema de EDS (*Energy Dispersive System*) da marca Bruker.

Os grãos de quartzo, em sua maioria, apresentam uma forma irregular, variando de subangulares a angulares, e exibem uma ampla gama de texturas superficiais, principalmente resultantes de processos mecânicos. Essas texturas englobam marcas de

percussão em forma de V, bordas cortantes e afiadas, desgaste nas bordas, arestas arredondadas, pequenas placas orientadas para cima, superfícies polidas ou opacas, fraturas em várias escalas, fraturas radiais e superfícies de fratura que permaneceram praticamente inalteradas (DOS SANTOS NASCIMENTO; GÓES, 2007).

Os grãos da amostra STAF04 foram metalizados com carbono para a obtenção da microscopia MEV e dos mapas de composição EDS. A Figura 59 apresenta a micrografia com as características morfológicas e texturais superficiais dos grãos.

**Figura 59** – Micrografias MEV de grãos extraídos da amostra STAF04: A) amostra tratada com água Milli-Q, B) amostra tratada com EDTA com 20 min, C) amostra tratada com HF 144 horas, D) amostra tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF e HCl.



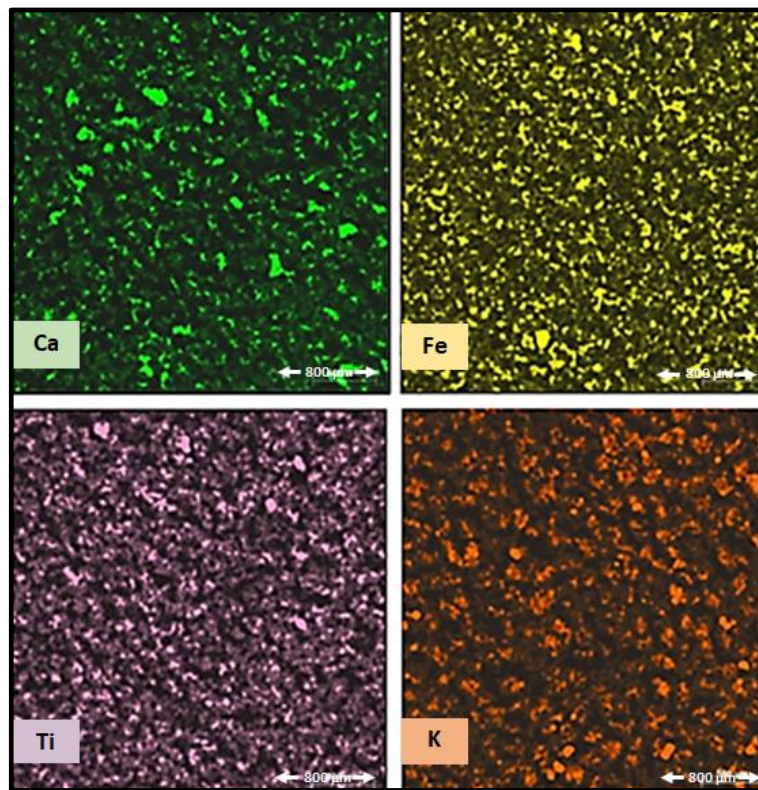
**Fonte:** autor da tese.

Na Figura 59, pode-se observar a forma e a textura dos grãos de quartzo e apontam para um intenso retrabalhamento causada por processos de dissolução. Nota-se na superfície dos grãos a presença de bordas abrasivas, uma característica que se assemelha àquela observada em grãos de sedimentos arenosos transportados por correntes subaquáticas e depositados em áreas de transição.

Para determinar a distribuição de certos elementos químicos presentes na superfície dos grãos da amostra STAF04, realizou-se uma análise química por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) com mapeamento de raios-X característicos.

A Figura 60 exibe os mapas individuais que representam a composição química dos grãos extraídos da amostra STAF04 com procedimento químico  $H_2O_2$ , HF e HCl.

**Figura 60** - Mapa de distribuição do elemento químico cálcio (Ca), ferro (Fe), titânio (Ti) e potássio (K) por EDS/MEV presentes nos grãos extraídos da amostra STAF04 com procedimento  $H_2O_2$ , HF e HCl.



**Fonte:** autor da tese.

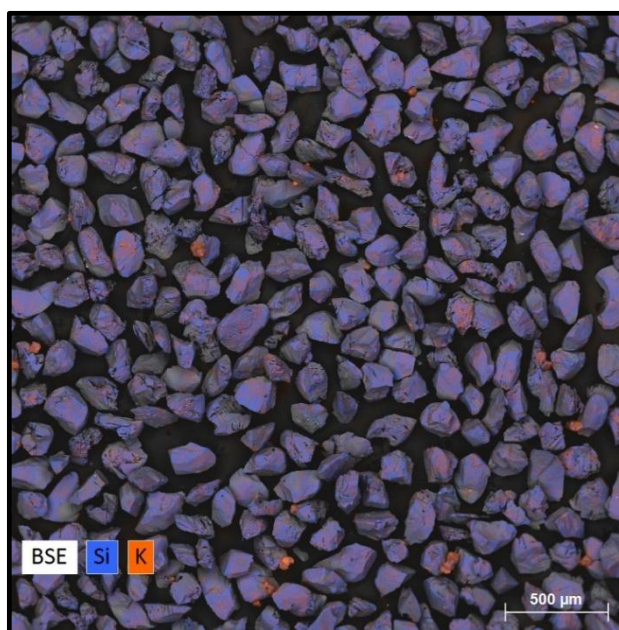
A análise dos mapas individuais de cada elemento indica a presença de titânio (Ti), ferro (Fe), cálcio (Ca) e potássio (K). Os resultados da composição elementar obtidos por EDS/MEV foram confrontados com os resultados da composição mineral de compostos majoritários obtidos por FRX e estrutural obtidos por DRX e FT-IR.

Os componentes químicos dos mapas concordam com a composição elementar presente na estrutura dos minerais caulinita ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), ferrihidrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), onde a semelhança entre os mapas individuais e a estrutura química, mais uma vez, confirma a presença dos minerais identificados por FT-IR e DRX na amostra de grãos da STAF04.

Após a identificação dos elementos químicos presentes na superfície, os grãos extraídos da amostra STAF04 foram submetidos ao processo de ataque ácido com HF por 144h. O objetivo do ataque com HF prolongando o tempo de contato e de provocar a desmineralização (extrair as impurezas químicas da superfície) do mineral.

Após o ataque com HF por 144h, os grãos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e elétrons retroespalhados (BSE). A Figura 61 mostra o mapeamento químico da superfície dos grãos após o tratamento com HF proposto. É possível observar que após o ataque ácido, o elemento químico potássio (K) ainda pode ser observado na superfície dos grãos.

**Figura 61-** Mapa de distribuição do elemento químico potássio (K) por imagem BSE/MEV dos grãos após processo com HF por 144h.



**Fonte:** autor da tese.

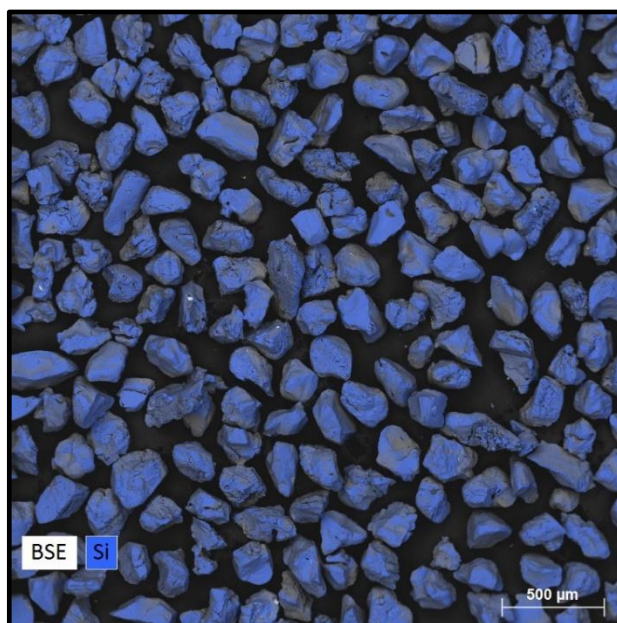
Com o intuito de aumentar a eficiência de extração dos elementos químicos presentes na superfície dos grãos, as amostras de grãos extraídas do sedimento após o



ataque com processo  $H_2O_2$ , HF e HCl, foram submetidas ao processo de ataque ácido com EDTA por 20min em banho ultrassônico e temperatura ambiente. O objetivo desse procedimento também foi de provocar a desmineralização total na superfície dos grãos.

A Figura 62 mostra o resultado do mapeamento químico da superfície dos grãos realizado por BSE/MEV, após o tratamento de extração por EDTA e 20min. É possível observar que após o ataque com EDTA, os elementos químicos foram extraídos, restando somente o elemento silício (Si), componente da estrutura do silicato.

**Figura 62** - Mapa de distribuição dos elementos químicos por imagem BSE/MEV dos grãos da amostra STAF04 após processo de extração com EDTA por 20min em banho ultrassônico.



**Fonte:** autor da tese.

### 5.3 Espectroscopia de raios gama

Um total de quatro amostras de sedimento, três amostras coletadas na área de estudo de “Samaritá” e uma amostra coletada na área “Chácara Chão Mineiro”, foram analisadas por espectroscopia de raios- $\gamma$  e AANI (Tabela 8). Estas análises mostram resultados de valores médios das concentrações obtidas para cada nuclídeo radioativo natural  $^{238}U$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$  das amostras estudadas.

**Tabela 8** - Relação de amostras utilizadas para determinar a concentração de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  por espectroscopia de raios gama e AANI

Código da Amostra	Profundidade [cm]	Ano de Coleta	Coordenadas
CCM01	120	2020	23°59'08''S / 46°30'39''O
STAF04	40	2019	23°59'12.4''S / 46°29'44.21''O
STAF07	80	2019	23°59'11.2''S / 46°29'45''O
STAF08	160	2019	23°59'10.1''S / 46°29'46.42''O

**Fonte:** autor da tese.

A atividade gama natural é determinada a partir das atividades específicas de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ . Para os núclídeos radioativos naturais, a média da atividade gama natural de  $^{40}\text{K}$  foi estimada por sua transição gama única de 14671 keV. As medidas da atividade gama natural de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  foram obtidas supondo equilíbrio radioativo das séries de desintegração do Urânio-238 e Tório-232 respectivamente. O Rádío e seus produtos de decaimento são responsáveis por 98,5% dos efeitos radiológicos da série de desintegração do Urânio-238. Dessa maneira, os dados de atividade de  $^{238}\text{U}$  foram substituídos por dados de atividade  $^{226}\text{Ra}$ . Considerou-se as transições gama de 295 keV, 352 keV do  $^{214}\text{Pb}$  e 609 keV do  $^{214}\text{Bi}$  para  $^{226}\text{Ra}$ . As transições de 238 keV, 300 keV do  $^{212}\text{Pb}$  e 911 keV, 969 keV do  $^{228}\text{Ac}$  foram consideradas para  $^{232}\text{Th}$ . Os resultados foram analisados pelo software CAMBERRA GENIE-2000. Em todas as medições, o tempo morto é inferior a 10% com correções automáticas. Os fatores de conversão utilizados para converter  $\text{Bq kg}^{-1}$  em massa foram:  $^{238}\text{U}$ ; 1 ppm = 12,35  $\text{Bq kg}^{-1}$ , para  $^{232}\text{Th}$ ; 1 ppm = 4,06  $\text{Bq kg}^{-1}$  e 1% de  $^{40}\text{K}$  = 313  $\text{Bq kg}^{-1}$  (SPALDING; SACKETT, 1972).

A análise dos resultados do material de referência certificado teve como finalidade determinar quais isótopos foram mal calibrados. Portanto, foi criado uma tabela para o material de referência certificado, onde a precisão das medidas fora estimada a partir do valor do DPR. A tabela 9 apresenta as concentrações de atividade obtidas por espectroscopia de raios- $\gamma$  de amostras de material de referência IAEA-327 para  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ . A atividade é apresentada em peso seco [ $\text{Bq kg}^{-1}$ ]. Os resultados da Tabela 9 demonstram boa precisão obtida do material de referência IAEA-327.

**Tabela 9** - Atividade para  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{40}\text{K}$ , desvio padrão (DP), desvio padrão relativo (DPR) do material de referência IAEA-327 obtida por espectroscopia de raios gama.

Radionuclídeos	Valor $\pm$ DP	DPR [%]	Valor Certificado	
			Recomendado	Intervalo
$^{232}\text{Th}$ [Bq kg <sup>-1</sup> ]	30.10 $\pm$ 2.89	9.60	38.74	37.21 – 40.22
$^{238}\text{U}$ [Bq kg <sup>-1</sup> ]	25.56 $\pm$ 1.15	4.50	32.81	31.43 – 34.25
$^{40}\text{K}$ [Bq kg <sup>-1</sup> ]	579.47 $\pm$ 24.65	4.25	621.05	612.10 – 630.45

**Fonte:** autor da tese.

A Tabela 10 apresenta os valores da concentração em massa para  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{40}\text{K}$  obtidos por espectroscopia de raios- $\gamma$  de quatro amostras de sedimento. Foram realizadas entre 7 réplicas para cada amostra.

**Tabela 10** - Média da concentração em massa de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  e desvio padrão (DP) obtidos por espectroscopia de raios gama das amostras de sedimento coletadas na área de Samaritá e Chácara Chão Mineiro.

Amostras	$^{232}\text{Th}$ $\pm$ DP [ppm]	$^{238}\text{U}$ $\pm$ DP [ppm]	$^{40}\text{K}$ $\pm$ DP [%]
CCM01	2.21 $\pm$ 0.68	0.69 $\pm$ 0.40	0.27 $\pm$ 0.02
STAF04	1.04 $\pm$ 0.49	0.79 $\pm$ 0.39	0.64 $\pm$ 0.03
STAF07	1.15 $\pm$ 0.65	0.95 $\pm$ 0.41	1.26 $\pm$ 0.05
STAF08	1.19 $\pm$ 0.07	0.55 $\pm$ 0.37	0.62 $\pm$ 0.02

**Fonte:** autor da tese.

#### 5.4 Análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)

A exatidão dos resultados obtidos por AANI foi verificada pela análise do material de referência RM da Universidade de Wageningen, departamento de ciências do Ambiente, Países Baixos. Os resultados obtidos da análise de 7 réplicas de amostras de material de referência são comparados com valores recomendados e estudado em diferentes laboratórios ao redor do mundo para o mesmo material. A Tabela 11 mostra o valor médio, DPR e valores recomendados para U, Th e K determinados no material de referência RM.

**Tabela 11** - Fração de massa, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para concentração de Th, U e K no material de referência RM obtidos pelo método AANI

Radionuclídeos	Média ± DP	DPR [%]	Valores Recomendados	DPR [%]
Th (ppm)	5.54 ± 0.69	12.54	5.69 ± 0.62	10.98
U (ppm)	1.78 ± 0.24	13.76	1.75 ± 0.26	14.9
K (%)	1.42 ± 0.15	10.65	1.27 ± 0.66	51.8

**Fonte:** autor da tese.

As concentrações obtidas pelo método de AANI nas quatro amostras de sedimento são apresentadas na Tabela 12. Os resultados para U e Th são relatados em mg/kg e para K em %. Os valores de concentração para U, Th e K são aproximadamente comparáveis em todas as amostras.

