



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RENATO AKIO IKEOKA

**ANÁLISE DE CERÂMICAS DE QUATRO SÍTIOS
ARQUEOLÓGICOS (MA E SP) POR SEIS MÉTODOS
ANALÍTICOS ATÔMICOS, MOLECULARES E NUCLEAR**

RENATO AKIO IKEOKA

**ANÁLISE DE CERÂMICAS DE QUATRO SÍTIOS
ARQUEOLÓGICOS (MA E SP) POR SEIS MÉTODOS
ANALÍTICOS ATÔMICOS, MOLECULARES E NUCLEAR**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de doutor.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

I26a Ikeoka, Renato Akio.
Análise de cerâmicas de quatro sítios arqueológicos (MA e SP) por seis métodos analíticos atômicos, moleculares e nuclear / Renato Akio Ikeoka.
– Londrina, 2014.
187 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Física nuclear – Teses. 2. Técnicas e aplicações nucleares – Teses. 3. Coleções arqueológicas – Teses. 4. Fluorescência de raio X – Teses. 5. Arqueologia e física – Teses. 6. Cerâmica antiga – Análise – Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.146

RENATO AKIO IKEOKA

**ANÁLISE DE CERÂMICAS DE QUATRO SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS
(MA E SP) POR SEIS MÉTODOS ANALÍTICOS ATÔMICOS,
MOLECULARES E NUCLEAR**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de doutor.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Nemitala Added
Universidade de São Paulo– USP

Prof. Dr. Paulo Sérgio Parreira
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Fabio Lopes
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 17 de dezembro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Carlos Roberto Appoloni por ter aceitado me orientar no programa de doutorado. Também serei eternamente grato por seus exemplos, ensinamentos, dedicação, confiança, amizade, paciência, tempo, generosidade e conselhos que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, além de viabilizar todos os meios e recursos necessários para a conclusão das etapas do presente trabalho.

A Professora Dra. Rosa Bernstein Scorzelli pela ótima colaboração científica que foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Serei eternamente grato pela hospitalidade, generosidade, ensinamentos, dedicação, paciência e tempo que contribuíram para o meu crescimento profissional e conclusão deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, especialmente Prof. Dr. Pablo Munayco Solorzano pela hospitalidade, generosidade, ensinamentos, dedicação, paciência e tempo dedicado.

A Professora Dra. Márcia Rizzutto pela ótima colaboração científica que foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Serei eternamente grato pela hospitalidade, generosidade, ensinamentos, dedicação, paciência e tempo que contribuíram para o meu crescimento profissional e conclusão deste trabalho.

Aos professores e funcionários do LAMFI e Laboratório de Dosimetria do IFUSP, especialmente a Profa. Martha A. Aldred, Dr. Tiago Silva e Dra. Jessica Fleury Curado pela hospitalidade, generosidade, ensinamentos, dedicação, paciência e tempo dedicado.

Ao Professor Dr. Paulo Parreira pelos ensinamentos, dedicação, confiança, amizade, paciência, generosidade, tempo e conselhos que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal.

Em especial aos arqueólogos Profa. Dra. Márcia Angelina Alves e Dr. Arkley Marques Bandeira (que coletou as amostras que foram analisadas) por acreditar em

nosso trabalho, ao compartilhar os fragmentos cerâmicos conosco e ao transmitir as informações da área.

Ao Oton Henrique Marcori pela ajuda nas medidas e análises Raman.

Ao Gustavo Henrique pela ajuda nas medidas de EDXRF.

A todos os colegas e professores do Laboratório de Física Nuclear Aplicada pelo convívio e parceria durante esse período, especialmente ao Prof. Dr. Fábio Lopes, Prof. Msc. Isaias Venancio da Luz Filho, Prof. Msc. Rodrigo Nagata e Prof. Msc. Tiago Dutra Galvão.

Ao meu pai, Sergio Ikeoka, e minha mãe, Kazue Kamimura Ikeoka, que me deram apoio, incentivo, força e conselhos que foram imprescindíveis para a conquista dos meus objetivos e também pela compreensão da minha ausência nessa trajetória.

À minha noiva, Edilaine Rizzuto Cruz pelo apoio, incentivo, companheirismo, força, paciência, compreensão, torcida, amor e carinho que foram de grande importância nesse período.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Pós-Graduação da UEL.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

IKEOKA, Renato Akio. **Análise de cerâmicas de quatro sítios arqueológicos (ma e sp) por seis métodos analíticos atômicos, moleculares e nuclear.** 2014. 187 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

O estudo do patrimônio cultural de povos antigos é essencial para a construção da memória de qualquer sociedade. Esse conhecimento pode ser adquirido por pesquisas arqueológicas. Dentre esses materiais, as cerâmicas são destacadas como objetos de alto valor arqueológico, porque são extremamente resistentes às condições climáticas e ambientais. Este trabalho trata da análise arqueométrica de fragmentos cerâmicos oriundos de escavações arqueológicas realizadas nos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira, e Rabo de Porco localizado no Maranhão, e Água Limpa localizado em São Paulo. Os fragmentos cerâmicos foram analisados utilizando as técnicas Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), Emissão de Raios X Induzidos por Partículas (PIXE), Espectroscopia Mössbauer (EM), Difração de Raios X (XRD), Radiografia Digital (RD) e Espectroscopia Raman (ER). Os objetivos do trabalho são: verificar os elementos químicos que compõem a pasta cerâmica dos fragmentos; utilizar a análise de estatística multivariada para verificar a similaridade entre os fragmentos de mesma estratigrafia e de estratigrafias diferentes através de sua composição química elementar; caracterizar a composição mineralógica da pasta cerâmica dos fragmentos; concluir sobre a temperatura e atmosfera de queima; e estrutura interna dos fragmentos cerâmicos. Através das análises por espectroscopia Raman, Mössbauer e DRX, determinou-se o intervalo para a temperatura de queima de 800 °C – 1000 °C. A presença do Fe³⁺ e do Fe²⁺, sugerem que diferentes atmosferas prevaleceram durante a queima das amostras estudadas. Pelas análises por Radiografia Digital possibilitou a quantificação dos temperos dos mesmos, indicando diferenças nas técnicas de manufatura dos fragmentos dos diferentes sítios. Pelas análises por PIXE, EDXRF e Estatística Multivariada, agrupou-se os fragmentos dos quatro sítios arqueológicos em três, o primeiro é composto pelas amostras dos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira, o segundo é composto pelas amostras de Água Limpa, e o terceiro é composto pelas amostras do Rabo de Porco. Indicando que cada grupo de fragmentos foi manufaturado com argila diferente, e que os fragmentos de SB e SP são provenientes de uma mesma fonte de argila.

Palavras-chave: EDXRF. PIXE. Espectroscopia Mössbauer. Difração de Raios X. Radiografia digital. Espectroscopia Raman (ER) e cerâmicas arqueológicas.

IKEOKA, Renato Akio. **Analysis of four archaeological sites (ma and sp) by six atomic, molecular and nuclear analytical methods**. 2014. 187 p. Thesis (Ph.D on Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

The study of cultural heritage of ancient people is essential in building the memory of any society. This knowledge may be acquired by archaeological research. Among such cultural material, ceramics are highlighted as objects of highly archeological value because they are extremely resistant to weather and environment conditions. This work concerns the archeometric analysis of ceramic fragments originating from archaeological excavations carried out in Sambaqui do Bacanga, Sambaqui do Panaquatira and Rabo de Porco, located in Maranhão State, and Água Limpa located in Sao Paulo Steate. Ceramic fragments were analyzed using the following techniques: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF), Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE), Mössbauer spectroscopy (MS), X-Ray Diffraction (XRD), Digital Radiography (DR) and Raman spectroscopy (ER). The main objectives are: to determine the chemical elements that make up the fragments' ceramic paste; To use multivariate statistical analysis to verify the similarity between fragments of the same stratigraphy and different stratigraphies based on its chemical composition; characterize the mineralogical composition of the fragments' ceramic paste; study the temperature and burning atmosphere; Analyze the internal structure of ceramic fragments. Raman spectroscopy, Mössbauer and XRD analysis determined that the burning temperature range was 800 ° C - 1000 ° C. The presence of Fe 3+ and Fe 2+ suggest that different atmospheres prevail during the burning of the samples. Digital Radiography analysis was used to quantify the samples' temper, indicating differences in the manufacturing techniques of the fragments of the different sites. The results achieved by PIXE and EDXRF were used to perform a multivariate statistical analysis. The samples from the four different sites formed three groups: The first one constituted by Sambaqui do Bacanga and Sambaqui do Panaquatira, the second one by Rabo de Porco and the third one by Água limpa. That indicates that each group of fragments was manufactured with a different clay, and Sambaqui do Bacanga and Sambaqui do Panaquatira fragments are derived from the same source of clay.

Key-words: EDXRF. PIXE. Mössbauer spectroscopy. X-ray diffraction. Digital radiography. Raman spectroscopy (ER) e archaeological ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Diagrama esquemático do Efeito Fotoelétrico.	38
Figura 2	– Diagrama esquemático do Espalhamento Compton.	40
Figura 3	– Diagrama esquemático do Efeito Rayleigh.	41
Figura 4	– Importância relativa dos três tipos principais de interação da radiação eletromagnética com a matéria (BURCHAM, 1974).	42
Figura 5	– Espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes (b). Fonte: http://161.58.205.25/Raman_Spectroscopy/rtr-ramantutorial.php?ss=800	43
Figura 6	– Diagrama esquemático da emissão de Raios X característicos e algumas das possíveis transições.	47
Figura 7	– Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer (BIRKS, 1969).	48
Figura 8	– Espectro de energia de uma amostra de fragmento cerâmico.	49
Figura 9	– Diagrama esquemático do processo de emissão dos Elétrons Auger.	50
Figura 10	– Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio, em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente (TERTIAN, 1982).	51
Figura 11	– Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M para alvo fino, em função do número atômico dos elementos. (TERTIAN, 1982).	52
Figura 12	– Diagrama de uma amostra emitindo luz espalhada por espalhamento Rayleigh e Raman (FERRARO, 2003)	54
Figura 13	– Espectro Raman do CCl ₄ . (FERRARO, 2003)	55
Figura 14	– Superposição das distribuições de energia de emissão e absorção de radiação gama de 10 ⁴ eV de um átomo livre de massa M = 100 unidades de massa atômica (u.m.a). Fonte: Royal Society of Chemistry	58

Figura 15	– (A) Deslocamento dos níveis de energia nucleares devido à interação monopolar elétrica, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar <i>et al.</i> , 2006.....	62
Figura 16	– (A) Efeito das interações monopolar e quadrupolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar <i>et al.</i> , 2006.....	63
Figura 17	– (A) Efeito do campo magnético e da interação monopolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar <i>et al.</i> , 2006.....	65
Figura 18	– Difração de ondas por um cristal. Fonte: HyperPhysics.....	66
Figura 19	– Difratorômetro de raios X na geometria de Bragg-Brentano. Fonte: Cullity, 1977.	67
Figura 20a	– <i>Desenho esquemático do método PIXE mostrando a ionização das camadas internas do átomo</i>	69
Figura 20b	– <i>Desenho esquemático do método PIXE mostrando a interação do feixe de partículas com uma amostra e as respectivas emissões de radiação X característica de cada elemento presente na amostra</i>	70
Figura 21	– <i>Desenho esquemático da montagem de feixe externo. Esquerda: esquema do feixe passando por uma janela fina e extraído para o ar. Direita: Valores de energia do feixe antes de passar por uma janela de kapton e após sofrer perda de energia na folha de kapton e no ar (10cm).</i>	71
Figura 22	– <i>Fotografias da atual canalização do feixe externo com os diferentes detectores montados. Na parte inferior temos em detalhe a nova montagem dos detectores acoplados.</i>	72
Figura 23	– Mapa do Brasil e da Ilha de São Luís do Maranhão	78
Figura 24	– Parque Estadual do Bacanga.....	78
Figura 25	– Sítio arqueológico do Sambaqui do Bacanga. Fonte: Google Earth.	79
Figura 26	– Mapa de São José de Ribamar, MA.	81
Figura 27	– Município de Bacabeira – MA	82
Figura 28	– Município de Bacabeira – MA.	82
Figura 29	– Município de Monte Alto – SP.....	85

Figura 30	– Sistema EDX-720 Shimadzu.....	88
Figura 31	– Foto mostrando os pontos que foram medidos num dos fragmentos cerâmicos.....	88
Figura 32	– Sistema utilizado para as análises por espectrometria Raman: 1. Suporte para as amostras; 2. Suporte para o espectrômetro; 3. Espectrômetro Raman; 4. Notebook para aquisição de dados.	90
Figura 33	– Espectro na janela do NuSpec.....	92
Figura 34	– Espectrômetro Mössbauer.	94
Figura 35	– Difratômetro Panalytical X'PERT PRO.....	95
Figura 36	– PIXE do laboratório Lamfi.	96
Figura 37	– Tubo de Raios X e Fontes Radioativas: 1. Fonte de Césio-137, 2. Tubo de Raios X e 3. Fonte de Cobalto-60.....	97
Figura 38	– Espectro Raman da amostra 5, face côncava.....	99
Figura 39	– Espectro Raman da amostra 6, face côncava.....	99
Figura 40	– Espectro Raman da amostra 4.1, face côncava.....	100
Figura 41	– Espectro Raman da amostra 7*, face côncava, sem pigmento.....	101
Figura 42	– Espectro Raman da amostra 7*, face côncava, com pigmento.....	101
Figura 43	– Espectros Raman da hematita e da amostra 8, face côncava. (Fonte: hematita – http://rdrs.uaic.ro/minerals/hematite.html)	103
Figura 44	– Espectro Raman da magnetita.....	104
Figura 45	– Espectro Raman do quartzo e da amostra 9.1, face rugosa. (Fonte: quartzo – http://rdrs.uaic.ro/minerals/quartz.html).....	106
Figura 46	– Espectro Raman da wollastonita e da amostra 5, face convexa. (Fonte: wollastonita – http://rdrs.uaic.ro/minerals/wollastonite.html)	108
Figura 47	– Espectro Raman da albita e da amostra 3.1, face côncava. (Fonte: albita – http://rruff.info/albite/display=default/X050008)	110
Figura 48	– Espectro Raman da fase anatase (Fonte: http://rruff.info/anatase/display=default/R120064).....	112
Figura 49	– Espectro Raman da fase rutilo (Fonte: http://rruff.info/rutile/display=default/R110109).....	112
Figura 50	– Espectro Raman da ilmenita (Fonte: http://rruff.info/ilmenite/).	113

Figura 51	– Espectro Raman da apatita (Fonte: http://rruff.info/apatite/display=default/R100225).....	113
Figura 52	- Espectros Mössbauer típicos das fontes de argilas.	115
Figura 53	- Espectros das cinco fontes por DRX.....	116
Figura 54	– Espectros de DRX da argila queimada de 400 a 1000 °C.....	117
Figura 55	– Espectros de Mössbauer da argila queimada de 400 a 1000 °C.....	118
Figura 56	– Espectros em 3D ilustrando as mudanças com a temperatura.....	119
Figura 57	– Curva de calibração com as transformações esperadas.	119
Figura 58	– Difratogramas nas amostras do Panaquatira.....	120
Figura 59	– Difratogramas característicos das quatro amostras do Rabo de Porco.....	121
Figura 60	– Espectro Mössbauer para o aquecimento da amostra Panaquatira 0 – 5 cm.....	122
Figura 61	– Espectro DRX para o aquecimento da amostra Panaquatira 0 – 5 cm.	123
Figura 62	– Comparação da curva de calibração da argila com a amostra da Panaquatira 0 - 5 cm.....	124
Figura 63	– Comparação da curva de calibração da argila com a amostra da Panaquatira.....	124
Figura 64	– comparação da curva de calibração da argila com a amostra do Rabo de Porco.	125
Figura 65	– Espetros Mössbauer para as condições de queima. Os espectros azul e rosa representam os dubletos magnéticos do Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, o espectro laranja representa o sexteto magnético da hematita e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.	126
Figura 66	– Espetros Mössbauer para as amostras do Panaquatira. Os espectros azul e verde representam os dubletos magnéticos do Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, o espectro rosa representa o sexteto magnético da hematita e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.	127

Figura 67	– Espectros Mössbauer para as amostras do Panaquatira. Os espectros azul e verde representam os dubletos magnéticos do Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, o espectro rosa representa o sexteto magnético da hematita e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.	128
Figura 68	– Espectros Mössbauer para as amostras do Rabo de Porco. Os espectros azul e verde representam os dubletos magnéticos do Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente; os espectros rosa, laranja e bege representam o sexteto magnético da hematita, magnetita-1 e magnetita-2, respectivamente; e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.	129
Figura 69	– PCA com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Água Limpa (AL), Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).	134
Figura 70	– Dendograma com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Água Limpa (AL), Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB), usando a concentração relativa de todos os elementos.	135
Figura 71	– Loading das variáveis dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Água Limpa (AL), Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).	136
Figura 72	– PCA com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).	137
Figura 73	– Dendograma com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).	137
Figura 74	– Loading das variáveis dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).	138
Figura 75	– Espectro de PIXE de uma amostra da primeira campanha do sítio Água Limpa.	139

Figura 76	– Espectro de PIXE de uma amostra do sítio Sambaqui do Bacanga.....	140
Figura 77	– Espectro de PIXE de uma amostra do sítio Sambaqui da Panaquatira.....	140
Figura 78	– PCA com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Água Limpa (AL).	141
Figura 79	– Dendograma com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Água Limpa (AL).....	141
Figura 80	– Loading das variáveis dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Água Limpa (AL).	142
Figura 81	– Imagem colorida (a) em tons de cinza (b).....	143
Figura 82	– Seleção de uma região de interesse (esquerda) e imagem recortada (direita).....	144
Figura 83	– Histograma de níveis de cinza.	144
Figura 84	– Exemplo de normalização.....	145
Figura 85	– Amostra com tempero.....	146
Figura 86	– Amostra com fissura.	146
Figura 87	– Região de interesse sem a fissura.....	147
Figura 88	– Amostra com maior percentual de tempero.	147
Figura 89	– Poro sendo adicionado à região de interesse.	148
Figura 90	– Amostra com diferenças de densidade e/ou espessura.....	148
Figura 91	– Região de interesse mais homogênea em relação à figura 90.	149
Figura 92	– Região de interesse com diferenças de densidade e/ou espessura.....	149
Figura 93	– Região de interesse mais homogênea.....	150
Figura 94	– Região de interesse com estruturas mais densas e pequenas diferenças de espessura e/ou densidade.....	150
Figura 95	– Região de interesse maior, mostrando a heterogeneidade da amostra.	151
Figura 96	– Região de interesse mais homogênea.....	151
Figura 97	– Amostra com duas regiões bem heterogêneas.....	152

Figura 98	– Região de interesse mais porosa.....	152
Figura 99	– Região de interesse da região mais densa.....	153
Figura 100	– Amostra porosa, com a presença de tempero.....	153
Figura 101	– Região de interesse mais porosa.....	154
Figura 102	– Região de interesse mais homogênea.....	154
Figura 103	– Amostra bastante heterogênea.....	155
Figura 104	– Região de interesse com predominância da região menos densa/espessa.....	155
Figura 105	– Região de interesse englobando a região mais densa e alguns orifícios presentes na amostra.....	156
Figura 106	– Região de interesse pequena, comportando uma região homogênea.....	157
Figura 107	– Imagem em tons de cinza (esquerda) e após a segmentação binária (direita).....	157
Figura 108	– Radiografia digital de uma amostra de cerâmica (esquerda) e perfil de tons de cinza (direita).....	158
Figura 109	– Amostras que tiveram o percentual de tempero analisado.....	159
Figura 110	– Espectro de EDXRF de uma amostra da primeira campanha do sítio Água Limpa.....	173
Figura 111	– Espectro de EDXRF de uma amostra do sítio Rabo de Porco.....	174
Figura 112	– Espectro de EDXRF de uma amostra do sítio Sambaqui do Bacanga.....	175
Figura 113	– Espectro de EDXRF de uma amostra do sítio Sambaqui da Panaquatira.....	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Informações dos fragmentos do Sambaqui da Panaquatira.	86
Tabela 2.	Informações dos fragmentos do Rabo de Porco.	86
Tabela 3.	Informações dos fragmentos do Sambaqui do Bacanga.	87
Tabela 4.	Informações dos fragmentos de Monte Alto.	87
Tabela 5.	Informações das amostras analisadas por espectroscopia Raman.	89
Tabela 6.	Condições de medida para os fragmentos analisadas por espectroscopia Raman.	91
Tabela 7.	Bandas da hematita do material de referência e da amostra 8.	104
Tabela 8.	Bandas do quartzo do material de referência e da amostra 9.1.	106
Tabela 9.	Bandas da wollastonita do material de referência e da amostra 5... 108	
Tabela 10.	Bandas da albita do material de referência e da amostra 3.1.	110
Tabela 11.	Bandas não identificadas.	114
Tabela 12.	Dados dos espectros Mössbauer das amostras do Panaquatira.	130
Tabela 13.	Dados dos espectros Mössbauer das amostras do Rabo de Porco.	131
Tabela 14.	Dados dos espectros Mössbauer das amostras do Rabo de Porco.	132
Tabela 15.	Percentual de tempero nas amostras analisadas.	158
Tabela 16.	Concentrações relativas médias das amostras para os elementos Si, Fe, Al, Ti, Ca, K, P, Zr, Sr e Mn.	177
Tabela 17.	Concentrações relativas médias das amostras para os elementos Zn, Rb, S, Cr, Y, Cu, Nb e Br.	181