**Tabela 12** - Concentração de U, Th, K e seu respectivo desvio padrão (DP) obtidos por AANI das amostras de sedimento coletadas na área de Samaritá e Chácara

Chão Mineiro

Amostra	Th ± DP [ppm]	U ± DP [ppm]	K ± DP [%]
CCM01	1.28 ± 0.05	0.74 ± 0.08	0.27 ± 0.01
STAF04	1.46 ± 0.15	0.80 ± 0.07	0.68 ± 0.05
STAF07	1.23 ± 0.07	0.98 ± 0.04	1.31 ± 0.08
STAF08	1.27 ± 0.15	0.24 ± 0.03	0.65 ± 0.03

**Fonte:** autor da tese.

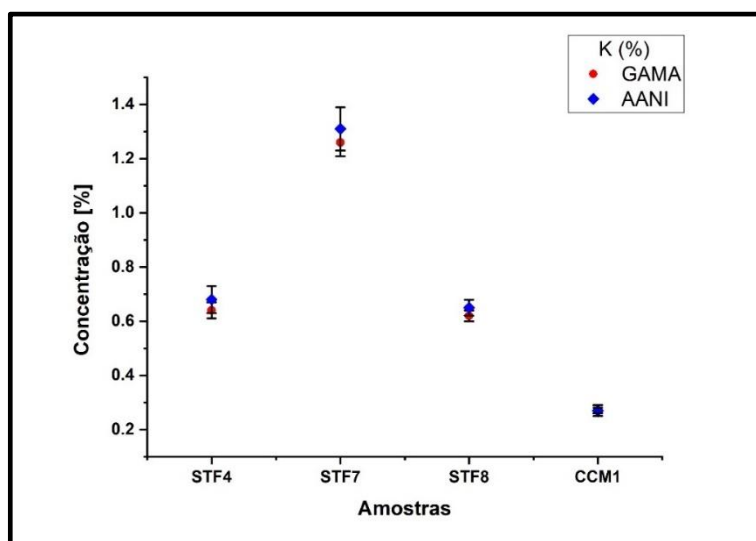
Ao comparar os resultados das Tabelas 10 e 12, pode-se notar que a média da concentração dos elementos está em boa concordância com os valores obtidos pelos métodos analíticos. A diferença entre as concentrações de radionuclídeos obtidas por espectroscopia de raios- $\gamma$  e AANI foi menor para K e U e um pouco maior para Th.

Os resultados apresentados destacam a estreita concordância entre os métodos analíticos. Para destacar a estreita concordância entre os métodos analíticos, foi utilizada a comparação gráfica para tentar estabelecer semelhanças, quando possível, entre as medidas obtidas pela espectroscopia de raios- $\gamma$  e AANI, com todas as amostras projetadas em cada gráfico (Figuras 63, 64 e 65).



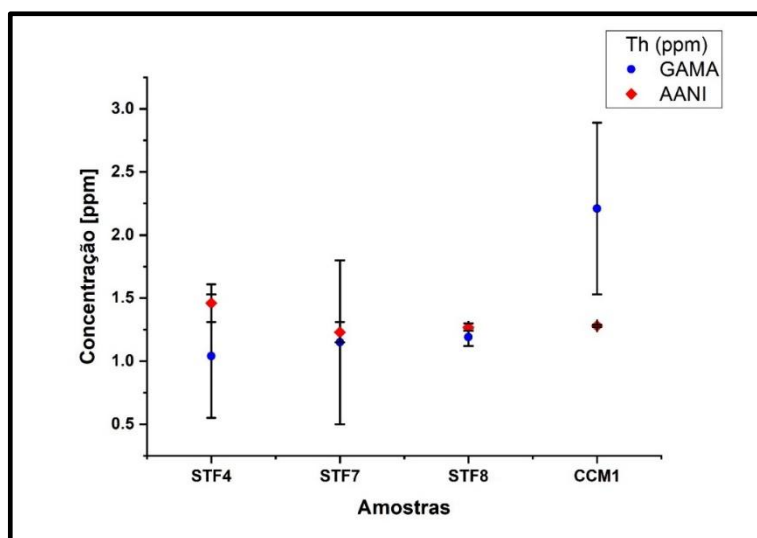
Dessa forma, pode-se constatar que os resultados obtidos por espectroscopia de raios- $\gamma$  e AANI podem ser utilizados para calcular a dose anual e desta forma, contribuir para precisão dos métodos dosimétricos.

**Figura 63** - Gráfico de correlação entre as concentrações em massa de K medidas por espectroscopia de raios gama e AANI das amostras de sedimento coletadas nas áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro



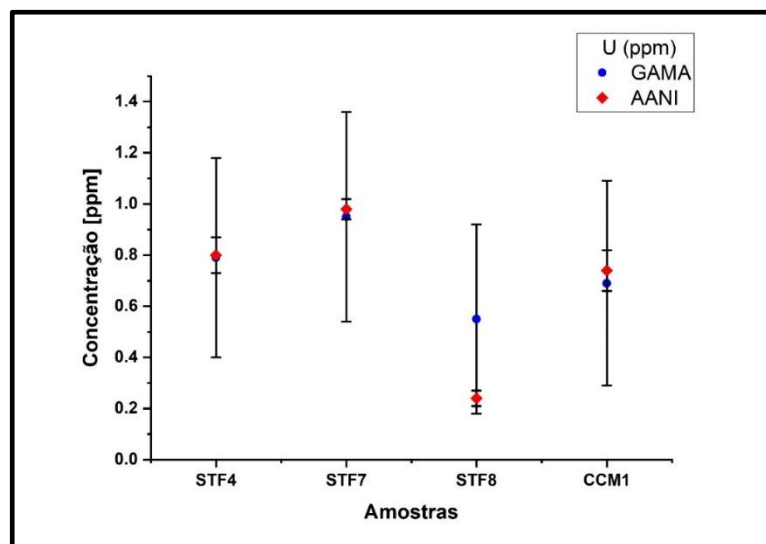
Fonte: autor da tese.

**Figura 64** - Gráfico de correlação entre as concentrações em massa de Th medidas por espectroscopia de raios gama e AANI das amostras de sedimento coletadas nas áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro.



Fonte: autor da tese.

**Figura 65** - Gráfico de correlação entre as concentrações em massa de U medidas por espectroscopia de raios gama e AANI das amostras de sedimento coletadas nas áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro.



**Fonte:** autor da tese.

Os gráficos das Figuras 63, 64 e 65 demonstram correlação clara e forte para o elemento K, U e Th. Para inferir sobre estas comparações, a AANI e a espectroscopia de raios- $\gamma$  são capazes de analisar com precisão U, Th e K, porém a AANI é mais indicada para analisar amostras que contenham concentrações mais próxima do limite de quantificação.

### 5.5 Dose anual (Dan)

Os grãos de quartzo estão sujeitos à radiação do ambiente. Entretanto, o ataque aos grãos de quartzo com ácido fluorídrico remove a camada superficial, assim a maior parte da camada irradiada pelas partículas  $\alpha$  pode ser removida. O componente externo da dose é assim constituído pelas frações das radiações  $\beta$  e  $\gamma$ , acrescentada a contribuição dos raios cósmicos.

A dose anual estudada nesse trabalho depende das concentrações dos radioisótopos ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ ) presentes na amostra, e foram determinadas por AANI no laboratório CRPq (IPEN-CNEN/SP). A dose anual é definida pela Equação 15.

A Tabela 13 mostra os dados usados para estimar a dose anual (Dan) para as diferentes amostras. A dose de raios- $\gamma$  utilizada no cálculo leva em conta o fator de atenuação desta radiação nas diferentes amostras (AITKEN, 1985; VALLADAS, 1985).

**Tabela 13** - Dados de concentração Th, U, K e estimativa da dose anual (Dan)

Amostra	Th $\pm$ DP [ppm]	U $\pm$ DP [ppm]	K $\pm$ DP [%]	Dose Anual $\pm$ DP [mGy/ano]
CCM01	1.28 $\pm$ 0.05	0.74 $\pm$ 0.08	0.27 $\pm$ 0.01	0.57 $\pm$ 0.02
STAF04	1.46 $\pm$ 0.15	0.80 $\pm$ 0.07	0.68 $\pm$ 0.05	0.94 $\pm$ 0.08
STAF07	1.23 $\pm$ 0.07	0.98 $\pm$ 0.04	1.31 $\pm$ 0.08	1.50 $\pm$ 0.07
STAF08	1.27 $\pm$ 0.15	0.24 $\pm$ 0.03	0.65 $\pm$ 0.03	0.87 $\pm$ 0.03

**Fonte:** autor da tese.

## 5.6 Termoluminescência (TL)

Termoluminescência (TL) para as áreas geográficas estudadas. Inicialmente, realizamos testes preliminares deste método em uma amostra de grãos que foi irradiada em laboratório.

O pó de grãos foi dividido em cinco lotes, cada um irradiado com doses de 2 Gy, 5 Gy, 12 Gy, 25 Gy e 50 Gy, utilizando um irradiador gama. A abordagem adotada para determinar a intensidade do sinal TL na amostra de grãos consistiu na identificação do pico de maior intensidade a 325°C. Além disso, procedeu-se ao pré-aquecimento das alíquotas a 220°C/10s, com o objetivo de eliminar picos de baixa temperatura que se sobrepõem parcialmente ao pico principal.

As medidas da intensidade do sinal TL foram realizadas na fração de 180-90  $\mu$ m. Na Tabela 14, encontram-se registradas as médias dos valores da intensidade do sinal TL máximo correspondente ao pico de 325°C, tanto para a amostra natural CCM01 quanto para as amostras irradiadas em laboratório.

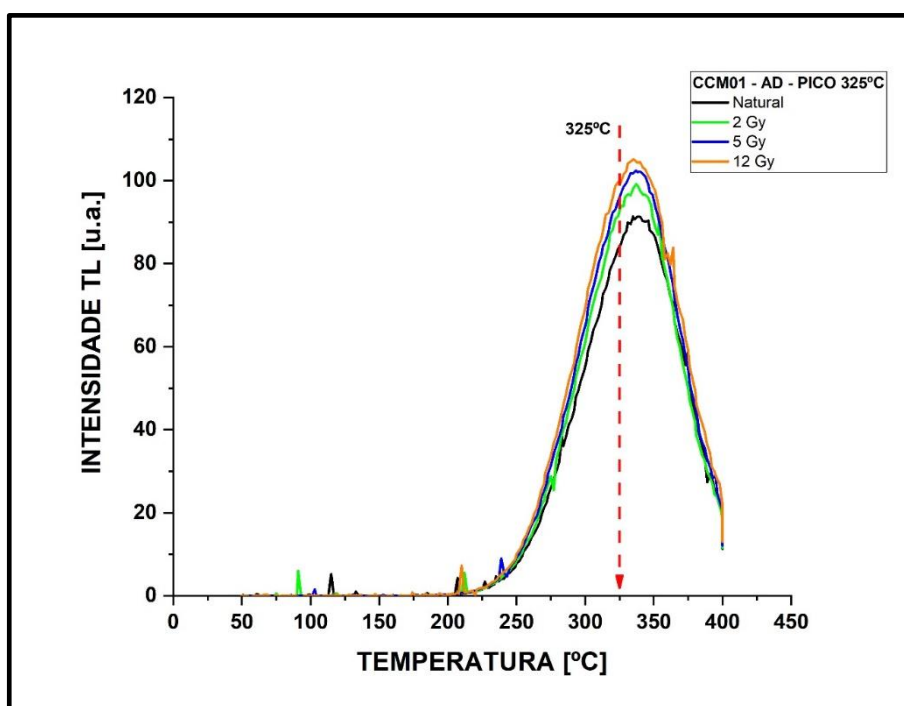
**Tabela 14** - Valores da intensidade do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra CCM01 natural, doses adicionadas, suas respectivas média, desvio padrão (DP) e o desvio padrão relativo (DPR).

DOSE [Gy]	M1	M2	M3	M4	M5	MÉDIA	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
0	83.65	74.86	85.83	78.60	89.77	82.54	7.14	1.30	1.72	0.81
2	73.03	99.18	91.43	86.92	98.26	89.76	11.84	1.57	1.72	0.24
5	107.51	86.12	99.66	89.55	87.10	93.99	9.87	1.46	1.72	0.46
12	99.43	94.02	100.45	93.93	95.15	96.60	3.22	1.24	1.72	0.98
25	102.17	101.52	108.11	105.90	95.03	102.54	4.87	1.50	1.72	0.37

**Fonte:** autor da tese.

De maneira geral, a incerteza em relação à média dos valores da intensidade TL variou entre 3% e 12%. Além disso, as curvas de crescimento apresentaram uma tendência próxima a uma saturação exponencial, conforme ilustrado na Figura 66.

**Figura 66-** Curva de crescimento da intensidade do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra CCM01 natural e doses adicionadas



**Fonte:** autor tese.

Após a construção das curvas de crescimento do sinal TL, foi determinada a TL residual para a amostra de grãos. Para isso, seis alíquotas das amostras de grãos, variando

entre 180 e 90  $\mu\text{m}$ , foram expostas à luz solar por diferentes períodos. A Figura 67 ilustra a diminuição do sinal TL para a amostra CCM01 em relação ao tempo de exposição à luz solar natural.

É possível notar que, após uma exposição de 100 minutos, o sinal TL na faixa de 225 a 400°C da amostra diminui para cerca de 51% de seu valor inicial e se estabiliza após 300min de exposição à luz solar. A Tabela 15 apresenta os resultados da intensidade do sinal TL das amostras de grãos após o tempo de exposição à luz solar.

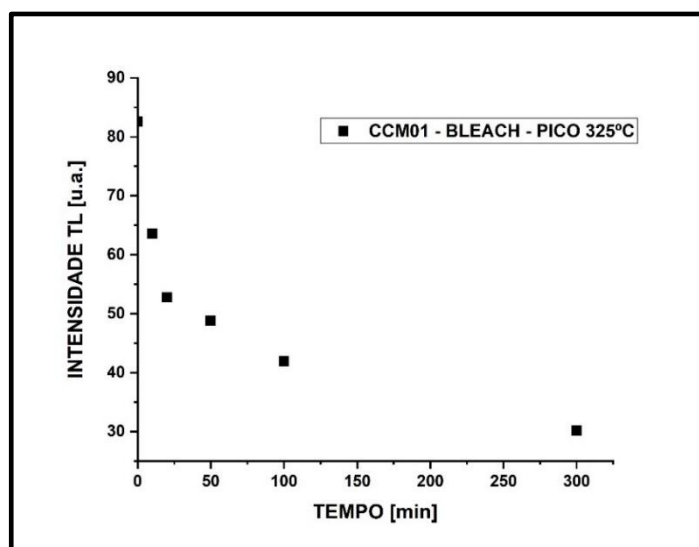
**Tabela 15** - Valores da intensidade do sinal TL residual obtida utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra CCM01 após o tempo de exposição a luz solar.

Tempo de exposição ao sol [min]	INTENSIDADE TL [u.a.]
0	82.54
10	63.52
20	52.74
50	48.83
100	41.95
300	30.21

**Fonte:** autor da tese.

Esses resultados parecem corroborar a hipótese do branqueamento parcial do sinal TL na faixa de 225 a 400°C da amostra após sua exposição ao sol, antes do soterramento, e independentemente de qualquer aquecimento. Desse modo, o resultado do procedimento de “bleach” solar não pode ser usado para datação de sedimento arenoso.

**Figura 67** - Curvas de decaimento do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra CCM01 após exposição à luz solar.



**Fonte:** autor da tese.

A Tabela 16 exhibe os valores da intensidade do sinal TL natural, da intensidade do sinal TL residual e da intensidade do sinal TL corrigido, utilizando o máximo correspondente ao pico de 325°C para a amostra CCM01.

**Tabela 16** - Valores da intensidade média do sinal TL natural, TL residual e TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra CCM01.

DOSE [Gy]	TL NATURAL [u.a.]	TL RESIDUAL [u.a.]	TL CORRIGIDO [u.a.]
0	82.54	52.33	30.21
2	89.76	52.33	37.43
5	93.99	52.33	41.66
12	96.60	52.33	44.27
25	102.54	52.33	50.21

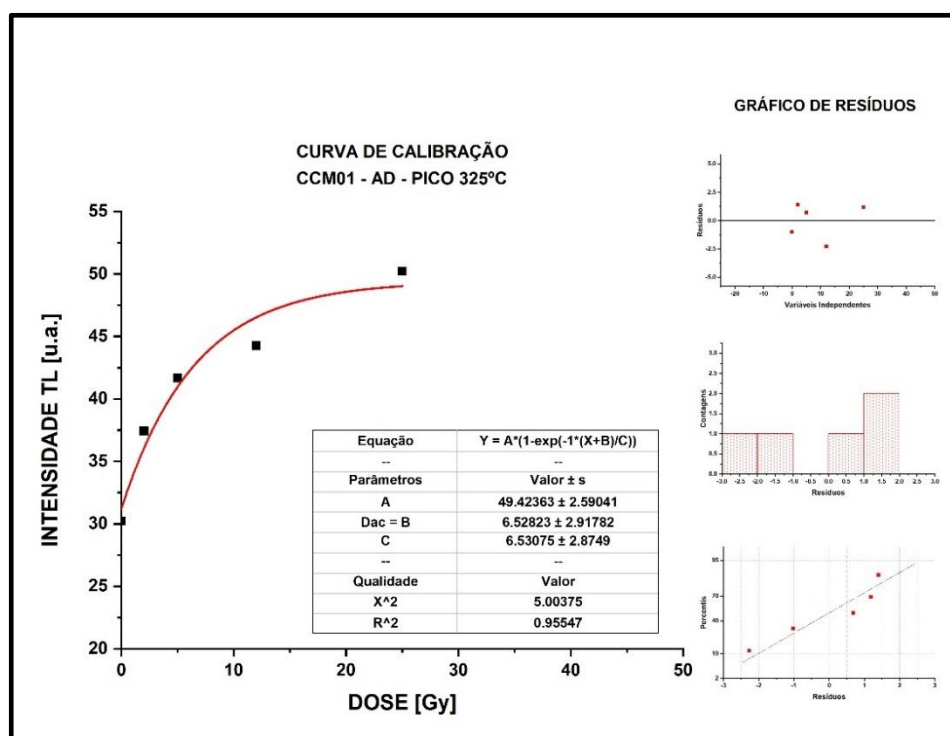
**Fonte:** autor da tese.

Para determinar a Dose Acumulada (Dac), exploramos o sinal TL utilizando o máximo correspondente ao pico de 325°C, aplicando o protocolo de múltiplas alíquotas (MA) e doses aditivas (Da). Após calcular a intensidade do sinal TL corrigido, conforme demonstrado na Tabela 16, plotamos um gráfico da intensidade do sinal TL corrigido, utilizando o máximo correspondente ao pico de 325°C, em relação à dose adicionada em

laboratório (Figura 68). Utilizamos 5 réplicas por dose adicionada para construir as curvas de crescimento da intensidade do sinal TL em função da dose para cada alíquota utilizada.

Através da Equação 13, determinamos o valor da  $D_{ac}$  e a sua respectiva incerteza, como ilustra a Figura 68. A  $D_{ac}$  para a amostra CCM01 foi de  $6,53 \pm 2,92$  Gy.

**Figura 68** - Curva de calibração do sinal TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico  $325^{\circ}\text{C}$  para amostra CCM01 utilizando método aditivo e múltiplas alíquotas.



**Fonte:** autor da tese.

As curvas da Termoluminescência (TL) apresentam formas bastante sinuosas. Nesse cenário, considera-se que a extrapolação exponencial da curva aditiva, com interceptação no eixo das abscissas, fornece um valor não realista para a  $D_{ac}$ .

Um resumo para  $D_{ac}$ ,  $D_{an}$  e as estimativas de idade para as amostras CCM01, STAF04, STAF07 e STAF08 encontra-se na Tabela 17. Os cálculos para estimar as idades dos sedimentos foram realizados utilizando a Equação 12.

**Tabela 17** - Dose acumulada (Dac) estimada por TL, dose anual (Dan) estimada por AANI e idade das amostras CCM01, STAF04, STAF07 e STAF08 coletadas no sedimento arenoso das áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).

Amostras	Dose Acumulada [Gy]	Dose Anual [mGy/ano]	Idade [10 <sup>3</sup> ano]	Profundidade [cm]
CCM01	6.53 ± 2.92	0.57 ± 0.02	11.44 ± 5.32	120
STAF04	16.23 ± 2.67	0.94 ± 0.08	17.27 ± 3.19	40
STAF07	115.96 ± 41.04	1.50 ± 0.07	77.36 ± 27.65	80
STAF08	73.86 ± 11.34	0.87 ± 0.03	87.89 ± 13.38	160

**Fonte:** autor da tese.

Conforme observado na Tabela 17, a amostra CCM01 apresentou Dac estimada em  $6.53 \pm 2.92$  Gy, com uma taxa de Dan de  $0.57 \pm 0.02$  mGy/ano. A idade estimada para essa amostra é de  $11.44 \pm 5.32$  mil anos, e ela foi coletada a uma profundidade de 120 cm. A amostra STAF04 revelou Dac de  $16.23 \pm 2.67$  Gy e Dan de  $0.94 \pm 0.08$  mGy/ano. Sua idade estimada é de  $17.27 \pm 3.19$  mil anos, e foi coletada a uma profundidade de 40 cm. A amostra STAF07 mostrou Dac significativa de  $115.96 \pm 41.04$  Gy, com Dan de  $1.50 \pm 0.07$  mGy/ano. Sua idade estimada é de  $77.36 \pm 27.65$  mil anos, e ela foi coletada a uma profundidade de 80 cm. Neste caso, a amostra STAF08 apresentou Dac de  $73.86 \pm 11.34$  Gy e Dan de  $0.87 \pm 0.03$  mGy/ano. Portanto, sua idade estimada é de  $87.89 \pm 13.38$  mil ano, e foi coletada a uma profundidade de 160 cm.

Esses resultados são de grande relevância para a compreensão da história geológica e ambiental das regiões estudadas. Nesse sentido, as idades obtidas por TL permitem reconstruir eventos passados e proporciona insights valiosos sobre os processos que moldaram o ambiente ao longo do tempo.

Além das datações obtidas por TL, foram realizadas análises de datação por <sup>14</sup>C nas quatro amostras de sedimento, CCM01, STAF04, STAF07 e STAF08. Essas análises foram realizadas pela renomada empresa Beta Analítica, localizada no estado de Miami, EUA, especializada em datações por radiocarbono de alta precisão. Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 18.



**Tabela 18** - Idades obtidas por  $^{14}\text{C}$  das amostras CCM01, STAF04, STAF07 e STAF08 coletadas no sedimento arenoso das áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).

Código LACIFID	Código BETA	Idade Convencional (BP) [10 <sup>3</sup> anos]	Idade Calibrada 95.4% de Probabilidade [10 <sup>3</sup> anos]	Profundidade do ponto de coleta (cm)
CCM01	624204	1.40 ± 0.03	0.91 – 0.66	120
STAF04	624201	4.19 ± 0.03	4.26 – 3.90	40
STAF07	624202	5.78 ± 0.03	6.17 – 5.85	80
STAF08	624203	5.93 ± 0.03	6.29 – 5.99	160

**Fonte:** autor da tese.

A amostra CCM01, apresentou uma idade convencional de  $1.40 \pm 0.03$  mil anos. No entanto, a idade calibrada com 95.4% de probabilidade varia entre 0.91 e 0.66 mil anos. Essa amostra foi coletada a uma profundidade de 120 cm. A amostra STAF04, revelou uma idade convencional de  $4.19 \pm 0.03$  mil anos. A idade calibrada com 95.4% de probabilidade abrange um intervalo entre 4.26 e 3.90 mil anos. A profundidade de coleta dessa amostra foi de 40 cm. A amostra STAF07, apresentou uma idade convencional de  $5.78 \pm 0.03$  mil anos. A idade calibrada com 95.4% de probabilidade varia entre 6.17 e 5.85 mil anos. Essa amostra foi coletada a uma profundidade de 80 cm. Por fim, a amostra STAF08, mostrou uma idade convencional de  $5.93 \pm 0.03$  mil anos. A idade calibrada com 95.4% de probabilidade abrange um intervalo entre 6.29 e 5.99 mil anos. Essa amostra foi coletada a uma profundidade de 160 cm. As idades calibradas indicam os intervalos mais prováveis para as idades reais das amostras, considerando a incerteza associada.

Uma parte fundamental do estudo envolveu a comparação das idades estimadas por diferentes técnicas de datação  $^{14}\text{C}$  e TL. Essas técnicas nos proporcionaram uma visão abrangente da cronologia das camadas de sedimento nas áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro, localizadas em São Vicente, SP.

A Tabela 19 resume as idades obtidas para quatro amostras de sedimento coletadas em profundidades variadas. É importante notar que as idades apresentadas estão em unidades de mil anos para facilitar a comparação direta entre as técnicas.

**Tabela 19** – Idades obtidas por  $^{14}\text{C}$  e TL das amostras CCM01, STAF04, STAF07 e STAF08 coletadas no sedimento arenoso das áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).

Amostras	Idade $^{14}\text{C} \pm \text{DP}$ [10 <sup>3</sup> ano]	Idade TL $\pm \text{DP}$ [10 <sup>3</sup> ano]	Profundidade [cm]
CCM01	1.40 $\pm$ 0.03	11.44 $\pm$ 5.32	120
STAF04	4.19 $\pm$ 0.03	17.27 $\pm$ 3.19	40
STAF07	5.78 $\pm$ 0.03	77.36 $\pm$ 27.65	80
STAF08	5.93 $\pm$ 0.03	87.89 $\pm$ 13.38	160

**Fonte:** autor da tese.

Ao analisar os resultados, pode-se observar que, para amostra CCM01, a datação por  $^{14}\text{C}$  forneceu uma idade relativamente jovem de  $1.40 \pm 0.03$  mil anos, enquanto o método TL estimou idades consideravelmente mais antigas, com valores de  $11.44 \pm 5.32$  mil anos. Essa discrepância indica que a amostra CCM01 provavelmente contém material orgânico recente misturado com sedimentos mais antigos.

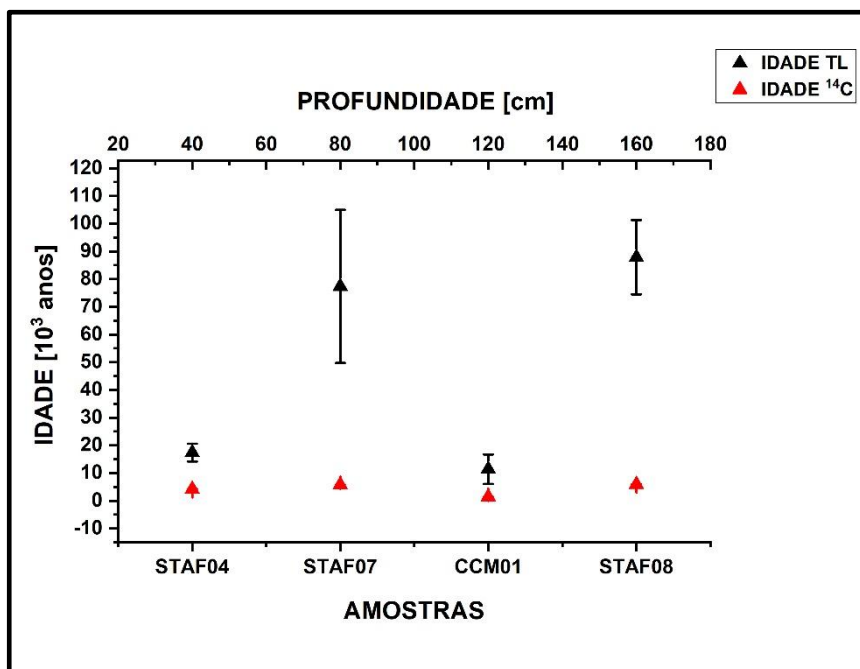
Da mesma forma, a amostra STAF04 apresenta tendência semelhante, onde o  $^{14}\text{C}$  estimou uma idade mais jovem de  $4.19 \pm 0.03$  mil anos em comparação com a idade mais antiga obtida por TL  $17.27 \pm 3.19$  mil anos. Isso sugere uma possível presença de material orgânico mais jovem ou perturbações na camada de sedimento.

As amostras STAF07 e STAF08, também exibem diferenças notáveis nas idades estimadas pelos dois métodos. O  $^{14}\text{C}$  forneceu idades mais jovens de  $5.78 \pm 0.03$  mil anos para STAF07 e  $5.93 \pm 0.03$  mil anos para STAF08, enquanto por TL indicaram idades consideravelmente mais antigas de  $77.36 \pm 27.65$  mil anos para STAF07 e  $87.89 \pm 13.38$  mil anos para STAF08.

Essas discrepâncias ressaltam a complexidade das camadas de sedimento nessas áreas de estudo e podem indicar processos de mistura ou deposição intermitente ao longo do tempo.

A Figura 69 apresenta essa comparação de idades entre as três técnicas, destacando as variações nas estimativas de idade para cada amostra. Essa análise comparativa é crucial para a interpretação precisa da história geológica e ambiental das áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro, fornecendo informações relevantes sobre os eventos que moldaram esses sedimentos ao longo de milênios.

**Figura 69** - Gráfico de correlação entre as idades obtidas por  $^{14}\text{C}$  e TL das amostras CCM01, STAF04, STAF07 e STAF08 coletadas no sedimento arenoso das áreas de Samaritá e Chácara Chão Mineiro (São Vicente/SP).

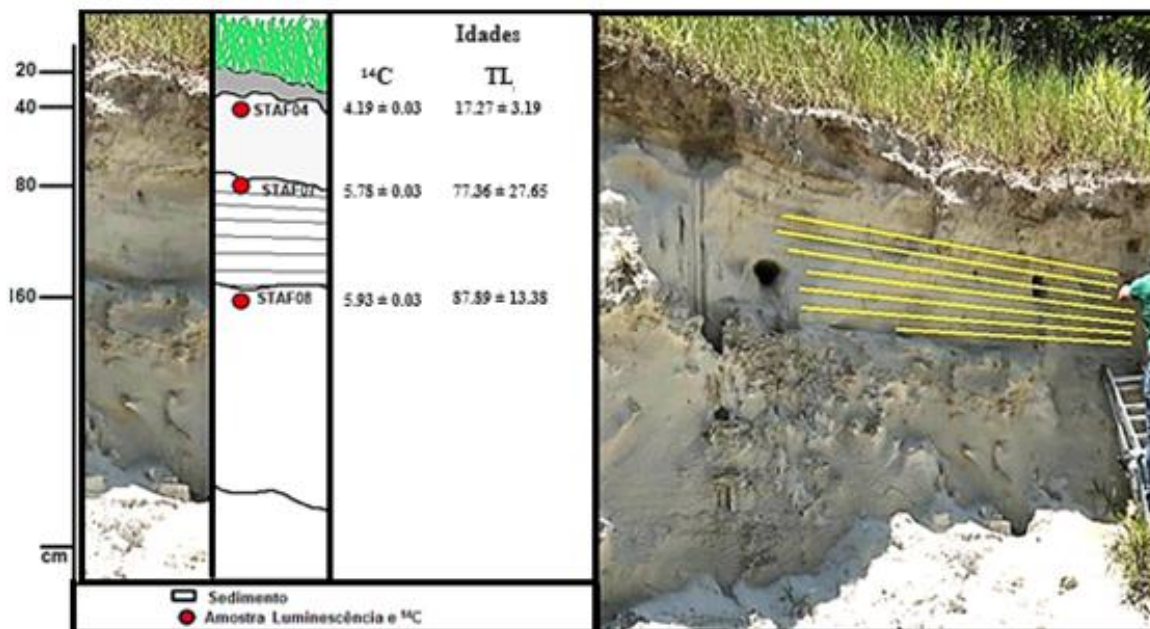


**Fontes:** autor da tese.

Pode-se notar uma superestimação muito clara das idades obtidas por TL nas amostras STAF07 e STAF08 o que leva a supor que o problema também pode estar relacionado a um mau clareamento inicial dos grãos de quartzo, em vez de uma estimativa incorreta da dose anual.

Na Figura 70, pode-se observar a estratigrafia, os pontos de coleta das amostras de sedimento e as idades obtidas por  $^{14}\text{C}$  e TL coletadas nas áreas de Samaritá, localizadas em São Vicente/SP. A estratigrafia é essencial para compreender a disposição das camadas de sedimento ao longo do tempo. Essas idades são fundamentais para estabelecer a cronologia das camadas sedimentares e entender quando esses materiais foram depositados.

**Figura 70** – Fotografia do corte do terraço de Samaritá (São Vicente/SP) identificando a posição dos pontos de coleta das amostras, os estratos do processo deposicional e as idades obtidas por  $^{14}\text{C}$  e TL.