LISTA DE ABREVIATURAS

AL	Água Limpa
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia
EM	Espectroscopia Mössbauer
ER	Espectroscopia Raman
PCA	Análise de Componentes Principais
PIXE	Emissão de Raios X Induzidos por Partículas
PXRF	Fluorescência de Raios-X Portátil
RD	Radiografia Digital
RP	Rabo de Porco
SB	Sambaqui do Bacanga
SP	Sambaqui do Panaquatira
XRD	Difração de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Coeficiente de atenuação linear
A	Fator de absorção
b	Constante de Moseley
B	Número de fótons
B_0	Número de fótons incidentes
E	Energia
e	Carga elétrica do elétron
E_b	Energia de ligação do fotoelétron
$f_{(q)}$	Fator de espalhamento atômico
F_k	Fator de estrutura
g_N	Fator g nuclear
h	Constante de Planck
H	Campo magnético na região nuclear
$h\nu$	Energia do fóton incidente
I	Número quântico de spin nuclear
I	Intensidade do feixe atenuado
\hat{I}	Operador de spin nuclear
\hat{I}_-	Operadores escada
\hat{I}_+	Operadores escada
I_0	Intensidade do feixe incidente
\hat{I}_z	Componente z do operador de spin nuclear
J	Número quântico total
K	Vetor de onda do raio gama emitido
k	Índices de Miller
l	Número quântico angular
L_k	Fatores de Lorentz
m	Massa de repouso do elétron
m_0c^2	Energia de repouso do elétron
m_l	Número quântico magnético de spin nuclear
m_l	Número quântico magnético de spin nuclear
P_k	Função de orientação preferencial

Q	Momento de quadrupolo elétrico
R	Raio nuclear
s	Número quântico de spin
S	Fator de escala
τ	Coefficiente de absorção por efeito fotoelétrico
V_{zz}	Componente z do gradiente de campo elétrico
y_{bi}	Intensidade do <i>background</i>
Z	Número atômico
β_N	Magneton nuclear
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	37
3.1	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA.....	37
3.1.1	<i>Efeito Fotoelétrico</i>	37
3.1.2	<i>Espalhamento Compton</i>	39
3.1.3	<i>Espalhamento Rayleigh</i>	41
3.1.4	<i>Espalhamento Raman</i>	42
3.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA	44
3.2.1	<i>Excitação dos Elementos</i>	44
3.2.2	<i>Linhas dos Raios X Característicos</i>	46
3.2.3	<i>Linhas Espectrais</i>	47
3.2.4	<i>Elétrons Auger</i>	49
3.2.5	<i>Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência</i>	50
3.2.6	<i>Deteção dos Raios X Característicos</i>	53
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
3.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	56
3.4.1	<i>Emissão e Absorção de Radiação Gama por Núcleos em Átomos Isolados</i>	56
3.4.2	<i>Emissão e Absorção de Radiação Gama por Núcleos em Átomos Ligados: o Efeito Mössbauer</i>	58
3.4.3	<i>Interações Hiperfinas</i>	60
3.4.3.1	Interação monopolar elétrica	60
3.4.3.2	Interação quadrupolar elétrica	62
3.4.3.3	Interação hiperfina magnética.....	64
3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	65
3.5.1	<i>Lei de Bragg</i>	65
3.5.2	<i>Difratômetro</i>	66
3.5.3	<i>Método de Rietveld</i>	67

3.6	EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS (PIXE).....	69
3.6.1	<i>O Arranjo de Feixe Externo</i>	70
3.7	RADIOGRAFIA DIGITAL	73
3.7.1	<i>Análise de Agrupamento (Cluster Analysis)</i>	74
4	MATERIAIS E MÉTODOS	76
4.1	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	76
4.1.1	<i>Sambaqui do Bacanga</i>	76
4.1.2	<i>Sambaqui da Panaquatira</i>	79
4.1.3	<i>Rabo de Porco</i>	81
4.1.4	<i>Água Limpa</i>	83
4.1.5	<i>Coleta Estratificada dos Fragmentos</i>	85
4.2	SISTEMA DE EDXRF DE BANCADA	87
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	89
4.4	ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER.....	93
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	94
4.6	PIXE.....	95
4.7	RADIOGRAFIA DIGITAL	96
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
5.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN	98
5.1.1	<i>Picos Identificados</i>	98
5.1.2	<i>Minerais Encontrados e Condições de Manufatura</i>	102
5.2	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (EM) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	115
5.2.1	<i>Curva de Calibração</i>	115
5.2.2	<i>Temperatura de Queima</i>	120
5.2.3	<i>Atmosfera de Queima</i>	125
5.3	EDXRF.....	133
5.4	PIXE.....	139
5.5	RADIOGRAFIA DIGITAL	143
6	CONCLUSÕES	160
	REFERÊNCIAS	162

ANEXOS	173
ANEXO A	173
ANEXO B	177
ANEXO C	185

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A América foi inicialmente habitada, durante milhares de anos, por uma diversidade de povos nativos antes do contato repentino e violento com os colonizadores europeus. O impacto sofrido por essas sociedades resultou na destruição rápida e sistemática de organizações socioculturais extremamente complexas e adaptadas ao meio em que viviam (BANDEIRA, 2007).

No Brasil, quase todas as documentações e informações a respeito da ocupação humana anterior à chegada dos europeus são de difícil acesso. Para suprir essa falta de informação, vários estudos arqueológicos buscam reconstruir o passado humano do nosso país a partir de escavações em sítios arqueológicos, sendo que a cultura material é a principal fonte desse conhecimento.

No Estado do Maranhão, onde não se dispõe de informação arqueológica suficiente para compor um quadro mínimo sobre as ocupações pré-coloniais de seu território, estão sendo escavados três sítios arqueológicos, que são: Sambaqui do Bacanga, Sambaqui da Panaquatira e Rabo de Porco. Nestas escavações arqueológicas foram evidenciados vários tipos de vestígios materiais, como restos de fogueira, esqueleto de humanos, restos de ossos de animais, restos de peixes, conchas, carapaças de moluscos e objetos cerâmicos (BANDEIRA, 2008).

De toda esta cultura material, as cerâmicas se destacam como objetos de grande valor arqueológico, por serem extremamente resistentes às condições do tempo e do meio circundante (LATINI, 2001). E também a mesma representa uma parte integrante de uma sociedade, e apresenta ao nível material, sensíveis singularidades que caracterizam o sistema tecnológico e o modo de vida dos povos estudados (HOOPES, 1994).

Também é importante ressaltar que as condições tecnológicas da cerâmica informam sobre as particularidades de obtenção, manipulação, tratamento e utilização da matéria-prima, que englobam as relações com o meio ambiente e o objeto de trabalho através do processo produtivo, ao passo que o estudo das formas

permite conhecer os elementos de caráter funcional, como os modos e meios de produção e sua correlação com padrões estéticos (SÁNCHEZ, 1990).

Não basta apenas obter os testemunhos materiais do passado para o saber científico desse campo, também é preciso entender e esclarecer o papel dos grupos humanos a partir dos artefatos, como, explicar o comportamento e a mudança cultural, os aspectos simbólicos, sociais e tecnológicos, e também os processos de formação do sítio de povos do passado e do presente. Para explicar toda essa complexidade de tarefas, um estudo multidisciplinar é fundamental, como é o caso da arqueometria.

A arqueometria é uma área físico-química de pesquisa, que estuda problemas relacionados com a herança cultural. Tem como base a obtenção de informações sobre a origem e história dos achados, análise de material relacionado com a estrutura química e modificações e técnicas de datação (BONA, 2007).

Dentre as técnicas arqueométricas destacam-se, entre outras, a Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), a Emissão de Raios X Induzidos por Partículas (PIXE), a Espectroscopia Mössbauer (EM), a Difração de Raios X (DRX), a Espectroscopia Raman (ER) e a Radiografia Digital (RD). Essas técnicas vêm assumindo uma grande importância para o estudo de objetos de arte, artefatos arqueológicos e de patrimônio cultural em geral.

Com as técnicas de EDXRF e PIXE as análises são feitas de forma não destrutiva, multi-elementar, rápida e simultânea, assim as duas técnicas auxiliam na identificação dos pigmentos, e permitem fazer à análise quantitativa dos elementos químicos presentes no acabamento das faces (côncava e convexa) e na pasta dos fragmentos cerâmicos. A EM permite determinar a temperatura e o tipo de atmosfera (reduzora ou oxidante) na qual a peça cerâmica foi queimada, e em quais condições o processo de queima foi efetuado, é possível realizar essas análises verificando as proporções de Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidos nos espectros. E a técnica de ER permite caracterizar os pigmentos identificados em fragmentos cerâmicos, em especial os de origem orgânica. A Radiografia Digital permite analisar os aditivos (ou

as marcas por eles deixados) no interior da pasta cerâmica (chamotes, raízes e outros). A XRD permite caracterizar os minerais componentes da argila.

O Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL trabalha com metodologias atômico-nucleares aplicadas ao estudo de objetos do patrimônio cultural, em especial cerâmicas arqueológicas, desde 1993 (APPOLONI, 1997, 2001 e 2007).

Em um trabalho anterior realizado pelo LFNA (IKEOKA, 2009) foram analisados 68 fragmentos cerâmicos coletados no sítio arqueológico Sambaqui do Bacanga, através da técnica de EDXRF.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), Emissão de Raios X Induzidos por Partículas (PIXE), Espectroscopia Mössbauer (EM), Difração de Raios X (XRD), Radiografia Digital (RD) e Espectroscopia Raman (ER) para estudar os fragmentos cerâmicos coletados nos sítios arqueológicos Sambaqui do Bacanga, Sambaqui da Panaquatira e Rabo de Porco, localizados em São Luis do Maranhão, e o sítio de Monte Alto localizado em São Paulo, com os seguintes objetivos:

- i. Identificar e analisar qualitativamente e quantitativamente os elementos químicos que constituem os fragmentos cerâmicos.
- ii. Determinar a temperatura na qual os fragmentos cerâmicos foram queimados, e em quais condições o processo de queima foi efetuado.
- iii. Utilizar a análise multivariada para verificar a similaridade entre os elementos químicos identificados nos fragmentos de mesma estratigrafia, e de estratigrafias diferentes, possibilitando o agrupamento dos fragmentos que foram manufacturados com a mesma fonte de argila. Fazer o estudo de proveniência das mesmas, fazendo uso da análise multivariada.