**Fonte:** autor da tese.

A combinação da estratigrafia com as idades obtidas por esses métodos de datação são cruciais para uma análise abrangente e precisa das amostras de sedimento. Em resumo, as diferenças nas idades obtidas por  $^{14}\text{C}$  e TL enfatizam a complexidade das camadas de sedimento e a importância de considerar múltiplas técnicas de datação para uma compreensão abrangente da cronologia geológica.

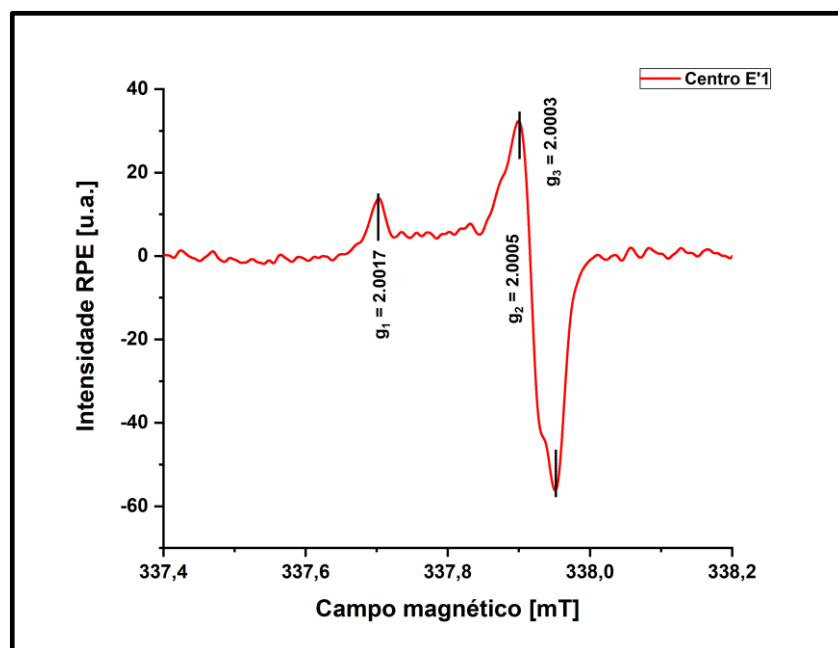
### 5.7 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A maioria dos autores recomenda o uso do centro paramagnético de titânio Ti, representado pela estrutura  $[\text{TiO}_4]^0$ , ou alumínio Al, representado por  $[\text{AlO}_4]^0$ , para determinar a Dac em grãos de quartzo extraídos de sedimentos marinhos, fluviais ou eólicos. No entanto, em algumas situações, a medida da intensidade EPR desses sinais pode ser dificultada pela presença de centros de peroxy (OHC), representados por  $[\text{SiO}_5]^-$ .

Ao realizar as medidas de EPR nas amostras de grãos, foi possível identificar os centros paramagnéticos correspondentes a alguns dos sinais utilizados para datação.

Entre os sinais identificados, destacam-se o centro E'1, representado pelas estruturas  $[\text{SiO}_3]^+$  e  $[\text{SiO}_3]^{3-}$ , o centro de titânio  $[\text{TiO}_4]^0$  e o centro de peroxy  $[\text{SiO}_5]^-$ , como demonstrado nas Figuras 71, 72 e 73, respectivamente. No entanto, é importante ressaltar que as mesmas amostras de grãos não apresentaram o sinal característico do centro de alumínio  $[\text{AlO}_4]^0$ , conforme ilustrado na Figura 74.

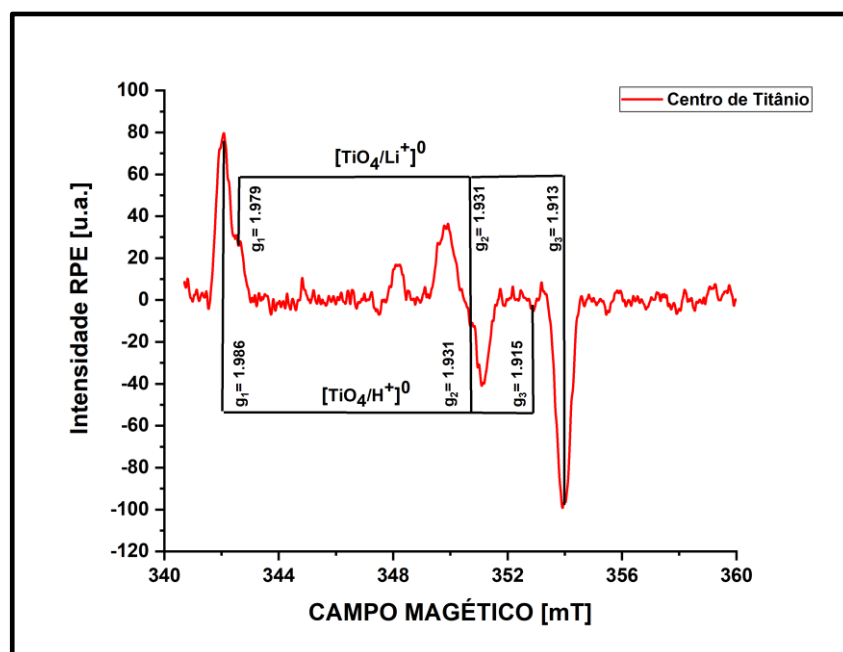
**Figura 71** - Espectro de EPR do centro E'1  $[\text{SiO}_3]^+ [\text{SiO}_3]^{3-}$  para amostra de grãos extraídos do sedimento arenoso da área de Samaritá, São Vicente, estado de São Paulo.



**Fonte:** autor da tese.

A datação por EPR é um método baseado nos mesmos princípios da datação por luminescência. Nesse método, um elétron desemparelhado pode ser gerado pela exposição à radiação natural e, em seguida, aprisionado na estrutura do mineral. Na datação por EPR, a quantidade de elétrons desemparelhados é medida como a intensidade do sinal (IKEYA; OHMURA, 1981; MARTIN, 1997). Alguns desses defeitos paramagnéticos, como Al ou Ti, estão presentes nas estruturas dos minerais naturais, dessa forma, os centros de Al e Ti podem ser empregados na datação por EPR (TOYODA, et al., 1995).

**Figura 72** - Espectro de EPR do centro de Titânio  $[\text{TiO}_4]^0$  para amostra de grãos extraídos do sedimento arenoso da área de Samaritá, São Vicente, estado de São Paulo.



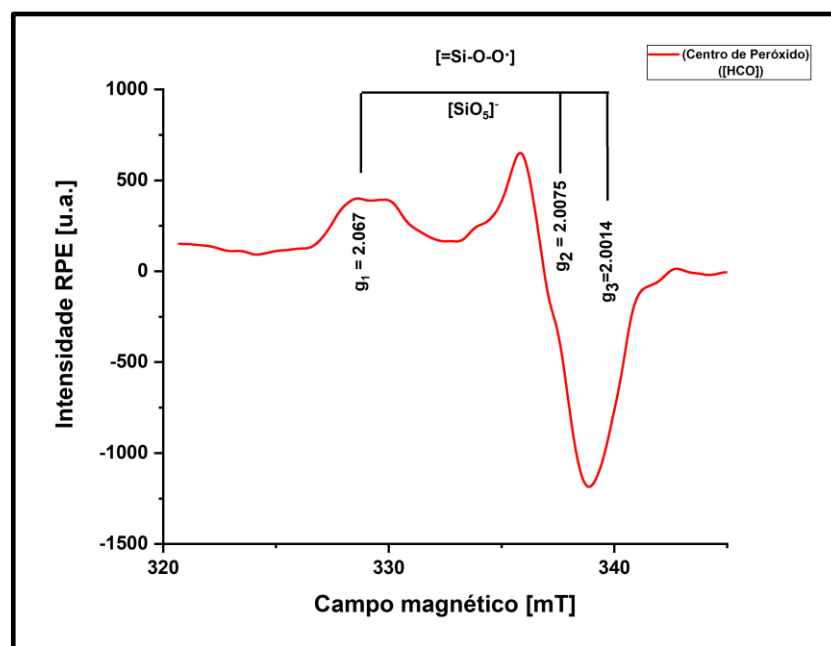
**Fonte:** autor da tese.

O centro E'1 pode ser definido como sendo um elétron desemparelhado em uma vacância de oxigênio (TOYODA; IKEYA, 1994). Os valores para o fator-g do centro E'1 são  $g_1$  2.0017,  $g_2$  2.0005 e  $g_3$  2.0003 (IKEYA, 1993). O sinal do centro E'1 encontrado nas amostras de grãos de Samaritá pode ser visto na Figura 71.

Um átomo de Titânio (Ti) pode substituir um átomo de silício. Quando irradiado, o átomo de Ti aprisiona um elétron e forma um centro de Ti,  $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^0$ , onde  $\text{M}^+$  pode ser um átomo de raio pequeno e da família dos alcalino, por exemplo,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ . Sendo assim, pode existirem três tipos de centros de Ti: o centro Ti-Li, Ti-H e Ti-Na, cada um com seus respectivos valores para fator-g (ISOYA et al., 1983).

Na Figura 72 pode-se observar o centro Ti-Li,  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$  e os valores encontrados para o fator g são 1,979, 1,931 e 1,913. Pode-se observar também o centro Ti-H,  $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ . Os fatores anisotrópicos g identificados para Ti-H foram de 1,986, 1,931 e 1,915 respectivamente. Na mesma figura não foi possível identificar o centro Ti-Na.

**Figura 73** - Espectro de EPR do centro de peroxy  $[\text{SiO}_5]^-$  para amostra de grãos extraídos do sedimento arenoso da área de Samaritá, São Vicente, estado de São Paulo.



**Fonte:** autor da tese.

Com base na Figura 72 e nos experimentos descritos na literatura por RINNEBERG e WEIL (1972), é possível notar que o sinal do centro de Ti encontrado nas amostras de grãos extraídas dos terraços de Samaritá apresenta deformações.

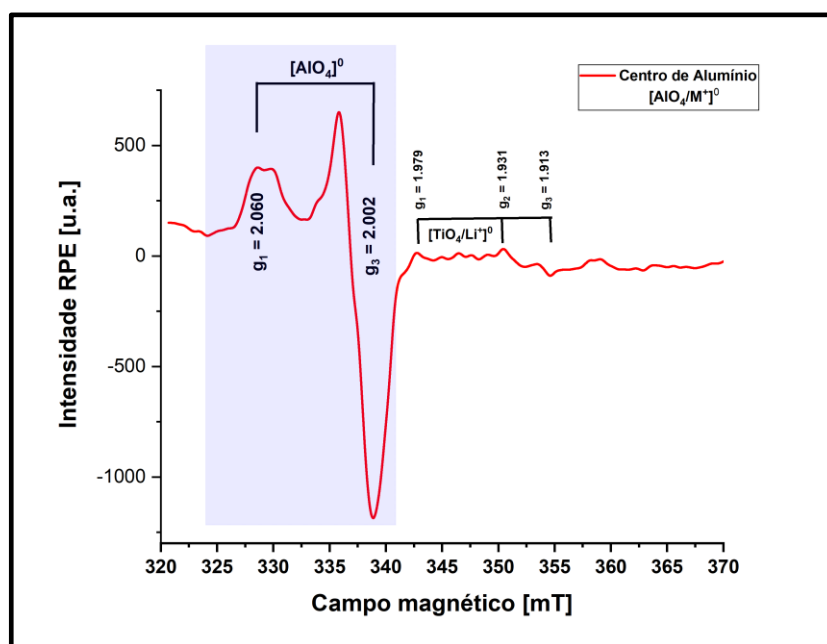
O centro de alumínio é composto por um átomo de alumínio que substitui um átomo de silício na estrutura do silicato. Após a irradiação, um buraco de elétron pode ser capturado por essa estrutura, levando à liberação de um íon alcalino e, conseqüentemente, à formação do centro de alumínio,  $[\text{AlO}_4]^\ominus$ . Segundo NUTTALL e WEIL (1981), o espectro de EPR do centro de Al é constituído por três fatores-g diferentes com seus valores de  $g_1$  2.060;  $g_2$  2.009 e  $g_3$  2.002.

A Figura 74 apresenta o espectro de EPR do centro Al das amostras de grãos de Samaritá. É possível observar que o centro está incompleto. Conforme descrito por TOYODA e FALGUÈRES (2003), a deformação do centro de Al está relacionada à sobreposição entre os centros de OHC e Al.

Como ilustrado na Figura 73, o centro de OHC é bastante intenso, com uma diferença considerável entre o pico máximo e o pico mínimo, chegando a aproximadamente 2000 unidades arbitrárias. A hipótese de sobreposição dos centros de Al e OHC levantada neste estudo parece bastante plausível. Isso se deve ao fato de que, na

amostra de grãos de Samaritá, a intensidade do sinal EPR do centro de OHC mostra uma intensidade EPR bastante desproporcional quando comparada com o mesmo sinal encontrado na literatura (IKEYA, 1993).

**Figura 74** - Espectro de EPR do centro de alumínio  $[\text{AlO}_4]^\circ$  para amostra de grãos extraídos do sedimento arenoso da área de Samaritá, São Vicente, estado de São Paulo.



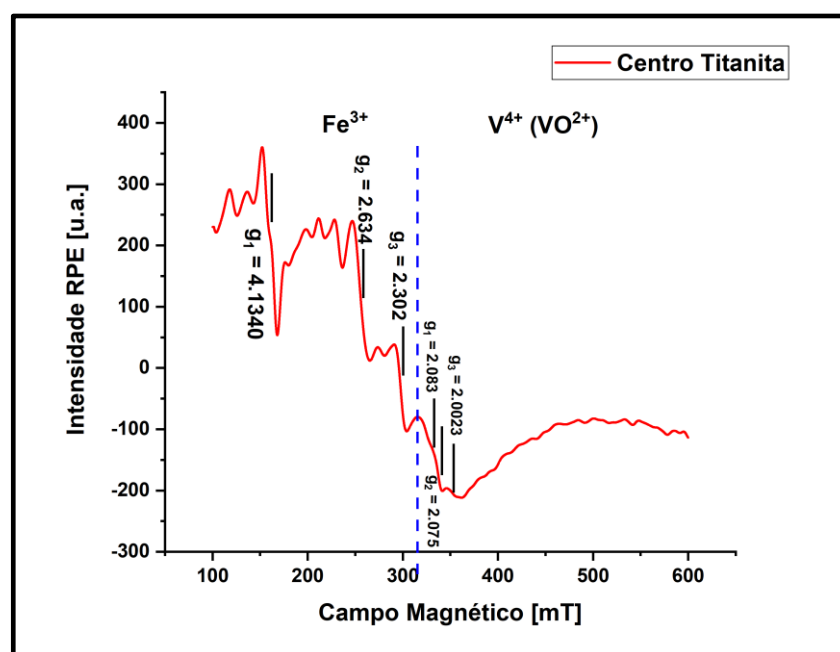
**Fonte:** autor da tese.

Adicionalmente, os estudos de USAMI et al. (2009) demonstraram a correlação entre as concentrações do elemento Al e a intensidade do sinal EPR do centro de Al nas amostras de grãos. Os resultados de concentração de Al, obtidos por FRX, estão apresentados na Tabela 7 para as amostras de grãos extraídas do sedimento arenoso de Samaritá. Observa-se que, na Tabela 7, que após o tratamento químico, a concentração do elemento Al nas amostras de grãos encontra-se em níveis bastante baixos.

A Figura 75 apresenta o espectro de EPR do centro paramagnético da titanita presente na amostra de grãos extraídos do sedimento arenoso de Samaritá (São Vicente/SP). Esse centro é uma combinação de dois outros centros, o centro de  $\text{Fe}^{3+}$  e de  $\text{VO}^{2+}$  (PINHEIRO et al., 2021). Os valores identificados na Figura 75 para o fator-g do  $\text{Fe}^{3+}$  são  $g_1$  4.134,  $g_2$  2.634,  $g_3$  2.302 e  $\text{V}^{4+}(\text{VO}^{2+})$  foram  $g_1$  2.083,  $g_2$  2.075 3,  $g_3$  2.0023.



**Figura 75** - Espectro de EPR do centro da Titanita para amostra de grãos realizada à temperatura ambiente mostrando o centro  $F^{3+}$ ,  $V^{4+}(VO^{2+})$  e a posição do respectivo fator-g.