- iv. Analisar a estrutura interna dos fragmentos, como a heterogeneidade, tempero e porosidade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Objetos de cerâmica são os artefatos mais comuns encontrados durante a escavação de sítios arqueológicos e, muitas vezes, retratam os hábitos culturais e tecnologias da cultura analisada. A análise das características dos objetos cerâmicos, tais como a porosidade de cerâmica, a adição de têmperas na argila e componentes químicos principais presentes na cerâmica podem revelar muitos aspectos sobre os processos de produção utilizados pela cultura, o seu grau de desenvolvimento, a proveniência das matérias-primas e as redes de intercâmbio. Além disso, a radiografia pode ajudar a investigar os processos de fabricação, o tamanho das têmperas utilizados e o estado de conservação dos artefatos. No trabalho de Lima et al (2011) duas técnicas não destrutivas, radiografia e PIXE foram utilizados para caracterizar um conjunto de trinta e seis peças de cerâmica pré-hispânicas da cultura Chimú conservadas no Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE/USP). As análises de PIXE realizadas permitiram a identificação dos principais elementos químicos, tais como Al, Si, K, Ti, Fe e Ca, presentes neste grupo de peças. As imagens de raios-X permitiram identificar os processos de fabricação, a granularidade das têmperas utilizadas, assim como a semelhança e as diferenças entre as peças estudadas.

A Aplicação de Fluorescência de Raios-X Portátil (PXRF) para análise não destrutiva de cerâmicas arqueológicas tem sido recebida com ceticismo. Para quebrar este paradigma Forster et al (2011) propõe avaliação metodológica dos parâmetros e restrições de PXRF para análise de cerâmicas arqueológicas. Foram usadas matrizes experimentais que simulam características de artefatos arqueológicos para demonstrar os efeitos de (1) morfologia da superfície, (2) os revestimentos superficiais orgânicos e (3) o tamanho de grão e da mineralogia em análise PXRF não destrutiva. Em seguida, esses parâmetros foram aplicados para análise PXRF de cerâmicas artesanais heterogêneas da região Central do Peru. Concluiu-se que, com a metodologia adequada, a análise PXRF não destrutiva pode proporcionar um nível de discriminação geoquímica bastante exato e preciso das cerâmicas arqueológicas.

Em Olivares et al (2010) cerâmicas romanas foram estudadas por Espectroscopia Raman e pela análise de Difração de Raios-X (DRX), a fim de identificar e caracterizar a composição mineralógica das amostras e obter uma visão mais profunda sobre as tecnologias envolvidas na elaboração dos artefatos cerâmicos. O padrão de difração do corpo cerâmico mostra a presença de mulita e tridimita, o que sugere temperaturas de queima acima de 1100°C, e rico em alumínio. Além disso, a Espectroscopia Raman também forneceu mais informações sobre a temperatura de aquecimento e a composição das matérias-primas. A presença de rutilo em vez de anatase sugere, também, um forte processo de aquecimento. Além disso, a presença de hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em vez de magnetita (Fe_3O_4) sugere as condições de oxidação durante a queima de cerâmica. A comparação entre os minerais encontrados nas diferentes cerâmicas romanas com a mineralogia característica do sítio arqueológico sugere o uso de matérias-primas provenientes de diferentes áreas, abrindo uma discussão interessante sobre as redes comerciais romanas durante o período analisado.

Agha-Aligol et al (2009) também utilizaram tendências recentes do estudo de cerâmicas em amostras greco-romanas para desenvolver métodos não destrutivos para determinar a composição elementar de seus revestimentos finos. Este artigo investigou o potencial de PIXE neste campo. Esta técnica tem sido utilizada atualmente para determinar a composição elementar em massa de vários tipos de artefatos devido à sua capacidade rápida e simultânea para medir um grande número de elementos com uma boa precisão e sem qualquer dano à amostra. No entanto, até agora nunca tinha sido utilizado para a medição da composição de camadas finas, devido à dificuldade na limitação da profundidade da análise para a espessura da camada.

Vinte e sete fragmentos de cerâmica de origens bizantina e otomana foram analisadas por Raskovska et al (2010) através de duas técnicas: Infravermelho e Espectroscopia Raman. A técnica de infravermelho forneceu dados para a avaliação da temperatura de ignição do corpo cerâmico, bem como a composição mineralógica de base. Enquanto a Espectroscopia Raman foi usada para estudar os esmaltes, bem como para a estimativa da composição mineralógica do corpo cerâmico. A temperatura de queima da cerâmica bizantina era mais uniforme, variando entre 700

e 800°C. No caso da cerâmica otomana, uma distinção clara entre duas diferentes temperaturas de queima foram percebidas nas amostras, deste modo, foram separadas em dois grupos (700-800 e 800-900°C). Conforme a relação entre a composição e as condições de Raman, os esmaltes em todas as amostras analisadas apresentavam base de chumbo, com temperatura de queima abaixo de 700°C. Um total de 25 fases minerais diferentes foram identificadas no corpo das cerâmicas. Alguns pigmentos foram também identificados nos esmaltes de cerâmica. O ácido oleico (óleo) e resíduos de apatita foram identificados em uma amostra.

Em Gajić-Kvašček et al (2012) a análise por Espectrometria PXRF foi aplicada na caracterização dos achados arqueológicos de cerâmica de três sítios neolíticos na Sérvia. Redução de duas dimensões técnicas, análise de componentes principais (PCA) e espalhando redução dimensão matrizes baseada foram usados para examinar a possível classificação dessas conclusões, e para extrair os recursos mais discriminantes. Com base nos resultados, a conclusão é que, apesar das limitações típicas da técnica aplicada, a composição elementar pode ser considerada como informação viável em estudos de proveniência. Com procedimento totalmente desenvolvido, artefatos de cerâmica podem ser classificados com base na sua composição elementar e proveniência conhecida.

Uma introdução ao método de Mössbauer com ênfase nas aplicações arqueológicas foi apresentado por Wagner et al (2004). E incentivada uma transmissão de experiências de trabalhos arqueométricos. Um breve esboço do desenvolvimento da Espectroscopia de Mössbauer em arqueometria é apresentado e, finalmente, algumas das aplicações mais raras do método para problemas de natureza arqueológica são descritos.

Três bentonites de pureza variáveis foram disparados no ar, por Häusler (2004), sob condições controladas de até 1300°C em uma tentativa de fornecer dados para a avaliação de técnicas usadas na fabricação de cerâmicas pré-históricas. Foi utilizada a Difração de Raios-X em amostras aquecidas a temperaturas crescentes, permitindo estudar as transformações minerais, a quebra da estrutura da argila e da formação de novos minerais na região de alta

temperatura. Já a Espectroscopia Mössbauer revela a mudança de estado de valência e de ambiente dos átomos de ferro sobre o aquecimento. Minerais que não continham ferro foram acessíveis apenas por Difração de raios-X, enquanto oxídico contendo ferro e fases amorfas foram difíceis de detectar, devido à má cristalinidade e pequeno tamanho de partícula. A combinação de Difração de Raios X e Espectroscopia Mössbauer apresentou um potencial considerável no estudo químico e físico das transformações que ocorrem em argilas de cerâmica durante a queima.

Em Munayco et al (2012) foi relatado um estudo de amostras a partir de fragmentos de cerâmicas Marajoara utilizando a espectroscopia Mössbauer e DRX. Os espectros Mössbauer foram medidos à temperatura ambiente e à temperatura de hélio líquido. Apesar da variabilidade dos espectros Mössbauer, características dominantes puderam ser estabelecidas, o que permitiu que as amostras fossem classificadas em tipos característicos de acordo com seus padrões de Mössbauer. Os diferentes tipos de musgo foram definidos tendo em conta a presença e intensidade ou a ausência de certos componentes. A análise é complementada pelos dados obtidos pela Difração de Raios-X.

LABRECQUE et al (1998) utilizaram a técnica de Fluorescência de Raios X para o estudo de proveniência de 12 cerâmicas majólicas que foram previamente, mas não definitivamente, designadas por análise estilística e/ou medidas termoluminescentes para as proveniências de Teruel (Espanha) e Holanda. Para isso foram utilizados 29 padrões de seis proveniências. O sistema de Fluorescência de Raios X consiste de uma fonte anelar de ^{109}Cd (22 keV), um detector de Si(Li) (FWHM 180 eV para a linha de 6,4 keV do Fe), um computador IBM equipado com uma placa multicanal (4096 canais) para a aquisição e armazenamento dos dados e um tempo de 1000 s de irradiação das amostras. Para o estudo da proveniência, utilizou-se a intensidade dos elementos traços Pb, Rb, Sr e Zr, e esses dados foram analisados empregando a ferramenta estatística de análise de componentes principais. Verificou-se que a variável Pb não pode ser utilizada como elemento traço para o estudo de proveniência, pois as matrizes de argila podem ter sido contaminadas no processo de esmaltagem ou quando o esmalte Pb-Sn foi removido para a preparação das amostras. Este trabalho mostrou o estudo de proveniência de cerâmicas arqueológicas utilizando a Técnica de Fluorescência de

Raios X combinada com a análise de componentes principais, utilizando as intensidades dos elementos traços das mesmas.

Empregando a técnica de EDXRF, BONA et al (2007) determinaram 15 elementos químicos (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V e Zn) de 120 fragmentos cerâmicos de sete sítios arqueológicos na região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. O equipamento utilizado foi o EDX-900, produzido pela Shimadzu Corporation. Os parâmetros de operação do espectrômetro foram: tubo de Raios X de Ródio, tensão de 5 kV; corrente ajustada automaticamente de no máximo 1 mA; colimador de 10 mm; detector de silício; resfriamento termoelétrico e tempo de medida de 40 s. A quantificação dos dados foi feita utilizando o método dos parâmetros fundamentais, e todas as amostras foram analisadas na forma de pastilhas compactadas. A curva analítica foi determinada usando-se os materiais de referência San Joaquim Soil – SRM 2709 e Montana Soil – SEM 2710 e SRM 2711. Com as concentrações dos 15 elementos determinados, fez-se a análise multivariada e observou-se assinaturas químicas de sítios que estão localizados no em torno dos Rios Ijuí, Ibicuí Mirim, Vacacaí Mirim e Jacuí.