**Fonte:** autor da tese.

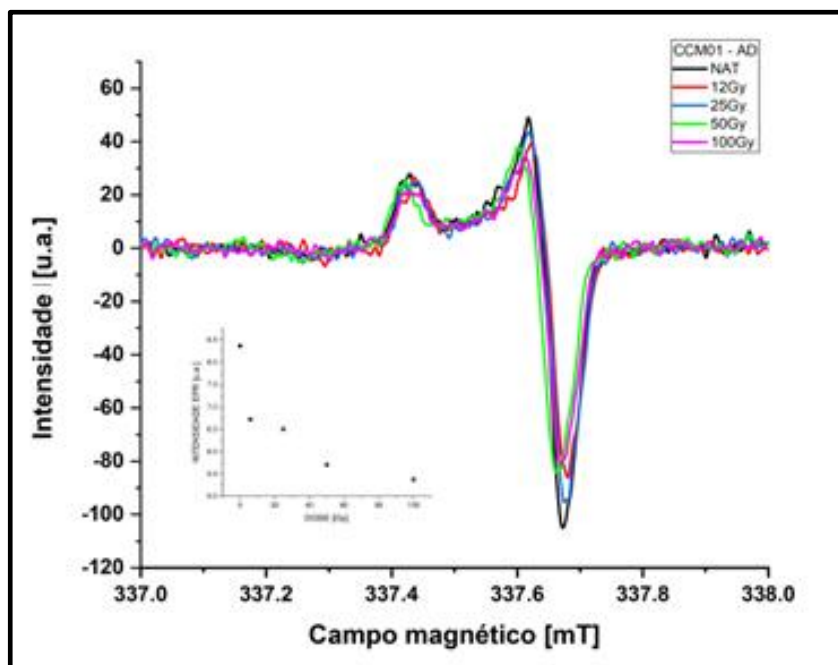
A estrutura do quartzo é estável e bem definida, organizada em tetraedros de  $SiO_4$ . Tem sido objeto de numerosos estudos. O centro  $E^1$  corresponde a defeitos associados à falta de oxigênio e pode ser formado pela presença de um elétron não pareado entre dois átomos de silício. Apesar de ser termicamente estável e sensível à radiação  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  proveniente de radionuclídeos naturais, esse centro não apresenta "bleach óptico". Portanto, alguns autores não o recomendam o sinal do centro  $E^1$  para a datação de sedimentos (IKEYA, 1993).

Nesta parte do trabalho, é apresentada a correlação da intensidade do sinal do centro  $E^1$  com a dose gama adicionada em laboratório. Nesse caso, a amostras de grãos tratada com  $H_2O_2$ , HF e HCl foi utilizada.

A amostra de grãos de quartzo foi dividida em cinco lotes e irradiada com doses de 12 Gy, 25 Gy, 50 Gy e 100 Gy, utilizando um irradiador gama e uma fonte de cobalto-60. A abordagem utilizada para determinar a intensidade do sinal EPR do centro  $E^1$  na amostra de grãos envolveu o método de múltiplas alíquotas (MA) e dose aditiva (AD), em que a altura máxima entre o vale e o pico máximo do centro  $E^1$  foi medida.

A Figura 76 apresenta a curva da intensidade do sinal  $E^1$  em relação à dose de radiação gama adicionada em laboratório.

**Figura 76** - Curva de crescimento da intensidade do sinal EPR do centro E'1 obtido utilizando a intensidade máxima do sinal para amostra CCM01 natural e doses adicionadas pelo método aditivo.



**Fonte:** autor da tese.

Pode-se observar na Figura 76 a correlação inversa da intensidade do sinal E'1 apresenta com a radiação  $\gamma$  adicionada para o método de doses aditivas. O sinal do centro E'1, ao contrário de outros centros paramagnéticos, demonstrou uma diminuição com o aumento da dose gama adicionada durante os experimentos em laboratório. No entanto, é importante ressaltar que o centro E'1 não apresenta esvaziamento óptico total, o que o torna menos adequado para fins de datação de sedimento cru. Essas características impactam a aplicação como um indicador confiável para estimar a idade de amostras sedimentares.

O centro de titânio, ao contrário de alguns outros centros paramagnéticos, exibe um comportamento de distorção do sinal à medida que a dose gama é adicionada. O centro de peroxy não demonstrou qualquer mudança significativa na intensidade do sinal em resposta à dose gama adicionada. Além disso, o centro de alumínio não foi identificado na amostra analisada. Dessa forma, essas observações são essenciais para avaliar a viabilidade desses centros paramagnéticos como indicadores confiáveis para a datação de sedimentos.

## 6 CONCLUSÃO

Uma abordagem que utiliza os sinais TL foi aplicada em grãos de quartzo retirados de amostras de depósitos marinhos do Pleistoceno Superior localizados no município de São Vicente, no litoral do Estado de São Paulo, Brasil.

Os resultados das análises FRX e DRX forneceram informações valiosas sobre a composição mineralógica das amostras em estudo. Ambos os métodos apontaram a presença significativa de Quartzo, Titanita e Ferruhidrita nas amostras analisadas. Essa concordância entre as técnicas de FRX e DRX reforça a confiabilidade desses resultados e a robustez das conclusões.

Além disso, as análises realizadas por MEV/EDS trouxeram um aspecto adicional ao estudo. Elas evidenciaram que o tratamento químico aplicado às amostras causou a desmineralização dos grãos de argilominerais. Esse fenômeno é de grande relevância, pois sugere que a composição mineralógica das amostras foi modificada pelo processo químico.

Essas observações consolidam a importância de empregar uma abordagem multidisciplinar ao analisar as amostras, combinando diferentes técnicas analíticas para obter uma compreensão mais completa e precisa da sua mineralogia e composição.

Nas amostras analisadas, as idades determinadas a partir dos sinais TL estão em concordância com a profundidade, porém não são consistentes quando comparadas com as idades obtidas por  $^{14}\text{C}$ . Os resultados do  $^{14}\text{C}$  indicam que as amostras de sedimento arenoso sofreram contaminação por matéria orgânica mais jovem, provavelmente devido ao transporte por águas turvas. Um indício desse processo de transporte é a presença de argilas nas camadas arenosas inferiores.

Dentro desse contexto, parece razoável utilizar os métodos de TL para datar grãos de quartzo extraídos de terraços arenosos com idades correspondentes ao período do Pleistoceno. Contudo, seria mais preciso, no futuro, conduzir uma abordagem semelhante, combinando as idades obtidas por radioisótopos  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , TL e LOE em depósitos que contenham sedimentos tanto fluviais quanto marinhos, a fim de testar e validar a abordagem do uso de vários métodos de datação.

## 7 REERÊNCIAS

AITKEN, M. J. Principles of radioactive dating. In: H. Y. GÖKSU, M. OBERHOFER, & D. F. R. *Scientific dating methods*. Norwell: Kluwer Academic Publishers Boston, 1991. p. 3–13.

AITKEN, M. J.; FLEMING, S. J. THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY IN ARCHAEOLOGICAL DATING. *Topics in Radiation Dosimetry*. Elsevier, 1972. p. 1–78. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780120665013500063>

ALAPPAT, L.; VINK, A.; TSUKAMOTO, S.; FRECHEN, M. Establishing the Late Pleistocene-Holocene sedimentation boundary in the southern North Sea using OSL dating of shallow continental shelf sediments. *Proceedings of the Geologists' Association*, v. 121, n. 1, , 2010.

ALEXANDERSON, H.; LANDVIK, J. Y.; MOLODKOV, A.; MURRAY, A. S. A multi-method approach to dating middle and late Quaternary high relative sea-level events on NW Svalbard - A case study. *Quaternary Geochronology*, v. 6, n. 3–4, , 2011.

ALVES, M E; MASCARENHAS, Y. P.; FRENCH, D. H.; VAZ, C. P. M. Rietveld-based mineralogical quantitation of deferrified oxisol clays. *Australian Journal of Soil Research*, v. 45, n. 3, , 2007.

ALVES, Marcelo Eduardo; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de Latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 2, , 2008.

ANDERS, L.; EINAR, S.; AUDUN, S.; JEAN, M. Relaxation-time determination from continuous-microwave saturation of EPR spectra. *Radiation Research*, v. 172, n. 6, , 2009.

APERS, D.; DEBUYST, R.; DECANNIERE, P.; DEJEHET, F.; LOMBARD, E. A criticism of the dating by electron paramagnetic resonance (ESR) of the stalagmitic floors of the Caune de l'Arago at Tautavel. *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory - Methods and Limits*, Cited by: 54, p. 533 – 550, 1981. Disponível em:

<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0005373650&partnerID=40&md5=1708cfa5ed349f4ab2de7e6aecc805cc>

ARCHILLA, J. F. R.; COELHO, S. M. M.; AURET, F. D.; NYAMHERE, C.; DUBINKO, V. I.; HIZHNYAKOV, V. Experimental observation of intrinsic localized modes in germanium. *Springer Series in Materials Science*, v. 221, , 2015.

ATKINS, E. Elements of X-ray Diffraction. *Physics Bulletin*, v. 29, n. 12, , 1978.

BALLARINI, M.; WALLINGA, J.; MURRAY, A. S.; HETEREN, S. Van; OOST, A. P.; BOS, A. J. J.; EIJK, C. W. E. Van. Optical dating of young coastal dunes on a decadal time scale. In: QUATERNARY SCIENCE REVIEWS, 2003, v. 22,

BEERTEN, K.; LOMAX, J.; CLÉMER, K.; STESMANS, A.; RADTKE, U. On the use of Ti centres for estimating burial ages of Pleistocene sedimentary quartz: Multiple-grain data from Australia. *Quaternary Geochronology*, v. 1, n. 2, , 2006.

BERGER, G. W. Thermoluminescence Dating. M. J. Aitken. Academic Press, Orlando/London, 1985, 351 pp., \$59.00. *Quaternary Research*. 1986. v. 26, p. 280–281.

Disponível em:

[https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0033589400023371/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0033589400023371/type/journal_article)

BETHE, H. A. Statistical Theory of Superlattices. 1997. p. 245–270. Disponível em:

[http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812795755\\_0010](http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812795755_0010)

BOS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*, v. 41, n. SUPPL. 1, p. S45–S56, dez. 2006. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350448707000157>

BRAGG, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 17, , 1913.

BRAGG, W. L.; THOMSON, J. J. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 17, , 1914.

BRÄUNLICH, P.; SCHARMANN, A. Ein einfaches Modell für die Deutung der Thermolumineszenz und der thermisch stimulierten Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden. *Zeitschrift für Physik*, v. 177, n. 3, , 1964.

BRITTON, K.; RICHARDS, M. P. Introducing Archaeological Science. *Archaeological Science*. Cambridge University Press, 2019. p. 3–10. Disponível em:  
[https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781139013826%23CN-bp-1/type/book\\_part](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781139013826%23CN-bp-1/type/book_part)

BROWN, A. G.; CAREY, C.; ERKENS, G.; FUCHS, M.; HOFFMANN, T.; MACAIRE, J. J.; MOLDENHAUER, K. M.; WALLING, D. E. From sedimentary records to sediment budgets: Multiple approaches to catchment sediment flux. *Geomorphology*, v. 108, n. 1–2, , 2009.

BRUDVIG, G. W. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Methods in Enzymology*. 1995. cap. 22, p. 536–554. Disponível em:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0076687995460241>

CALLAWAY, J. Electron Energy Bands in Solids. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, v. 7, n. C, p. 99–212, 1958.

CHOPPIN, G. R.; LILJENZIN, J.-O.; RYDBERG, J. Absorption of Nuclear Radiation. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Elsevier, 2002. p. 123–165. Disponível em:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750674638500066>

COLLIER, D. E.; BROWN, S. A.; BLAGOJEVIC, N.; SOLDENHOFF, K. H.; RING, R. J. Thorium in mineral products. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 97, n. 2, , 2001.

COLOMBO, C.; PALUMBO, G.; SELBITTO, V. M.; RIZZARDO, C.; TOMASI, N.; PINTON, R.; CESCO, S. Characteristics of Insoluble, High Molecular Weight Iron-Humic Substances used as Plant Iron Sources. *Soil Science Society of America Journal*, v. 76, n. 4, , 2012.

COLTORTI, M.; PIERUCCINI, P.; MONTAGNA, P.; ZORZI, F. Stratigraphy, facies analysis and chronology of Quaternary deposits at Capo S. Marco (Sinis Peninsula, west Sardinia, Italy). *Quaternary International*, v. 357, p. 158–175, jan. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1040618214001700>

CONG, L.; WANG, Y.; ZHANG, X.; CHEN, T.; GAO, D.; AN, F. Radiocarbon and Luminescence Dating of Lacustrine Sediments in Zhari Namco, Southern Tibetan Plateau. *Frontiers in Earth Science*, v. 9, , 2021.

CROOK, N. P.; HOON, S. R.; TAYLOR, K. G.; PERRY, C. T. Electron spin resonance as a high sensitivity technique for environmental magnetism: Determination of contamination in carbonate sediments. *Geophysical Journal International*, v. 149, n. 2, , 2002.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction, 3rd edition. *Prentice Hall*, 2001.

CUNHA, C. M. L.; OLIVEIRA, R. C. De. *Baixada Santista: uma contribuição à análise geoambiental*. Editora UNESP, 2015. Disponível em: <http://books.scielo.org/id/wg6rs>

DEMUTH, T.; JEANVOINE, Y.; HAFNER, J.; ÁNGYÁN, J. G. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 11, n. 19, , 1999.

DIETEL, J.; UFER, K.; KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R. Crystal structure model development for soil clay minerals – II. Quantification and characterization of hydroxy-interlayered smectite (HIS) using the Rietveld refinement technique. *Geoderma*, v. 347, p. 1–12, ago. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706118314289>

DINNEBIER, R. E.; LEINEWEBER, A.; EVANS, J. S. O. *Rietveld Refinement*. De Gruyter, 2018. Disponível em:

<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110461381/html>

DOS SANTOS NASCIMENTO, M.; GÓES, A. M. Petrografia de arenitos e minerais pesados de depósitos cretáceos (Grupo Itapecuru), Bacia de São Luís-Grajaú, norte do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, n. 01, , 2007.

EŠTOKOVÁ, A.; PALAŠČÁKOVÁ, L. Assessment of natural radioactivity levels of cements and cement composites in the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 10, n. 12, , 2013.

FAÏN, J.; SANZELLE, S.; MIALLIER, D.; MONTRET, M.; PILLEYRE, T. A TL model based on deep traps competition. *Radiation Measurements*, v. 23, n. 2–3, , 1994.

FAÏN, J.; SANZELLE, S.; PILLEYRE, T.; MIALLIER, D.; MONTRET, M. Deep-trap model for thermoluminescence: emptying stage calculation and comparison with experimental data. *Radiation Measurements*, v. 30, n. 4, , 1999.

GAO, L.; LONG, H.; TAMURA, T.; HOU, Y.; SHEN, J. A ~130 ka terrestrial-marine interaction sedimentary history of the northern Jiangsu coastal plain in China. *Marine Geology*, v. 435, , 2021.

GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, v. 60, n. 6, , 1948.

GHRAB, S.; ELOUSSAIEF, M.; LAMBERT, S.; BOUAZIZ, S.; BENZINA, M. Adsorption of terpenic compounds onto organo-palygorskite. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 19, , 2018.



GÖTZE, J.; PAN, Y.; MÜLLER, A. Mineralogy and mineral chemistry of quartz: A review. *Mineralogical Magazine*, v. 85, n. 5, p. 639–664, 2021. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0026461X21000724/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0026461X21000724/type/journal_article)

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 66, n. 3–4, p. 193–241, mar. 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854711000024>

GREGORY, N. W. Elements of X-Ray Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 79, n. 7, , 1957.

GRÜN, R. A very personal, 35 years long journey in ESR dating. *Quaternary International*, v. 556, , 2020.

GRÜN, R. Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International*, v. 1, p. 65–109, 1989.

GUO, Y. J.; LI, B.; ZHANG, J. F.; ROBERTS, R. G. Luminescence-based chronologies for Palaeolithic sites in the Nihewan Basin, northern China: First tests using newly developed optical dating procedures for potassium feldspar grains. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v. 3, , 2015.

HE, M.; KARIM, E. T.; SHUGAEV, M. V.; ZHIGILEI, L. V. Atomistic simulation of the generation of vacancies in rapid crystallization of metals. *Acta Materialia*, v. 203, , 2021.

HILL, R. J. Expanded Use of the Rietveld Method in Studies of Phase Abundance in Multiphase Mixtures\*. *Powder Diffraction*, v. 6, n. 2, , 1991.

HLAVAY, J.; JONAS, K.; ELEK, S.; INCZEDY, J. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods-I. Investigations on clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, v. 25, n. 6, , 1977.

HOROWITZ, Y.; CHEN, R.; OSTER, L.; ELIYAHU, I. Thermoluminescence Theory and Analysis: Advances and Impact on Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, 2017. p. 444–451. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472120967>

HOSSAIN, S. M.; CORTE, F. De; VANDENBERGHE, D.; DEN HAUTE, P. Van. A comparison of methods for the annual radiation dose determination in the luminescence dating of loess sediment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 490, n. 3, , 2002.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. Optical dating of sediments. *Nature*, v. 313, n. 5998, p. 105–107, 1985.

IAEA. *Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook*.

VIENNA: IAEA, 1989. 182 p. Disponível em: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/trs295\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/trs295_web.pdf)

IBGE. *Produto Interno Bruto dos Municípios 2017*. IBGE, Rio de Janeiro: IBGE, 2019. 16 p. Disponível em:

[https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101688\\_informativo.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101688_informativo.pdf)

IKEYA, M. *New Applications of Electron Spin Resonance*. WORLD SCIENTIFIC, 1993.

Disponível em: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/1854>

IKEYA, M. Use of Electron Spin Resonance Spectrometry in Microscopy, Dating and Dosimetry A Review. *Analytical Sciences*, v. 5, n. 1, p. 5–12, 25 fev. 1989. Disponível em: [http://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci1985/5/1/5\\_1\\_5/\\_article](http://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci1985/5/1/5_1_5/_article)

IKEYA, M.; OHMURA, K. Dating of Fossil Shells with Electron Spin Resonance. *The Journal of Geology*, v. 89, n. 2, p. 247–251, mar. 1981. Disponível em:

<https://www.journals.uchicago.edu/doi/10.1086/628583>

ISOYA, J.; BOWMAN, M. K.; NORRIS, J. R.; WEIL, J. A. An electron spin echo envelope modulation study of lithium nuclear hyperfine and quadrupole coupling in the A (Ti–Li) center of  $\alpha$ -quartz. *The Journal of Chemical Physics*, v. 78, n. 4, p. 1735–1746, 15 fev. 1983. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jcp/article/78/4/1735/768213/An-electron-spin-echo-envelope-modulation-study-of>

JANSEN, E.; SCHAEFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, n. pt 4, , 1994.

JONAS, M. Concepts and methods of ESR dating. *Radiation Measurements*, v. 27, n. 5–6, p. 943–973, dez. 1997. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350448797002023>

JONES, R. C.; BABCOCK, C. J.; KNOWLTON, W. B. Estimation of the Total Amorphous Content of Hawai'i Soils by the Rietveld Method. *Soil Science Society of America Journal*, v. 64, n. 3, , 2000.

JOVANOVSKI, G.; MAKRESKI, P. Minerals from macedonia. XXX. Complementary use of vibrational spectroscopy and X-ray powder diffraction for spectra-structural study of some cyclo-, phyllo- and tectosilicate minerals. A review. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 35, n. 2, , 2016.

KAGEYAMA, H.; HAYASHI, K.; MAEDA, K.; ATTFIELD, J. P.; HIROI, Z.; RONDINELLI, J. M.; POEPELMEIER, K. R. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 772, 22 fev. 2018. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-02838-4>

KELLER, W. D.; PICKETT, E. E. Absorption of infrared radiation by powdered silica minerals. *American Mineralogist*, v. 34, p. 11–12, 1949.

KENNEDY, D. M.; OLIVER, T. S. N.; TAMURA, T.; MURRAY-WALLACE, C. V.; THOM, B. G.; ROSENGREN, N. J.; IERODIACONOU, D.; AUGUSTINUS, P.; LEACH, C.; GAO, J.; MCSWEENEY, S. L.; KONLECHNER, T.; WOODROFFE, C. D. Holocene evolution of the Ninety Mile Beach sand barrier, Victoria, Australia: The role of sea level, sediment supply and climate. *Marine Geology*, v. 430, , 2020.

KLASENS, H. A. Transfer of Energy Between Centres in Zinc Sulphide Phosphors. *Nature*, v. 158, n. 4009, p. 306–307, 1946. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/158306c0>

KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement, Third Edition*. 3rd editio, NEW YORK: John Wiley, 2000. 864 p.

KRZYSZEK, J.; SIENKIEWICZ, A.; PARDI, L.; BRUNEL, L. . DPPH as a Standard for High-Field EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 125, n. 1, p. 207–211, 1997. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1090780796910988>

KUZEMSKY, A. L. Band Theory and Electronic Properties of Solids. *Statistical Mechanics and the Physics of Many-Particle Model Systems*. WORLD SCIENTIFIC, 2017. p. 297–318. Disponível em: [http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789813145641\\_0012](http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789813145641_0012)

LI, Y.; SHANG, Z.; TSUKAMOTO, S.; TAMURA, T.; YI, L.; WANG, H.; FRECHEN, M.; LI, J.; JIANG, X. Quartz and K-feldspar luminescence dating of sedimentation in the North Bohai coastal area (NE China) since the late pleistocene. *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 152, , 2018.

LIFEROVICH, R. P.; MITCHELL, R. H. Composition and paragenesis of Na-, Nb- and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues. *Canadian Mineralogist*, v. 43, n. 2, , 2005.

LIRITZIS, I. ADVANCES IN THERMO- AND OPTO-LUMINESCENCE DATING OF ENVIRONMENTAL MATERIALS (Sedimentary deposits). Part I: Techniques. *Global Nest: the International Journal*, v. 2, n. 1, , 2000.

LIRITZIS, Ioannis; SINGHVI, A. K.; FEATHERS, J. K.; WAGNER, G. A.; KADEREIT, A.; ZACHARIAS, N.; LI, S.-H. Luminescence Dating Protocols and Dating Range. [S.l: s.n.], 2013. p. 5–20. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-00170-8\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-00170-8_2)

LUBIS, A. A. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) of Cisadane Estuarine Sediments. *Jurnal Natur Indonesia*, v. 10, n. 1, , 2018.

MAHANEY, W. C. Quaternary dating methods. *Quaternary dating methods.*, 1984.

MARSH, E. J.; KORPISAARI, A.; MUNDT, S. P.; GASCO, A.; DURÁN, V. Radiocarbon Vs. Luminescence dating of archaeological ceramics in the Southern Andes: A review of paired dates, Bayesian models, and a pilot study. *Radiocarbon*, v. 63, n. 5, p. 1471–1501, 2021.

MARTIN, L; SUGUIO, K.; FLEXOR, J. M. Relative sea-level reconstruction during the last 7000 years along the states of Parana and Santa Catarina ( Brazil) coastal plains: additional information derived from shell-middens. *Quaternary of South America and Antarctic peninsula. Vol. 4*, 1986.

MARTIN, Louis; SUGUIO, K.; FLEXOR, J. M.; DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P. Quaternary Sea-level History and Variation in Dynamics along the Central Brazilian Coast: Consequences on Coastal Plain Construction. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 68, n. 3, , 1996.

MEYER, H. W.; ZHANG, M.; BISMAYER, U.; SALJE, E. K. H.; SCHMIDT, C.; KEK, S.; MORGENROTH, W.; BLESER, T. Phase transformation of natural titanite: An infrared, Raman spectroscopic, optical birefringence and X-ray diffraction study. *Phase Transitions*, v. 59, n. 1-3 SEC. B, , 1996.

MILLER, W. H. Radiation Detection and Measurement, 2nd Edition. *Nuclear Technology*, v. 90, n. 2, , 1990.

MÖLLER, P.; BENEDIKTSSON, Í. Ö.; ANJAR, J.; BENNIKE, O.; BERNHARDSON, M.; FUNDER, S.; HÅKANSSON, L. M.; LEMDAHL, G.; LICCIARDI, J. M.; MURRAY, A. S.; SEIDENKRANTZ, M.-S. Data set on sedimentology, palaeoecology and chronology of Middle to Late Pleistocene deposits on the Taimyr Peninsula, Arctic Russia. *Data in Brief*, v. 25, p. 104267, ago. 2019. Disponível em:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352340919306213>

MOSAYEBI, A.; MALEKIE, S.; RAHIMI, A.; ZIAIE, F. Experimental study on polystyrene-MWCNT nanocomposite as a radiation dosimeter. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 164, , 2019.

MUNITA, C. S. Contribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: estudo de caso. *Canindé*, v. 6, p. 159–181, 2005.

MURRAY, A.; ARNOLD, L. J.; BUYLAERT, J.-P.; GUÉRIN, G.; QIN, J.; SINGHVI, A. K.; SMEDLEY, R.; THOMSEN, K. J. Optically stimulated luminescence dating using quartz. *Nature Reviews Methods Primers*, v. 1, n. 1, , 2021.

NIKIFOROV, S. V; PAGONIS, V.; MEREZHNIKOV, A. S. Sublinear dose dependence of thermoluminescence as a result of competition between electron and hole trapping centers. *Radiation Measurements*, v. 105, , 2017.

NORMAND, R.; SIMPSON, G.; HERMAN, F.; BISWAS, R. H.; BAHROUDI, A.; SCHNEIDER, B. Dating and morpho-stratigraphy of uplifted marine terraces in the Makran subduction zone (Iran). *Earth Surface Dynamics*, v. 7, n. 1, , 2019.

NUNES, E. H. M.; LAMEIRAS, F. S. The optical absorption of gamma irradiated and heat-treated natural quartz. *Materials Research*, v. 8, n. 3, , 2005.

NUTTALL, R. H. D.; WEIL, J. A. The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline  $\text{SiO}_2$ . I.  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ . *Canadian Journal of Physics*, v. 59, n. 11, p. 1696–1708, 1 nov. 1981. Disponível em:

<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/p81-227>

PINHEIRO, M. V. B.; SCHOLZ, R.; KARFUNKEL, J.; CHAVES, M. L. S. C.; KRAMBROCK, K. On the yellow color of gamma-irradiated brazilianite from Minas Gerais (Brazil). *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 48, n. 9, , 2021.

POLYAKOVA, I. G. 4. The Main Silica Phases and Some of Their Properties. *Glass*. [S.l.]: DE GRUYTER, 2014. p. 197–268. Disponível em:

<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110298581.197/html>

POST, J. E.; BISH, D. L. 9. RIETVELD REFINEMENT OF CRYSTAL STRUCTURES USING POWDER X-RAY DIFFRACTION DATA. *Modern Powder Diffraction*. [S.l.]: De Gruyter, 1989. p. 277–308. Disponível em:

<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9781501509018-012/html>

PRATES, L.; POLITIS, G. G.; PEREZ, S. I. Rapid radiation of humans in South America after the last glacial maximum: A radiocarbon-based study. *PloS one*, v. 15, n. 7, , 2020.

QIN JIANG, M.; PING WANG, Q.; YING JIN, X.; LIANG CHEN, Z. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 1, , 2009.

QURESHI, A. A.; SULTAN, A.; RASHID, A.; ALI, M.; WAHEED, A.; MANZOOR, S.; BALOCH, M. A.; MATIULLAH; BATOOL, S.; KHAN, H. A. Geological and radiological studies of the Mount Arafat, Mekkah, Saudi Arabia. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 293, n. 3, , 2012.

RANDALL, T. J.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 184, n. 999, , 1945.

RICHARD, M.; MORENO, D.; BAHAIN, J. J.; DUVAL, M.; FALGUÈRES, C. Electron Spin Resonance dating of fossil teeth: Some basic guidelines to ensure optimal sampling conditions. *Quaternaire*, v. 28, n. 2, , 2017.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, , 1969.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, n. 1, , 1967.

RINNEBERG, H.; WEIL, J. A. EPR Studies of  $Ti^{3+}-H^+$  Centers in X-Irradiated  $\alpha$ -Quartz. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 5, p. 2019–2028, 1 mar. 1972. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jcp/article/56/5/2019/908891/EPR-Studies-of-Ti3-H-Centers-in-X-Irradiated>

ROBERTS, R. G.; JACOBS, Z.; LI, B.; JANKOWSKI, N. R.; CUNNINGHAM, A. C.; ROSENFELD, A. B. Optical dating in archaeology: Thirty years in retrospect and grand challenges for the future. *Journal of Archaeological Science*, v. 56, , 2015.

RUSSELL, J. D.; FARMER, V. C.; VELDE, B. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. *Mineralogical Magazine*, v. 37, n. 292, p. 869–879, 5 dez. 1970. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0026461X00038445/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0026461X00038445/type/journal_article)

RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. p. 11–67. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0727-3\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0727-3_2)

SAIKIA, B. J.; GOSWAMI, S. R.; BORTHAKUR, R.; ROY, I. B.; BORAH, R. R. Spectroscopic Characterization and Quantitative Estimation of Natural Weathering of Silicates in Sediments of Dikrong River, India. *Journal of Modern Physics*, v. 06, n. 11, , 2015.



SANG, N. D.; HUNG, N. Van; HUNG, T. Van; HIEN, N. Q. Determine dose-saturation level from thermoluminescence curves by the GOK and OTOR models. *Journal of Taibah University for Science*, v. 12, n. 6, , 2018.

SCHAUER, D. A.; IWASAKI, A.; ROMANYUKHA, A. A.; SWARTZ, H. M.; ONORI, S. Electron paramagnetic resonance (EPR) in medical dosimetry. *Radiation Measurements*, v. 41, n. SUPPL. 1, , 2006.

SCHELLMANN, G.; RADTKE, U. Electron spin resonance (ESR) techniques applied to mollusc shells from South America (Chile, Argentina) and implications for palaeo sea-level curve. In: QUATERNARY SCIENCE REVIEWS, 1997, v. 16,

SCHÖN, M. Zum Leuchtmechanismus der Kristallphosphore. *Zeitschrift für Physik*, v. 119, n. 7–8, , 1942.

SIMONOV, A.; GOODWIN, A. L. Designing disorder into crystalline materials. *Nature Reviews Chemistry*, v. 4, n. 12, p. 657–673, 28 out. 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41570-020-00228-3>

SLOTA, M.; BOGANI, L. Combining Molecular Spintronics with Electron Paramagnetic Resonance: The Path Towards Single-Molecule Pulsed Spin Spectroscopy. *Applied Magnetic Resonance*, v. 51, n. 11, p. 1357–1409, 18 nov. 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00723-020-01292-0>

SOMAYAJULU, B. L. K.; GOLDBERG, E. D. Thorium and uranium isotopes in seawater and sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 1, n. 3, , 1966.

SPALDING, R. F.; SACKETT, W. M. Uranium in runoff from the Gulf of Mexico distributive province: Anomalous concentrations. *Science*, v. 175, n. 4022, , 1972.

STACHURSKI, Z. H. On structure and Properties of amorphous materials. *Materials*, v. 4, n. 9, , 2011.

STAHL, K. Powder Diffraction and the Rietveld Method. *Manuscript*, n. February, , 2008.  
 STOKES, S. Luminescence dating applications in geomorphological research. *Geomorphology*, v. 29, n. 1–2, , 1999.

STOLL, H. R. Market Microstructure. *Handbook of the Economics of Finance*. [S.l: s.n.], 2003. v. 1, p. 553–604. Disponível em:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1574010203010136>

STUBICAN, V.; ROY, R. A New Approach to Assignment of Infra-red Absorption Bands in Layer-Structure Silicates. *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures*, v. 115, n. 3–4, , 1961.