Com o objetivo de determinar a composição química elementar de amostras arqueológicas e de cerâmicas fabricadas de possíveis fontes de argila, SILVA (2006) et al utilizaram três técnicas analíticas: (i) Fluorescência de Raios X por Dispersiva em Energia (EDXRF) convencional, (ii) Microfluorescência de Raios X (μ -XRF) com fonte de luz Síncrotron e (iii) Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Fluorescência de Raios X Dispersiva (SEM/EDS). A partir das concentrações químicas dos elementos presentes nas amostras de fragmentos arqueológicos, foi realizada uma análise de agrupamento e com isso um estudo de identificação de procedência das cerâmicas arqueológicas. Foram analisados 33 fragmentos de cerâmicas indígenas da região de Londrina, norte do Paraná, e da região do sul do Pará. As cerâmicas da região de Londrina pertencem ao acervo do Museu Histórico “Padre Carlos Weiss”, da Universidade Estadual de Londrina e provavelmente são da tradição Tupi-guarani, enquanto que as do Sul do Pará pertencem a duas tradições: Xikrin e Assuirini. Com o intuito de localizar possíveis fontes de argilas utilizadas pelos indígenas, fabricaram-se três amostras de cerâmicas: amostra código 1, argila coletada na Fazenda Santa Dalmácia, cidade de Cambé, norte do

Paraná, amostra código 2, coletada na cidade de Sapopema, 25 km do Rio Tibagi, norte do Paraná, e amostra código 3, coletada junto à represa de Teodoro Sampaio, região sul do estado de São Paulo. Para calcular a curva de sensibilidade foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados: 32-argila plástica, 28-argila Pará, Soil-7 e SARM-69. As técnicas analíticas utilizadas consistem de EDXRF: tubo de Raios X Philips, modelo PW 2215/20, com alvo de Mo e filtro de Zr (energia de excitação: Raios X Mo- K_{α} , 17,44 keV) e detector semicondutor de Si(Li); μ -XRF: energia de 4 keV, capilar de quartzo, geometria cônica com diâmetro de 20 μ m no feixe de saída, detector semicondutor de HPGe com janela de berílio de 25 μ m; e SEM/EDS: SEM marca JEOL, modelo 5600LV e EDS marca Noran, modelo Voyager. Com a técnica de SEM/EDS realizaram-se análises investigativas com as imagens geradas no SEM e obteve-se a composição química majoritária da matriz da amostra no EDS, para o cálculo do fator de absorção. Na técnica de μ -XRF, a principal informação obtida foi a distribuição química dos elementos na amostra e na EDXRF as concentrações químicas. Com as concentrações dos elementos químicos (K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb e Sr) determinados pela técnica de EDXRF, utilizou-se a análise de agrupamento para a construção do dendograma, com isso determinou-se as proveniências dos fragmentos cerâmicos analisados.

YAP et al (1990) determinaram a concentração de 14 elementos traços (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Mo) de 85 amostras cerâmicas japonesas de diferentes regiões do Japão (Kyushu = 35, Nagoya = 12 e Osaka = 38). Para isso utilizou-se a técnica de EDXRF combinada com a análise de componentes principais. O sistema de EDXRF consiste de uma fonte anelar de ^{109}Cd (22 keV), um detector de Si(Li) que está acoplado a uma placa multicanal e um computador para a aquisição e armazenamento dos dados, as amostras foram irradiadas por 10.000 s. Os espectros foram analisados pelo programa AXIL. Com a utilização das concentrações dos elementos traço para fazer a análise de componentes principais, verificou-se que somente seis elementos traços (Zn, Rb, Sr, Zr, Nb e Mo) conseguiram separar as amostras em grupos de acordo com suas origens geográficas.

LABRECQUE et al (1991) aplicaram a técnica não destrutiva de Fluorescência de Raios X para o estudo de proveniência de 22 amostras cerâmicas de vários sítios arqueológicos da Venezuela. O sistema de Fluorescência de Raios X consiste de uma fonte anelar de ^{109}Cd (22 keV), um detector de Si(Li), um computador equipado com uma placa multicanal para a aquisição e armazenamento dos dados e um tempo de 15 minutos de irradiação das amostras. Para a análise de proveniência, utilizaram-se as intensidades dos elementos Fe, Rb, Sr e Zr para a construção de gráficos triangulares do tipo: Fe-Sr-Zr e Rb-Sr-Zr, esses gráficos foram construídos utilizando a rotina de Lotus 1-2-3. Com os gráficos triangulares verificou-se que as amostras analisadas são provenientes de diferentes fontes de argilas.

Utilizando a Técnica de Fluorescência de Raios X para o estudo de proveniência de 23 cerâmicas pré-colombianas que foram encontradas em vários sítios arqueológicos (Tacuragua = 13, Caño Caroni = 5 e Cerro Aislado = 5) na região do Rio Orinoco na Venezuela, LABRECQUE et al (1988) fizeram uso das intensidades dos elementos Zn, Sr, Zr, Rb, Cu e Pb para construir os seguintes gráficos triangulares: (Zn, Sr, Zr), (Rb, Sr, Zr) e (A, Sr, Zr), onde $A = \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Pb}$. O sistema de Fluorescência de Raios X consiste de uma fonte anelar de ^{109}Cd , um detector de Si(Li), um computador equipado com uma placa multicanal para a aquisição e armazenamento dos dados e um tempo de 35 a 45 minutos de irradiação das amostras. Com os gráficos tridimensionais observou-se que as cerâmicas pré-colombianas têm as mesmas proveniências, e que as mesmas foram separadas após o período pré-colombiano, pois elas eram utilizadas como mercadoria para o comércio daquela época.

LATINI et al (2001) utilizaram o método de Análise por Ativação Neutrônica (AAN), com detector de HPGe, para identificação e caracterização de 162 fragmentos cerâmicos, onde: 20 pertencem à fase arqueológica Quinari, 18 são da fase Iquiri, 22 fragmentos da fase arqueológica Iaco, 11 da fase Jacuru, 17 da fase Xapuri e 74 fragmentos cerâmicos do Sítio Arqueológico Los Angeles (SALA) com fase a ser designada pelos arqueólogos. Identificou-se 20 elementos químicos nas amostras analisadas (Al, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, Lu, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Th, Ti, e V). Com a concentração dos 22 elementos identificados nas 162

amostras, construiu-se um dendograma. Com isso verificou-se que houve a formação de 6 grupos independentes, sendo que 3 deles são constituídos basicamente de amostras de cerâmicas das fases Iquiri, Xapuri e Quinari. Um dos outros grupos formados é constituído de uma mistura de amostras das fases Iaco e Jacuru. Dos outros dois grupos restantes, um é constituído basicamente de amostras do Sítio Los Angeles e o outro de uma mistura do restante das amostras do Los Angeles com amostras das fases Iaco e Jacuru, além de algumas poucas amostras das fases Xapuri e Quinari.

APPOLONI et al (1997) aplicaram os métodos nucleares não destrutivos, EDXRF, RBS e Transmissão de Raios Gama para estudar nove fragmentos cerâmicos indígenas da tradição Itararé da região de Londrina – PR. As técnicas nucleares utilizadas consistem de: EDXRF: fontes de ^{236}Pu e ^{55}Fe , detector de SiLi, eletrônica padrão de espectrometria de Raios X com placa multicanal e tempo de irradiação de 1000 s; RBS: o arranjo experimental consiste basicamente do complexo do acelerador eletrostático, detectores, eletrônica nuclear de espectrometria nuclear e sistema automatizado de aquisição e análise dos dados; e Transmissão de Raios Gama: fontes de ^{241}Am e ^{153}Gd , eletrônica padrão de espectrometria gama, detector de NaI(Tl), suporte para a amostra (com movimentação vertical e horizontal), dois colimadores de Pb na saída da fonte. Com os resultados verificou-se que as pastas cerâmicas dos fragmentos são bastante diferentes, tanto em homogeneidade como em densidade, sendo possível a caracterização de algumas técnicas de manufatura da pasta, como a inclusão de pequenos fragmentos cerâmicos como antiplástico.

Para o estudo de proveniência de figuras terracota de Aphrodite e de cerâmicas arqueológicas, ambas encontradas no fundo do lago Seferan (Albânia), CIVICI (2007) utilizou a técnica de EDXRF com o objetivo de determinar o tipo de argila usada para a manufatura destes objetos, e com isso aplicar a análise de agrupamento para o estudo de proveniência. O sistema de EDXRF consiste de um tubo de Raios X com anodo de Mo, detector de Si(Li), eletrônica padrão de espectrometria de Raios X e um analisador multicanal. Identificou-se os elementos Ca, Fe, Mn, Cr, Ni, Rb e Sr em todos os objetos analisados. Com a concentração destes elementos, e utilizando padrões de argila de diferentes localizações

(Gradisht, Durres, Apollonia), construiu-se um dendograma para o estudo de proveniência. Com isso, pôde-se determinar a proveniência dos objetos estudados.

Através das técnicas analíticas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Difração de Raios X (XRD), Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), GIANNOTTA et al (2006) caracterizaram a pasta cerâmica de fragmentos arqueológicos do sítio Siponto (Foggia, Itália). As técnicas analíticas utilizadas consistem de AAS: espectrômetro de absorção atômica Shimadzu AA-6701; XRF: espectrômetro Philips PW 1480/10; SEM: microscópio eletrônico de varredura da Cambridge Instruments S360 e espectrômetro de energia dispersiva da Oxford-Link equipado com detector de Ge; e PXRD: difratômetro de Raios X Philips X'Pert Pro. Com as técnicas analíticas, determinou-se a concentração de 17 elementos químicos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Cu, Ni, Sr, Cr, Ba, Zn e Pb) nos diferentes fragmentos analisados, com isso fez-se a caracterização da pasta cerâmica dos fragmentos e também foram construídos gráficos de análise de componentes principais, e verificou-se que os mesmos são provenientes da troca entre Apulia e Oriente Médio que ocorreu durante a Idade Média.

PILLAY et al (2000) utilizaram a técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) combinado com a análise estatística multivariada para o estudo de proveniência de 107 fragmentos cerâmicos da “Idade do Ferro” escavados no Sul da África, os fragmentos foram coletados em quatro sítios arqueológicos, sendo que dois localizam-se no interior (Nanda e Kwa Gandaganda) e os outros dois localizam-se no litoral (Mzonjani e Emberton Way). Aplicando a técnica de XRF determinou-se 24 elementos: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo e Pb. Com esses dados fez-se a análise de componentes principais e conclui-se que as amostras coletadas no litoral e no interior são semelhantes, ou seja, os 107 fragmentos têm a mesma proveniência.

Para determinar a composição química de 64 fragmentos cerâmicos do assentamento Hellenistic de Orraon que se situa no nordeste da Grécia, PAPACHRISTODOULOU et al (2006) utilizaram a técnica de EDXRF combinada com a análise de componentes principais com os objetivos de estudar a

proveniência e o processo de manufatura dos mesmos. O sistema de EDXRF consiste de uma fonte anelar de ^{109}Cd (12 mm de diâmetro), um detector de Si(Li) com janela de 25 μm de espessura, um computador com uma placa multicanal para a aquisição e armazenamento dos dados. Com a técnica de EDXRF determinou-se a concentração de 15 elementos químicos (K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Pb). Fazendo uso desses elementos fez-se análise de componentes principais e observou-se que os 64 fragmentos se dividem em quatro grupos diferentes, ou seja, esses fragmentos são de quatro proveniências diferentes. Tal comprovação está de acordo com a classificação arqueológica. Também se verificou que todas as cerâmicas foram temperadas com calcita.

APPOLONI et al (2001) aplicaram a técnica de EDXRF para analisar onze fragmentos cerâmicos indígenas brasileiros, pertencentes à tradição Tupi-Guarani, que foram escavados na fazenda Santa Dalmácia situada no município de Cambé, no norte do Paraná. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a pasta cerâmica, assim como a camada superficial destes fragmentos, que inclui a composição de pigmentos e também a decoração plástica dos mesmos. As medidas de EDXRF foram realizadas empregando um tubo de Raios X (15 kV, 40 mA, alvo de Mo e filtro de Zr), como três fontes radioativas anelares (^{238}Pu , ^{55}Fe e ^{109}Cd), um detector de Si(Li) (30 mm^2 , com uma janela de Be) e um analisador multicanal. Os resultados mostraram que a pasta cerâmica dos fragmentos contém baixa concentração de Ca, Rb, Sr, Ba e Y, alta concentração de Fe, Ti e Zr, e apareceram os elementos traços Ni, Cu e Zn em alguns casos. O pigmento preto da decoração plástica das cerâmicas é composto de Mn, o pigmento vermelho é devido à presença de Fe e o pigmento branco é caracterizado pela presença de Ba. Pelo método de representação poligonal, observou-se que as sete cerâmicas foram produzidas com materiais de mesma procedência.

Com o objetivo de estudar a proveniência de 38 fragmentos cerâmicos de dois sítios arqueológicos (MS-CP-71 e MS-CP-61) localizados perto da fronteira entre Brasil e Bolívia no Pantanal, FELICISSIMO et al (2006) utilizaram as técnicas de PIXE e PIGE. As medidas foram realizadas no Acelerador Altas Tandem, localizado no Laboratório de Análises por Reações Nucleares na Universidade de Notre Dame. Com a utilização dessas técnicas, caracterizou-se quimicamente os

fragmentos cerâmicos, e fazendo uso dos elementos traços Cr, Cu e Ti, e as razões Na/Si e Mg/Si na análise de componentes principais, pode-se distinguir os fragmentos cerâmicos dos dois sítios, e com isso determinou a proveniência das mesmas.

Em seu trabalho, SILVA et al (2004) apresentaram os resultados de um estudo arqueométrico realizado com fragmentos cerâmicos arqueológicos e etnográficos oriundos de duas regiões geográficas distintas: da região amazônica (centro-sul do Estado do Pará) e da região sul (norte do estado do Paraná). Os fragmentos cerâmicos etnográficos foram produzidos pelos Asurini do Xingu e os fragmentos cerâmicos arqueológicos amazônicos foram coletados na área de ocupação dos Asurini do Xingu e na área dos Kayapó-Xikrin do Cateté, sendo identificados como de origem Tupi. Os fragmentos cerâmicos arqueológicos da região sul foram coletados na Fazenda Santa Dalmácia, no município de Cambé e foram identificados como pertencentes à “Tradição Tupi-Guarani”. Para o estudo arqueométrico, utilizou-se a técnica de EDXRF, que permite medir a composição química elementar da pasta cerâmica dos diferentes fragmentos e, a partir disso, comparar as diferentes composições das argilas empregadas na elaboração dos artefatos cerâmicos, bem como dos pigmentos utilizados nos acabamentos de superfície. A outra técnica empregada foi a de Densitometria por Transmissão de Raios Gama cujo objetivo foi identificar a existência ou não de uso de antiplásticos na composição da pasta cerâmica e perceber as possíveis diferenciações no processo de preparação da argila e construção do vasilhame cerâmico. As técnicas utilizadas consistem de: EDXRF: fontes de radioisótopo anelares de ^{238}Pu , ^{55}Fe e ^{109}Cd , um tubo de Raios X com alvo de Mo e filtro de Zr, operando em 15 kV e 40 mA, um detector de Si(Li) com janela de Be, um analisador multicanal, e um tempo de irradiação de 40 minutos para as fontes de ^{238}Pu , ^{55}Fe , 120 minutos para a fonte de ^{109}Cd e 200 segundos para o Tubo de Raios X; Densitometria por Transmissão: fontes de ^{241}Am e de ^{153}Gd , cadeia eletrônica padrão para espectrometria gama; detector de cintilação NaI(Tl), suporte para as amostras, com movimentação vertical e horizontal, dois colimadores de Pb na saída da fonte, colimador de Pb na entrada do detector. Com a técnica de EDXRF identificou-se 17 elementos químicos (Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As e Se) nos diferentes fragmentos analisados. As amostras Asurini

etnográficas são ricas em K e Ca, os fragmentos arqueológicos Tupi encontrados na aldeia Asurini têm uma grande quantidade de Si. A pigmentação cinza claro na amostra Tupi da aldeia Asurini é caracterizada pelos elementos P, Ca e Ti, para pigmentação cinza escura são os elementos P e Ti, para a pigmentação branca é o K, e para a pigmentação marrom são os elementos Mg, Fe e Cu. Através do método poligonal observou-se que as amostras vindas da Amazônia não têm composição elementar semelhante, ou seja, não foram feitas com a mesma argila. Já as amostras vindas da Fazenda Santa Dalmácia estão altamente correlacionadas, ou seja, tem composições elementares semelhantes. Com a técnica de Densitometria por Transmissão de Raios Gama, observou-se que as cerâmicas amazônicas apresentam um perfil de densidade razoavelmente homogêneo, sendo que o mais homogêneo é o fragmento cerâmico de antigas populações Tupi da área da aldeia Xikrin e o mais heterogêneo é o fragmento cerâmico contemporâneo da aldeia Asurini.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

A interação dos Raios X e Raios γ com a matéria é drasticamente diferente da interação das partículas carregadas. A diferença se torna clara pelo poder de penetração dos Raios X e Raios γ ser maior quando comparado com as partículas carregadas, pois a seção de choque dos Raios X e Raios γ é menor comparado com a seção de choque para colisão inelástica das partículas carregadas (KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

Outra característica importante é que quando a radiação eletromagnética penetra em algum material, a mesma atenua em intensidade enquanto as partículas carregadas degradam em energia, isso acontece porque quando um fóton de Raios X ou Raios γ penetra em algum material, o mesmo é removido inteiramente do feixe incidente por absorção ou espalhamento com os elétrons atômicos, enquanto a partícula carregada perde a sua energia cinética gradualmente até parar e ser absorvida (KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

Existem vários mecanismos de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Para fins desse trabalho serão descritos apenas os mais relevantes para a faixa de energia dos Raios X empregados, que são: Efeito Fotoelétrico, Espalhamento Compton e Espalhamento Rayleigh.

3.1.1 *Efeito Fotoelétrico*

No processo Fotoelétrico, toda a energia do fóton incidente é transferida para um elétron atômico que está fortemente ligado (elétron das camadas mais internas). Conseqüentemente esse fotoelétron é ejetado do átomo absorvedor, sendo que a energia cinética do fotoelétron ejetado é igual à energia do fóton incidente menos a energia de ligação do fotoelétron na sua camada original. Esse processo é descrito pela Equação 1.

$$E_{e^-} = h\nu - E_b \quad (1)$$

onde E_{e^-} é a energia cinética do fotoelétron, E_b é a energia de ligação do fotoelétron em sua camada original e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. O fotoelétron ejetado irá perder sua energia produzindo ionizações em outros átomos (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006).

A representação esquemática do Efeito Fotoelétrico esta ilustrada na Figura 1.

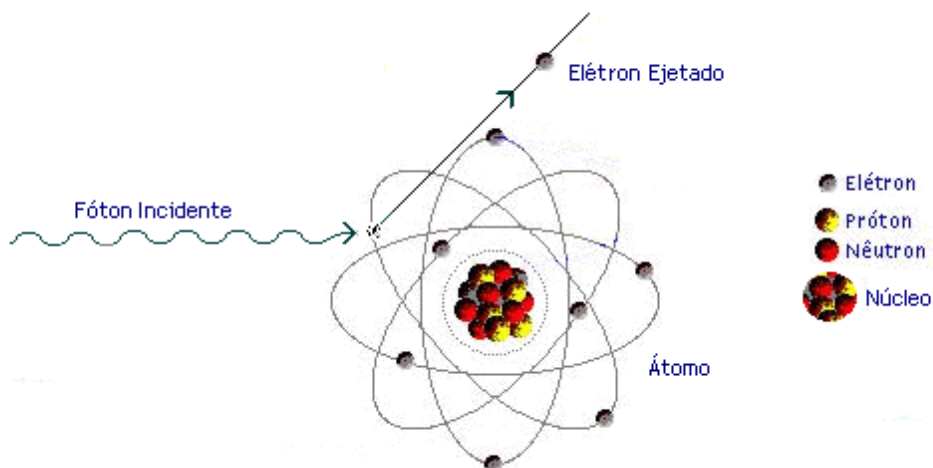


Figura 1 – Diagrama esquemático do Efeito Fotoelétrico.

O Efeito Fotoelétrico é predominante em baixas energias e para materiais absorvedores de alto número atômico (Z), sendo que a probabilidade de ocorrência para esse efeito é diretamente proporcional a Z^5 do material e inversamente proporcional a $(h\nu)^{3,5}$ do fóton incidente. A probabilidade de ocorrência para o Efeito Fotoelétrico é dada pela equação 2.

$$\tau \cong \text{constante} \times \frac{Z^n}{E_\gamma^{3,5}} \quad (2)$$

onde Z é o número atômico do material absorvedor, E_γ é a energia do fóton incidente e o expoente n varia entre 4 e 5 (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006).