SU, Z.; LIU, J.; LI, M.; ZHU, Y.; QIAN, S.; WENG, M.; ZHENG, J.; ZHONG, Y.; PAN, F.; ZHANG, S. Defect Engineering in Titanium-Based Oxides for Electrochemical Energy Storage Devices. *Electrochemical Energy Reviews*, v. 3, n. 2, p. 286–343, 28 jun. 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s41918-020-00064-5>

SUGUIO, K.; BEZERRA, F. H. R.; BARRETO, A. M. F. Luminescence dated Late Pleistocene wave-built terraces in northeastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 83, n. 3, p. 907–920, 1 jul. 2011. Disponível em:  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0001-37652011000300011&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652011000300011&lng=en&tlng=en)

SUGUIO, K.; MARTIN, L.; FLEXOR, J.-M. Quaternary Sea Levels of the Brazilian Coast: Recent Progress. *Episodes*, v. 11, n. 3, p. 203–208, 1 set. 1988. Disponível em:  
<http://www.episodes.org/journal/view.html?doi=10.18814/epiiugs/1988/v11i3/008>

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Progress in research on Quaternary sea-level changes and coastal evolution in Brazil. Holocene sea level fluctuations, magnitude and causes. *Holocene sea level fluctuations, magnitude and causes*. INQUA, 1982. p. 186. Disponível em:  
<https://repositorio.usp.br/directbitstream/a3347ce3-3351-49c1-ab7a-487bac00e3d4/2690451.pdf>

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Quaternary marine formations of the state of Sao Paulo and Southern Rio de Janeiro. In : Coastal evolution in the Quaternary. Sao Paulo. IGCP, USP, SGB, 57 p, Coastal Evolution in the Quaternary, International Symposium, Sao Paulo (BR), 1978

SUN, Y.; WANG, H.; ZHANG, M.; ZHAO, W. Effect of leaching solutions on chemical durability of a natural metamict titanite. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 57, n. 7, , 2020.

TANAKA, K.; HATAYA, R.; SPOONER, N. A.; QUESTIAUX, D. G.; SAITO, Y.; HASHIMOTO, T. Dating of marine terrace sediments by ESR, TL and OSL methods and their applicabilities. In: QUATERNARY SCIENCE REVIEWS, 1997, v. 16,

TATUMI, S H; NAGATOMO, T.; SENGUPTA, D.; WATANABE, S.; BARRETO, A. M. F.; SUGUIO, K. Thermoluminescence dating of eolian sediments from São Francisco River, State of Bahia, Brazil. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v. 146, n. 1–4, p. 285–295, 19 out. 1998. Disponível em:  
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10420159808220300>

TATUMI, Sonia Hatsue; GOZZI, G.; YEE, M.; DE OLIVEIRA, V. I.; SALLUN, A. E. M.; SUGUIO, K. Luminescence dating of quaternary deposits in geology in Brazil. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 119, n. 1–4, p. 462–469, 1 set. 2006. Disponível em:  
<http://academic.oup.com/rpd/article/119/1-4/462/1609917/Luminescence-dating-of-quaternary-deposits-in>

TAYLOR, G. J.; MARTEL, L. M. V; LUCEY, P. G.; GILLIS-DAVIS, J. J.; BLAKE, D. F.; SARRAZIN, P. Modal analyses of lunar soils by quantitative X-ray diffraction analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 266, p. 17–28, 2019. Disponível em:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703719304703>

THIEL, C.; COLTORTI, M.; TSUKAMOTO, S.; FRECHEN, M. Geochronology for some key sites along the coast of Sardinia (Italy). *Quaternary International*, v. 222, n. 1–2, , 2010.

TIMAR-GABOR, A. Electron spin resonance characterisation of sedimentary quartz of different grain sizes. *Radiation Measurements*, v. 120, , 2018.

TOBY, B. H.; DREELE, R. B. Von. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, n. 2, , 2013.

TOYODA, S.; FALGUÈRES, C. The method to represent the ESR signal intensity of the aluminum hole center in quartz for the purpose of dating. *Advances in ESR Applications*, v. 20, p. 7–10, 2003.

TOYODA, S; TSUKAMOTO, S.; HAMEAU, S.; USUI, H.; SUZUKI, T. Dating of Japanese Quaternary tephras by ESR and luminescence methods. *Quaternary Geochronology*, v. 1, n. 4, , 2006.

TOYODA, Shin; GOFF, F.; IKEDA, S.; IKEYA, M. ESR dating of quartz phenocrysts in the El Cajete and Battleship Rock Members of Valles Rhyolite, Valles Caldera, New Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 67, n. 1–3, p. 29–40, ago. 1995. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037702739400093V>

TOYODA, Shin; IKEYA, M. ESR dating of quartz with stable component of impurity centers. *Quaternary Science Reviews*, v. 13, n. 5–7, p. 625–628, jan. 1994. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0277379194900892>

TURNER, J. E. INTERACTION OF IONIZING RADIATION WITH MATTER. *Health Physics*, v. 88, n. 6, p. 520–544, jun. 2005. Disponible em: <http://journals.lww.com/00004032-200506000-00002>

TURNER, J. E. The Nucleus and Nuclear Radiation. *Atoms, Radiation, and Radiation Protection*. Wiley, 2007. p. 55–82. Disponible em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527616978.ch3>

USAMI, T.; TOYODA, S.; BAHADUR, H.; SRIVASTAVA, A. K.; NISHIDO, H. Characterization of the E1' center in quartz: Role of aluminum hole centers and oxygen vacancies. *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 20, , 2009.

VOINCHET, P.; FALGUÈRES, C.; TISSOUX, H.; BAHAIN, J. J.; DESPRIÉE, J.; PIROUELLE, F. ESR dating of fluvial quartz: Estimate of the minimal distance transport required for getting a maximum optical bleaching. *Quaternary Geochronology*, v. 2, n. 1–4, , 2007.

WANG, H.; TSANG, Y. F.; NAN WANG, Y.; SUN, Y.; ZHANG, D.; PAN, X. Adsorption capacities of poorly crystalline Fe minerals for antimonate and arsenate removal from water: adsorption properties and effects of environmental and chemical conditions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 20, n. 10, , 2018.

WANG, W.; CONG, J.; DENG, J.; WENG, X.; LIN, Y.; HUANG, Y.; PENG, T. Developing effective separation of feldspar and quartz while recycling tailwater by HF pretreatment. *Minerals*, v. 8, n. 4, , 2018.

WANG, X.; YE, Y.; WU, X.; SMYTH, J. R.; YANG, Y.; ZHANG, Z.; WANG, Z. High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 46, n. 1, p. 51–62, 14 jan. 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00269-018-0986-6>

WANKASI, D.; DIKIO, E. D. Comparative study of polystyrene and polymethylmethacrylate wastes as adsorbents for sorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Asian Journal of Chemistry*, v. 26, n. 24, , 2014.

WEIL, J. A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 10, n. 4, p. 149–165, mar. 1984. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00311472>

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, Second Edition*, 2006.

WEON, H. J.; CHOI, J. H.; LEE, H. K. Investigations on the applicability of quartz ESR signals to dating Quaternary sediments. *Journal of the Geological Society of Korea*, v. 56, n. 2, , 2020.

WILSON, M. J. Dissolution and formation of quartz in soil environments: A review. *Soil Science Annual*, v. 71, n. 2, , 2020.

WINTLE, A G; HUNTLEY, D. J. Thermoluminescence dating of ocean sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 17, n. 3, , 1980.

WINTLE, Ann G. Luminescence dating: Laboratory procedures and protocols. *Radiation Measurements*, v. 27, n. 5–6, p. 769–817, 1997.

WU, D.; GAO, X.; YANG, S.; WU, W. D. Sequential removal of phenol and As(V) from contaminated water by ferrate (Fe(VI)) under neutral pH conditions. *Desalination and Water Treatment*, v. 196, , 2020.

YANG, Y.; CHEN, C. C.; SCOTT, M. C.; OPHUS, C.; XU, R.; PRYOR, A.; WU, L.; SUN, F.; THEIS, W.; ZHOU, J.; EISENBACH, M.; KENT, P. R. C.; SABIRIANOV, R. F.; ZENG, H.; ERCIUS, P.; MIAO, J. Deciphering chemical order/disorder and material properties at the single-atom level. *Nature*, v. 542, n. 7639, , 2017.

YIN, G.; LIN, M. Present status of ESR dating of sediments. *He Jishu/Nuclear Techniques*, v. 28, n. 5, , 2005.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method, 1995. . Atlanta: Intl Union of Crystallography  
ZAIA, D. A. M.; DE CARVALHO, P. C. G.; SAMULEWSKI, R. B.; DE CARVALHO PEREIRA, R.; ZAIA, C. T. B. V. Unexpected Thiocyanate Adsorption onto Ferrihydrite Under Prebiotic Chemistry Conditions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, v. 50, n. 1–2, , 2020.

ZUCCARELLO, A. R.; GUELI, A. M.; MONACO, C.; OCCHIPINTI, A.; RISTUCCIA, G. M.; STELLA, G.; TROJA, S. O. Optical bleaching and dose-response behaviour of Al and Ti centers in quartz. *Alpine and Mediterranean Quaternary*, v. 23, n. 2, , 2010.

## 8 APÊNDICE A - TABELAS

### Espectroscopia de raios- $\gamma$

**Tabela A1** – Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por espectroscopia de raios- $\gamma$  da amostra STAF04 coletada na área de estudo Samaritá

Elemento	STAF04A	STAF04B	STAF04C	STAF04D	STAF04E	STAF04F	STAF04G	STAF04H	STAF04I	STAF04J	MÉDIA	DP	DPR [%]	Estatística G	Valor crítico	Valor P
$^{238}\text{U}$ [ppm]	0.78	0.93	0.92	1.08	0.98	0.82	0.70	0.14	0.17	1.43	0.79	0.39	49,26	1.67	2.29	0.75
$^{232}\text{Th}$ [ppm]	0.17	-	-	-	-	1.19	1.12	1.03	1.03	1.68	1.04	0.49	47.23	1.77	1.89	0.15
$^{40}\text{K}$ [%]	0.60	0.61	0.64	0.65	0.60	0.64	0.65	0.68	0.68	-	0.64	0.03	4.69	1.65	2.02	0.44

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A2** – Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por espectroscopia de raios- $\gamma$  de da amostra STAF07 coletada no sedimento arenoso de Samaritá.

Elemento	STAF07A	STAF07B	STAF07C	STAF07D	STAF07E	STAF07F	STAF07G	MÉDIA	DP	DPR [%]	Estatística G	Valor crítico	Valor P
$^{238}\text{U}$ [ppm]	1.32	1.35	1.34	0.49	0.55	0.53	1.09	0.95	0.41	43,26	1.13	2.02	1.77
$^{232}\text{Th}$ [ppm]	0.61	0.63	0.67	1.60	1.90	1.98	0.63	1.15	0.65	56.54	1.29	2.02	1.27
$^{40}\text{K}$ [%]	1.25	1.23	1.18	1.26	1.30	1.24	1.32	1.26	0.05	3.55	1.65	2.02	0.44

**Fonte:** autor da tese.



**Tabela A3** – Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por espectroscopia de raios- $\gamma$  da amostra STAF08 coletada no sedimento arenoso de Samaritá.

Elemento	STAF08A	STAF08B	STAF08C	STAF08D	STAF08E	STAF08F	MÉDIA	DP	DPR [%]	Estatística G	Valor crítico	Valor P
$^{238}\text{U}$ [ppm]	0.82	0.86	0.24	0.18	0.21	0.98	0.55	0.37	68.08	1.14	1.89	1.48
$^{232}\text{Th}$ [ppm]	1.19	1.12	1.17	1.12	1.31	1.19	1.19	0.07	6.22	1.64	1.89	0.33
$^{40}\text{K}$ [%]	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.62	0.02	2.42	1.34	1.88	0.94

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A4** – Concentração, média da concentração, desvio padrão da média (DP), desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por espectroscopia de raios- $\gamma$  da amostra CCM01 coletada na área da Chácara Chão Mineiro.

ELEMENTO	CCM01A	CCM01B	CCM01C	CCM01D	CCM01E	CCM01F	CCM01G	CCM01H	CCM01I	MÉDIA	DP	DPR [%]	Estatística G	Valor crítico	Valor P
$^{238}\text{U}$ [ppm]	0.44	0.25	0.31	0.43	0.35	1.13	1.10	1.16	1.06	0.69	0.40	58.42	1.17	2.22	2.15
$^{232}\text{Th}$ [ppm]	3.03	2.87	2.40	2.58	2.84	1.80	1.51	1.26	1.55	2.21	0.68	30.66	1.39	2.22	1.36
$^{40}\text{K}$ [%]	0.30	0.28	0.27	0.26	0.30	0.28	0.24	0.24	0.27	0.27	0.02	8.41	1.53	2.22	0.95

**Fonte:** autor da tese.

### Análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)

**Tabela A5** - Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por AANI da amostra STAF04 coletada no sedimento arenoso de Samaritá.

Elemento	W52	W53	W54	W55	W56	W57	W58	MÉDIA	DP	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
U [ppm]	0.68	0.90	0.83	0.72	0.87	0.75	0.83	0.80	0.07	8.86	1.41	2.02	0.95
Th [ppm]	1.53	1.44	1.31	1.19	1.41	1.93	1.44	1.46	0.15	10.43	1.99	2.02	0.07
K [%]	0.68	0.76	0.71	0.56	0.65	0.64	0.73	0.68	0.05	7.66	1.72	2.02	0.33

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A6** - Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por AANI da amostra STAF07 coletada no sedimento arenoso de Samaritá.

Elemento	W59	W60	W61	W62	W63	W64	W65	MÉDIA	DP	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
U [ppm]	1.00	0.98	1.04	1.05	0.95	0.90	0.95	0.98	0.04	4.33	1.46	2.02	0.82
Th [ppm]	1.28	1.10	1.23	1.22	1.39	1.24	1.13	1.23	0.07	5.36	1.72	2.02	0.34
K [%]	1.25	1.39	1.18	1.24	1.27	1.45	1.34	1.31	0.08	6.02	1.57	2.02	0.60

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A7** – Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por AANI de sete alíquotas da amostra STAF08 coletada no sedimento arenoso de Samaritá.

Elemento	W66	W67	W68	W69	W70	W71	W72	MÉDIA	DP	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
U [ppm]	0.28	0.21	0.20	0.27	0.24	0.20	0.27	0.24	0.03	12.93	1.26	2.02	1.36
Th [ppm]	-	-	-	-	1,12	1.21	1.49	1.27	0.15	11.51	1.12	1.15	0.46
K [%]	0.59	0.64	0.64	0.68	0.68	0.69	0.65	0.65	0.03	3.96	1.79	2.02	0.24

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A8** - Concentração, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para urânio, tório e potássio obtido por AANI de sete alíquotas da amostra CCM01 coletada no sedimento arenoso Chácara Chão Mineiro.

ELEMENTO	W118	W119	W120	W121	W122	W123	W124	MÉDIA	DP	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
U [ppm]	0.76	0.80	0.61	0.68	0.83	0.76	0.75	0.74	0.08	10.25	1.79	2.02	0.25
Th [ppm]	1.41	1.29	1.19	1.21	1.34	1.29	1.26	1.28	0.05	4.14	1.74	2.02	0.32
K [%]	-	0.28	0.25	0.28	0.27	0.26	0.28	0.27	0.01	4.06	1.30	1.89	1.03

**Fonte:** autor da tese.

## Termoluminescência (TL)

**Tabela A9** - Valores da intensidade do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF07 natural, doses adicionadas, suas respectivas média, desvio padrão (DP) e o desvio padrão relativo (DPR).

DOSE [Gy]	M1	M2	M3	M4	M5	MÉDIA	DP	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
0	263.44	205.24	266.22	219.28	213.99	233.63	28.93	12.38	1.13	1.72	1.28
5	242.15	234.10	237.86	238.17	239.40	238.34	2.91	1.22	1.45	1.72	0.47
12	256.60	243.59	247.73	222.30	234.96	241.04	11.67	4.84	1.44	1.72	0.51
25	258.99	257.99	294.97	301.85	264.17	242.40	21.20	8.75	1.30	1.72	0.82
50	246.24	240.74	232.41	240.16	260.50	244.01	4.79	1.96	1.58	1.72	0.24
100	248.81	259.11	241.65	252.35	261.65	252.71	8.04	3.18	1.38	1.72	0.64
200	252.77	238.11	229.02	288.08	281.25	257.85	47.93	18.59	1.16	1.72	1.18

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A10** - Valores da intensidade do sinal TL residual obtida utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF07 em função do tempo de exposição a luz solar

Tempo de exposição ao sol [min]	BLEACH INTENSIDADE TL [u.a.]
0	233.63
10	152.27
20	105.62
50	86.09
100	72.02
200	55.23

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A11** - Valores da intensidade do sinal TL natural, TL residual e TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF07.