O efeito fotoelétrico pode ocorrer nas camadas K, L, M, N,..., sendo predominantemente para as camadas mais internas K e L. A probabilidade de ocorrer o efeito fotoelétrico é proporcional à densidade do meio que está sendo atravessado, crescendo com o número atômico dos elementos constituintes do meio com Z^5 . Porém decresce rapidamente à medida que a energia do fóton aumenta com $1/E^{3,5}$.

Depois que ocorre o Efeito Fotoelétrico, uma vacância é criada na camada onde o fotoelétron foi ejetado, e essa vacância é preenchida por um elétron de uma camada mais energética, ou seja, uma camada mais externa. Com isso, ocorre a emissão de Raios X característicos ou de elétrons Auger (esses dois fenômenos serão discutidos nos itens 3.2.2 e 3.2.4 respectivamente).

3.1.2 *Espalhamento Compton*

No Espalhamento Compton, ou espalhamento inelástico, o fóton incidente é espalhado por um elétron atômico fracamente ligado (elétrons das camadas externas), sendo transferida parte da energia do fóton incidente para o elétron atômico, ejetando-o da eletrosfera do átomo, e esse elétron ejetado sairá com uma energia cinética igual à energia transferida do fóton incidente menos a sua energia de ligação. Conseqüentemente, o fóton sai num certo ângulo com relação a sua direção original e com menor energia que tinha inicialmente (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006; KAPLAN, 1978).

A representação esquemática do Espalhamento Compton está ilustrada na Figura 2.

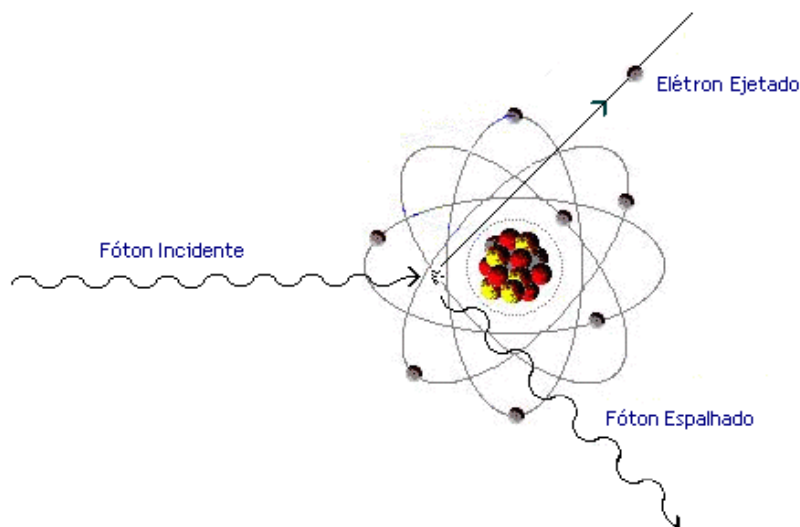


Figura 2 – Diagrama esquemático do Espalhamento Compton.

A expressão que relaciona a transferência de energia e o ângulo de espalhamento para qualquer interação pode simplesmente ser derivada escrevendo as equações simultâneas para a conservação de energia e de momento, onde a energia do fóton espalhado é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \quad (3)$$

onde m_0c^2 é a energia de repouso do elétron ($0,511 \text{ MeV}$) e θ é o ângulo com que o fóton incidente foi espalhado com relação a sua direção original (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006)

A probabilidade de ocorrer o Espalhamento Compton aumenta quando a energia de ligação dos elétrons orbitais se torna desprezível quando comparada com a energia do fóton incidente. Desta forma temos o processo de interação da radiação com os elétrons como se estivessem livres. Também é importante ressaltar que o Espalhamento Compton depende linearmente com o Z do material absorvedor e é inversamente proporcional à energia do fóton incidente.

A seção de choque para o Espalhamento Compton é descrita pela fórmula de Klein-Nishina,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left(\frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2\theta}{2} \right) \left(1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + \alpha(1 - \cos\theta)]} \right) \quad (4)$$

onde $\alpha = h\nu/m_0c^2$, r_0 é o raio do elétron clássico e Z é o número atômico (KNOLL, 2000).

3.1.3 Espalhamento Rayleigh

O Espalhamento Rayleigh é um espalhamento elástico do fóton incidente, de baixa energia, com o elétron atômico fortemente ligado a eletrosfera. Esse fenômeno também é conhecido como Espalhamento Coerente. Como se trata de um espalhamento elástico, o fóton espalhado continua com a mesma energia inicial, mudando apenas o seu momento linear (KNOLL, 2000; APPOLONI, 2006; TAUHATA, 2003).

A representação esquemática do Espalhamento Rayleigh esta ilustrada na Figura 3.

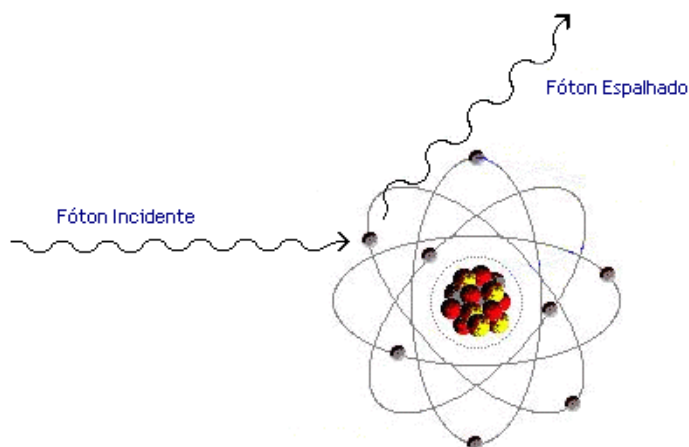


Figura 3 – Diagrama esquemático do Efeito Rayleigh.

A maior probabilidade de ocorrência do Espalhamento Rayleigh é para fótons de baixa energia e para materiais absorvedores de alto Z (TAUHATA, 2003).

A seção de choque do Espalhamento Rayleigh é dada pela equação 5.

$$d\sigma_R(\theta) = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m} \right) |f_{(\theta)}|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} d\Omega \quad (5)$$

onde, $f_{(\theta)}$ é o fator de espalhamento atômico, θ é o ângulo do espalhamento e $d\Omega$ é o ângulo sólido na direção de θ e $f_{(\theta)}$ (BURCHAM, 1974).

De acordo com a equação 5, para λ grande, $f_{\theta} \rightarrow Z$, e para λ pequenos (aproximação relativística menos válida) o espalhamento Rayleigh se concentra em ângulos dianteiros (Teoria da Difração). Por exemplo, a difração de Raios X por cristais é um espalhamento Rayleigh (BURCHAM, 1974).

A Figura 4 ilustra a importância relativa desses três principais tipos de interação.

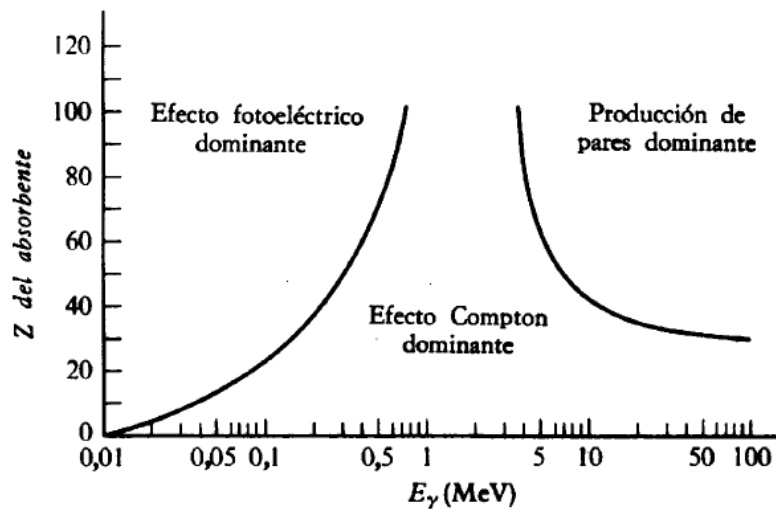


Figura 4 – Importância relativa dos três tipos principais de interação da radiação eletromagnética com a matéria (BURCHAM, 1974).

3.1.4 Espalhamento Raman

O espalhamento Raman é um processo pelo qual a radiação eletromagnética é espalhada inelasticamente por uma molécula. O espalhamento Rayleigh, que ocorre com maior frequência, é um espalhamento no qual o fóton é espalhado elasticamente, ou seja, a energia do fóton não muda na colisão. O espalhamento Raman tem uma pequena chance de ocorrer, porém, nesse caso, o

fóton espalhado tem energias diferentes que a energia do fóton incidente (SERWAY, 2005).

Para esses processos, a energia é conservada, sendo que a mudança da energia do fóton é recompensada por um rearranjo no estado rotacional e vibracional da molécula (SERWAY, 2005).

O fóton espalhado pode ter energias menores que a energia do fóton incidente, o que é chamado de espalhamento Raman Stokes, ou energias maiores que a energia do fóton incidente, chamado de espalhamento Raman anti-Stokes.

Esse efeito ocorre devido aos diferentes modos vibracionais das moléculas. Quando a radiação eletromagnética é absorvida pela molécula, há uma pequena chance de que haja interação entre a radiação e um dos estados vibracionais da molécula. Quando essa interação ocorre, a molécula é excitada a um estado virtual de energia mais elevada, e rapidamente retorna a um estado de energia menor, reemitindo a radiação absorvida. O estado vibracional final da molécula pode possuir energia maior ou menor do que o estado inicial, o que caracteriza o espalhamento Raman Stokes ou Raman anti-Stokes. A Figura 5 ilustra esse processo.

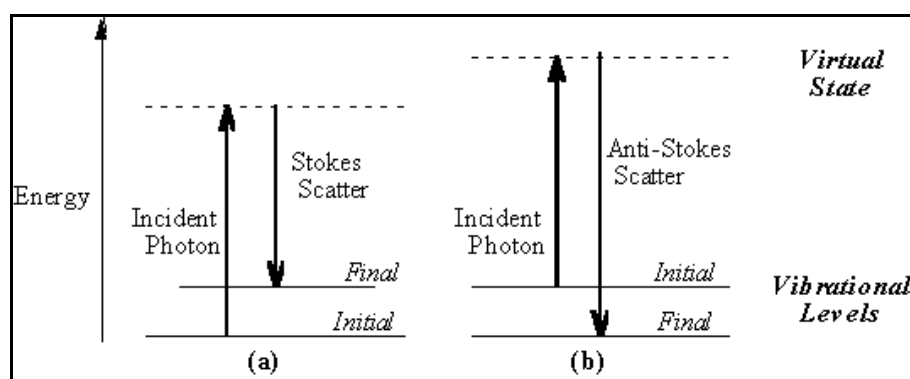


Figura 5 – Espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes (b).
 Fonte: http://161.58.205.25/Raman_Spectroscopy/rtr-ramantutorial.php?ss=800.