Dose [Gy]	TL NATURAL [u.a.]	TL RESIDUAL [u.a.]	TL CORRIGIDO [u.a.]
0	233.63	178.40	55.23
5	238.34	178.40	59.94
12	241.04	178.40	62.64
25	242.40	178.40	64.00
50	244.01	178.40	65.61
100	252.71	178.40	74.31
200	257.85	178.40	79.45

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A12** - Valores da intensidade do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF08 natural, doses adicionadas, suas respectivas média, desvio padrão (DP) e o desvio padrão relativo (DPR).

DOSE [Gy]	M1	M2	M3	M4	M5	MÉDIA	DP	DPR [%]	Estat. G	Valor Crítico	Valor P
0	173.29	152.42	149.69	141.31	173.29	151.78	12.94	8.52	1.66	1.72	0.11
5	155.28	137.54	181.06	160.16	146.63	156.14	16.39	10.50	1.52	1.72	0.34
12	167.23	152.94	155.44	181.25	151.75	161.72	12.53	7.75	1.56	1.72	0.27
25	168.08	169.77	162.56	163.59	162.92	165.38	3.38	2.01	1.33	1.72	0.76
50	179.25	168.04	160.02	190.71	189.13	177.43	13.30	7.50	1.42	1.72	0.55
100	193.05	201.29	189.13	179.26	190.71	190.69	7.92	4.16	1.44	1.72	0.50
200	237.12	241.43	189.31	219.08	210.48	219.48	21.12	9.62	1.43	1.72	0.53

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A13** - Valores da intensidade do sinal TL residual obtida utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF08 em função do tempo de exposição a luz solar

Tempo de exposição ao sol [min]	BLEACH INTENSIDADE TL [u.a.]
0	151.78
10	110.14
50	73.56
100	61.45
200	45.91
300	35.65

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A14** - Valores da intensidade do sinal TL natural, TL residual e TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF08.

Dose [Gy]	TL NATURAL [u.a.]	TL RESIDUAL [u.a.]	TL CORRIGIDO [u.a.]
0	151.78	116.13	35.65
5	156.13	116.13	40.00
12	161.72	116.13	45.59
25	165.38	116.13	49.25
50	175.43	116.13	59.30
100	190.69	116.13	74.56
200	219.48	116.13	103.35

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A15** - Valores da intensidade do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF04 natural, doses adicionadas, média, desvio padrão (DP) e o desvio padrão relativo (DPR).

DOSE [Gy]	M1	M2	M3	M4	M5	MÉDIA	DP	DPR [%]	ESTAT. G	VALOR CRÍTICO	VALOR P
0	101.72	87.86	101.49	78.78	85.79	91.13	10.14	11.13	1.22	1.72	1.03
5	99.14	98.46	108.97	103.68	93.14	100.68	5.96	5.92	1.39	1.72	0.61
12	86.39	128.62	123.27	103.68	99.37	108.27	17.45	16.12	1.25	1.72	0.94
25	116.97	125.19	134.75	110.92	114.32	120.43	9.58	7.96	1.49	1.72	0.39
50	149.98	126.02	137.59	127.77	139.43	136.16	9.71	7.13	1.42	1.72	0.54

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela 16** - Valores da intensidade do sinal TL obtida utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF04 em função do tempo de exposição a luz solar.

Tempo de exposição ao sol [min]	BLEACH INTENSIDADE TL [u.a.]
0	91.13
10	61.60
20	55.44
50	45.88
100	38.09
300	31.55

**Fonte:** autor da tese.

**Tabela A17** - Valores da intensidade do sinal TL natural, TL residual e TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF04.

Dose [Gy]	TL NATURAL [u.a.]	TL RESIDUAL [u.a.]	TL CORRIGIDO [u.a.]
0	91.13	59.58	31.55
5	100.78	59.58	41.2
12	108.27	59.58	48.69
25	120.43	59.58	60.85
50	136.16	59.58	76.58

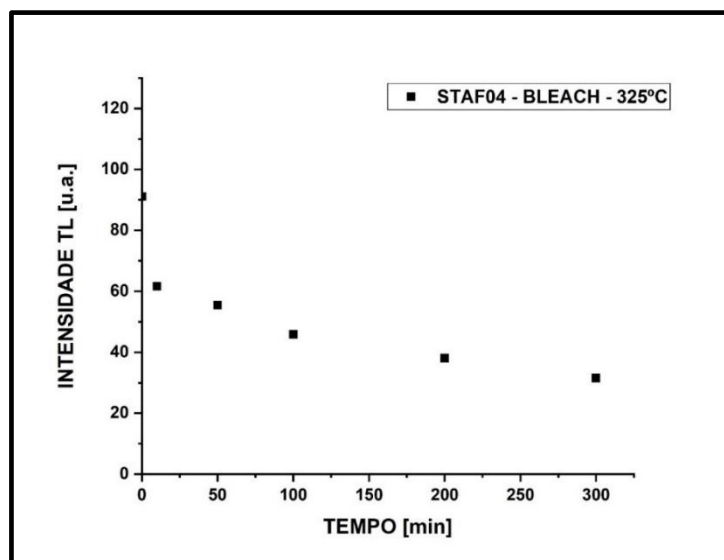
**Fonte:** autor da tese.



## 9 APÊNDICE B - FIGURAS

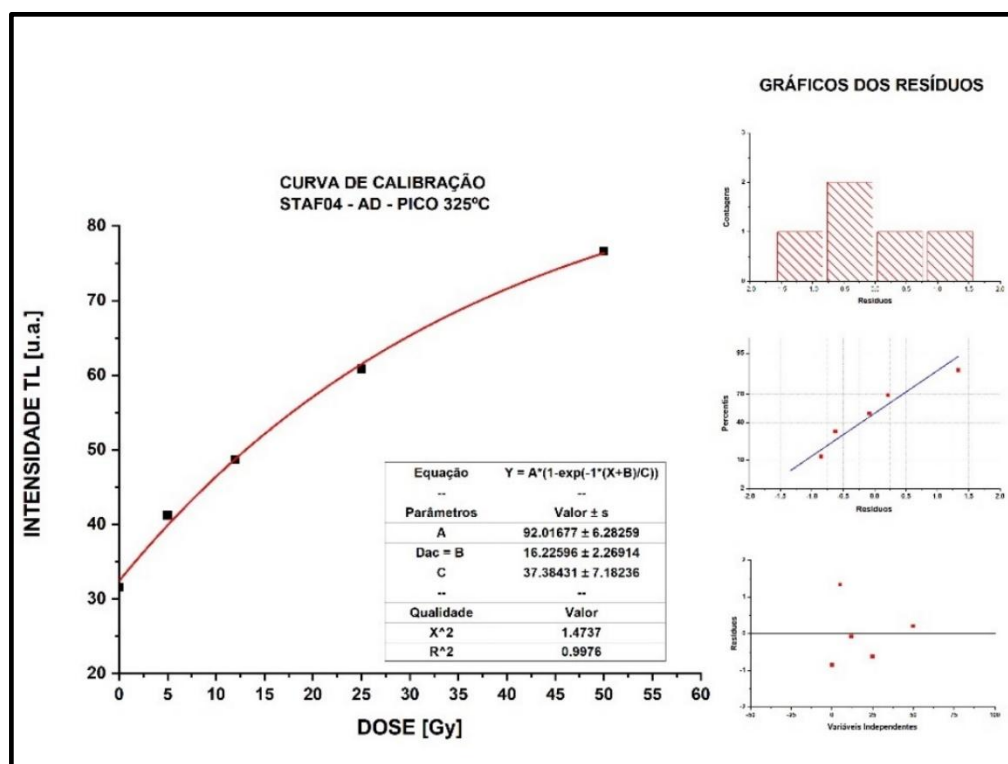
---

**Figura B1** - Curvas de decaimento do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF04 após exposição à luz solar.



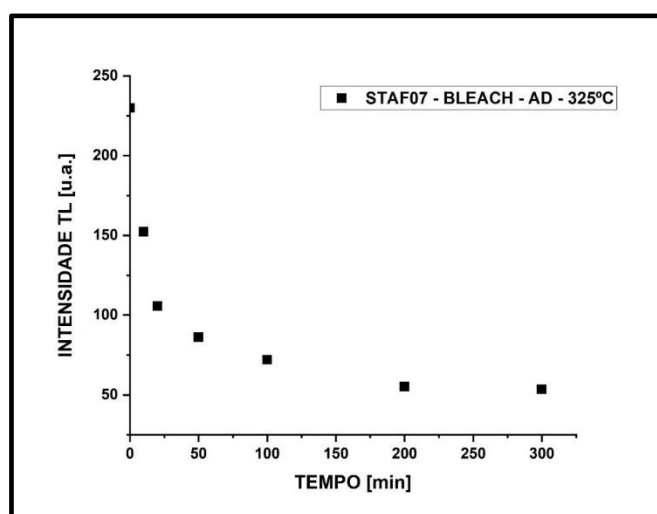
**Fonte:** autor da tese.

**Figura B2** - Curva de calibração do sinal TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF04 utilizando método aditivo e múltiplas alíquotas.



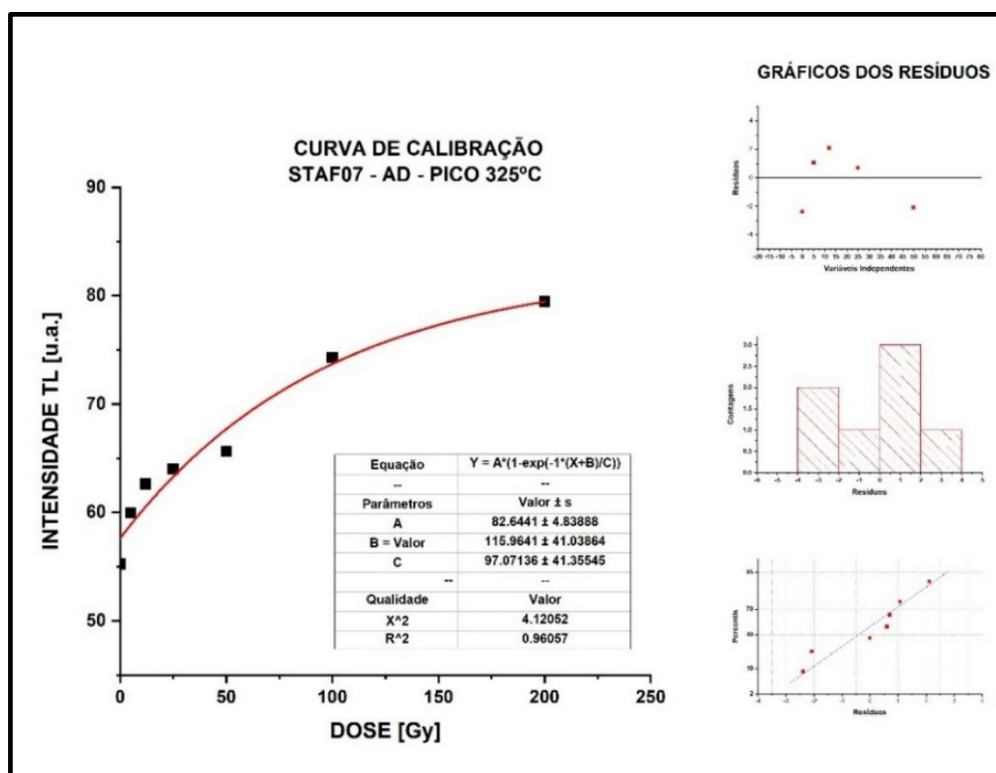
**Fonte:** autor da tese.

**Figura B3** - Curvas de decaimento do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF07 após exposição à luz solar.



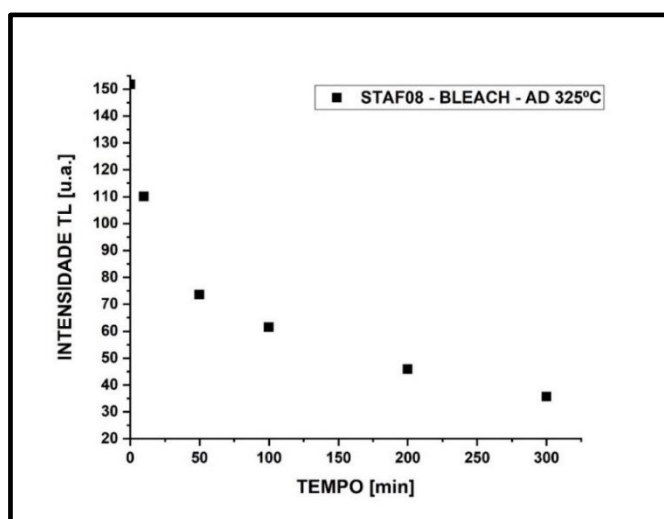
**Fonte:** autor da tese.

**Figura B4** - Curva de calibração do sinal TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF07 utilizando método aditivo e múltiplas alíquotas.



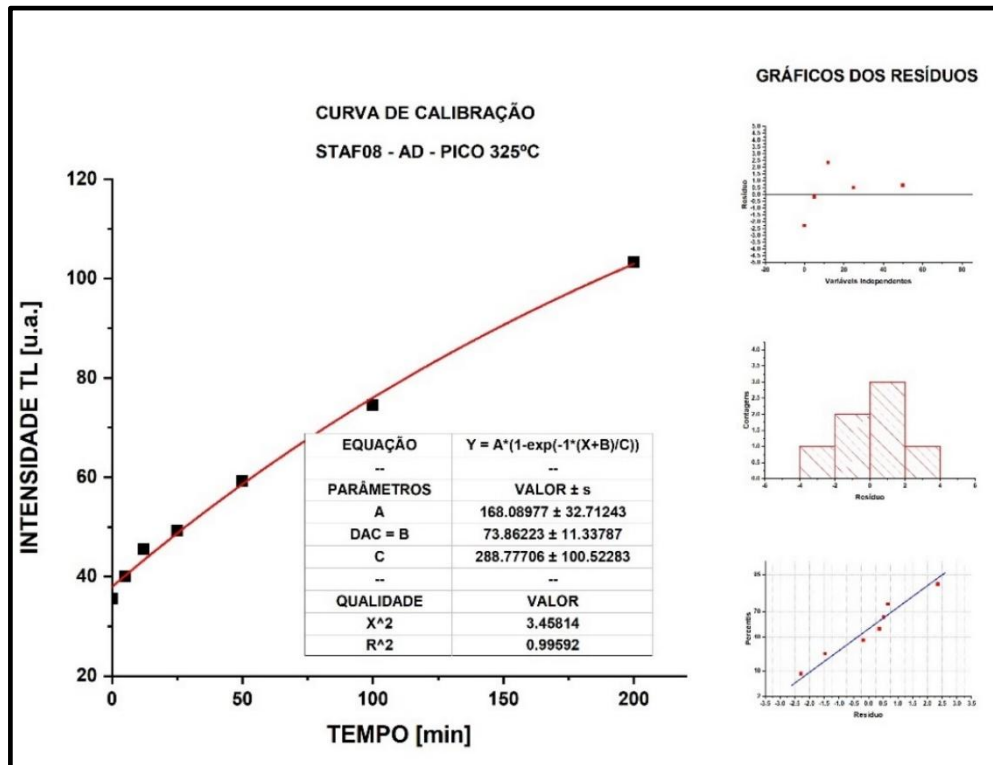
Fonte: autor da tese.

**Figura B5** - Curvas de decaimento do sinal TL obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF08 após exposição à luz solar.



Fonte: autor da tese.

**Figura B6** - Curva de calibração do sinal TL corrigido obtido utilizando o máximo correspondente ao pico 325°C para amostra STAF08.



**Fonte:** autor da tese.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---

---