3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A análise por Fluorescência de Raios X é um método quali-quantitativo baseado nas medidas de energia e intensidade (número de Raios X detectados por unidade de tempo) dos Raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitados (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para que ocorram as transições eletrônicas, que originarão os Raios X característicos nos átomos é necessário retirar os elétrons das camadas mais internas dos átomos (camadas K, L, M e N) através do Efeito Fotoelétrico, que foi descrito no item 3.1.1, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de Raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento. E tudo isto é possível fazendo-se incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de radiação, como os Raios X provenientes de tubos de Raios X, ou raios gama de baixa energia por uma fonte radioativa. Os Raios X característicos emitidos por cada elemento têm suas intensidades relacionadas com a concentração do elemento na amostra (PARREIRA, 2007; NASCIMENTO FILHO, 1999).

Dessa forma, um sistema de Fluorescência de Raios X é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os Raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector (PARREIRA, 2007).

3.2.1 *Excitação dos Elementos*

Para provocar a emissão dos Raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de vários modos: excitação por partículas aceleradas (elétrons, prótons ou íons); excitação por Raios X, partículas alfa, partículas beta negativas e raios gama emitidos por radionuclídeos. Porém,

para este trabalho serão utilizados Raios X gerados por tubos de Raios X para a excitação da amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A emissão dos Raios X característicos ocorre quando os elétrons das camadas mais internas do átomo são removidos, e para isto a energia mínima de excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção. Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado segundo a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, e posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. Essa energia de ligação eletrônica é calculada pela Equação 6.

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (6)$$

onde E é a energia de ligação eletrônica, m é a massa de repouso do elétron, e é a carga elétrica do elétron, Z é o número atômico do elemento emissor de Raios X, b é a constante de Moseley ($b = 1$ e $b = 7,4$ para as camadas K e L, respectivamente), ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, h é a constante de Planck e n o número quântico principal ($n = 1$ para a camada K, $n = 2$ para a camada L, etc.) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Substituindo na equação 6, os valores das constantes no Sistema Internacional de unidades (SI), temos que a energia é dada por

$$E = \frac{13,65(Z-b)^2}{n^2} \quad (7)$$

Analisando a equação 7, podemos observar que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento que constitui a amostra.

3.2.2 Linhas dos Raios X Característicos

Após ocorrer a ionização de uma camada mais interna do átomo, é criada uma vacância na camada eletrônica onde o elétron foi ejetado, com isso a configuração eletrônica desses elétrons se encontra em um estado excitado. Conseqüentemente, ocorrerá um rearranjo na configuração da eletrosfera, ou seja, os elétrons das camadas mais externas irão preencher a vacância deixada na camada mais interna, como as camadas que estão mais afastadas do núcleo são mais energéticas, ocorrerá a emissão de Raio X de energia característica, cujo valor depende da diferença entre a energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos, como mostra a equação 8 (KNOLL, 2000; NASCIMENTO FILHO, 1999).

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (8)$$

Onde E_x é a energia do Raio X característico emitido e E_{ni} , E_{nf} são as energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Seguindo a mesma linha de raciocínio, a vacância deixada por esse elétron que fez a transição eletrônica será preenchida por outro elétron mais energético. Esse processo irá se repetir até que o íon resultante terá uma vacância na camada de valência, e provavelmente esse átomo irá capturar ou compartilhar elétrons de outros átomos do meio.

As linhas dos Raios X característicos são definidas da seguinte forma: quando a vacância situada na camada K é preenchida por um elétron das camadas L ou M, ocorrerá a emissão dos Raios X K_α ou K_β , respectivamente, sendo que a probabilidade de ocorrer a emissão do Raio X K_α é maior que a emissão do K_β ; e quando a vacância situada na camada L é preenchida por um elétron das camadas M ou N, ocorrerá a emissão dos Raios X L_α ou L_β , respectivamente, como mostra a Figura 6.

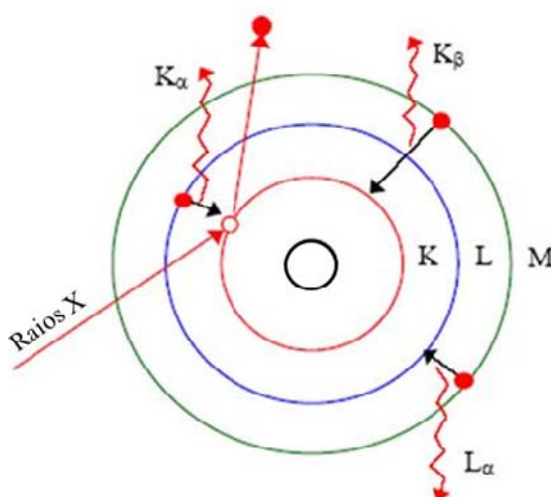


Figura 6 – Diagrama esquemático da emissão de Raios X característicos e algumas das possíveis transições.

3.2.3 Linhas Espectrais

Na realidade, as considerações feitas no item 3.2.2 são um tanto quanto simplistas, pois foi considerado que os elétrons da mesma camada têm a mesma energia. Com mais detalhes, sabe-se que cada camada (nível) é dividida em vários subníveis, onde esses subníveis têm energias muito próximas. A emissão das linhas espectrais dos Raios X característicos de um elemento qualquer obedece às regras de seleção da mecânica quântica. Os números quânticos associados a cada estado energético do átomo são:

n - número quântico principal, associado às camadas orbitais K, L, M, N..., onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente.

ℓ - número quântico angular, associado aos sub-níveis s, p, d, f, g..., onde $\ell = 0$ a $n-1$.

s - número quântico de spin, sendo $\mathbf{S} = \frac{1}{2}$.

J - número quântico total, onde $\mathbf{J} = \mathbf{\ell} \pm \mathbf{s}$, com a restrição que ele não assuma valores negativos.

Para que ocorra a transição eletrônica, devem ser satisfeitas as chamadas "regras de seleção", ou seja, a variação entre os estados inicial e final deve obedecer às seguintes condições:

$$\Delta n \geq 1; \Delta \ell = \pm 1; \Delta J = \pm 1 \text{ ou } 0$$

Dessa forma, a Figura 7 mostra o diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais K e L, sendo que a energia dos Raios X característicos é obtida pela Equação 8.

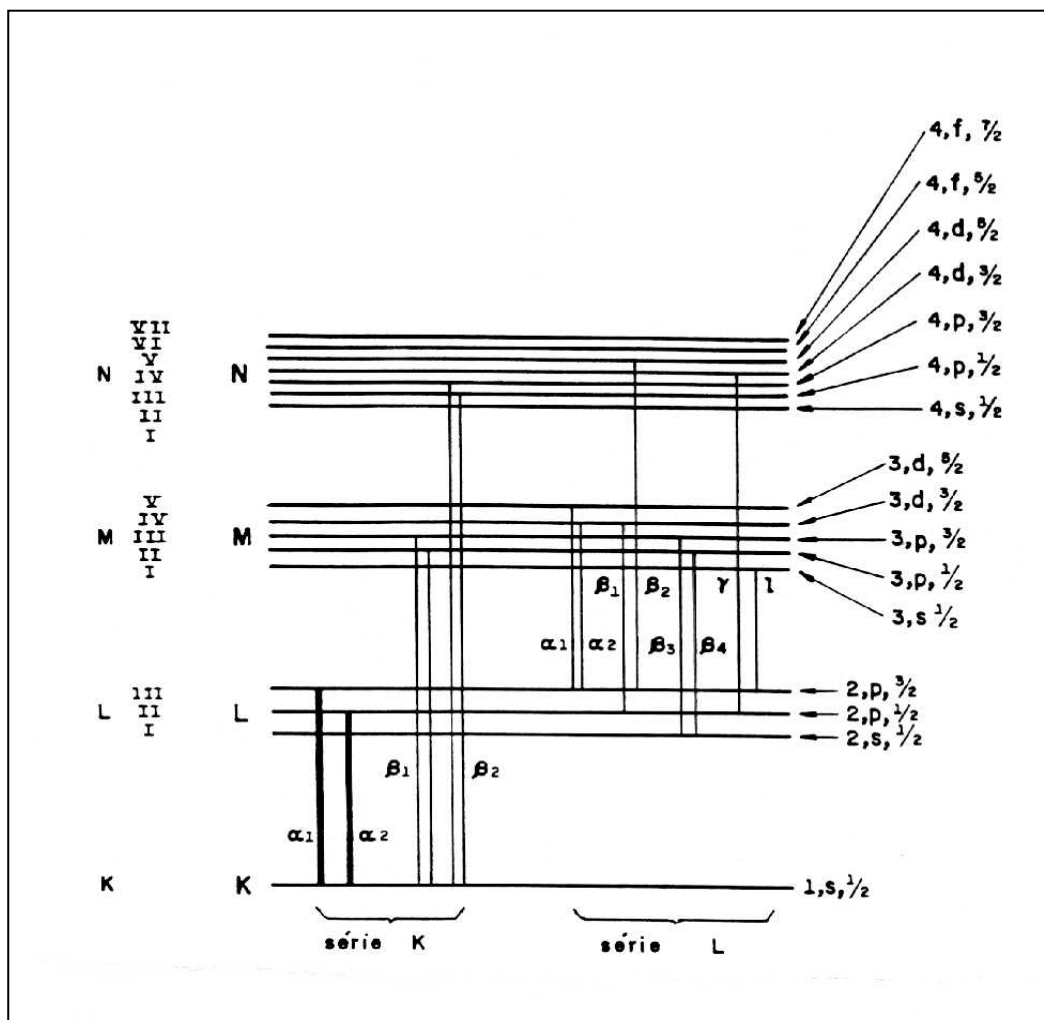


Figura 7 – Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer (BIRKS, 1969).

Para os elementos de número atômico pequeno, as transições $L_{II} \rightarrow K$ e $L_{III} \rightarrow K$ têm energias muito próximas, pois os subníveis L_{II} e L_{III} são muito próximos, com isso não é possível separar esses Raios X mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li). Por isso, esses Raios X são denominados genericamente de Raios X K_{α} . E seguindo a mesma linha de raciocínio, como os subníveis M_{II} e M_{III} são muito próximos, as transições desses subníveis M para o nível K são denominadas de Raios X K_{β} (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Com isso, nota-se que para um trabalho experimental as considerações feitas no item 3.2.2 abordam claramente as transições eletrônicas que iremos observar nos espectros, conforme esta ilustrada na figura 8.

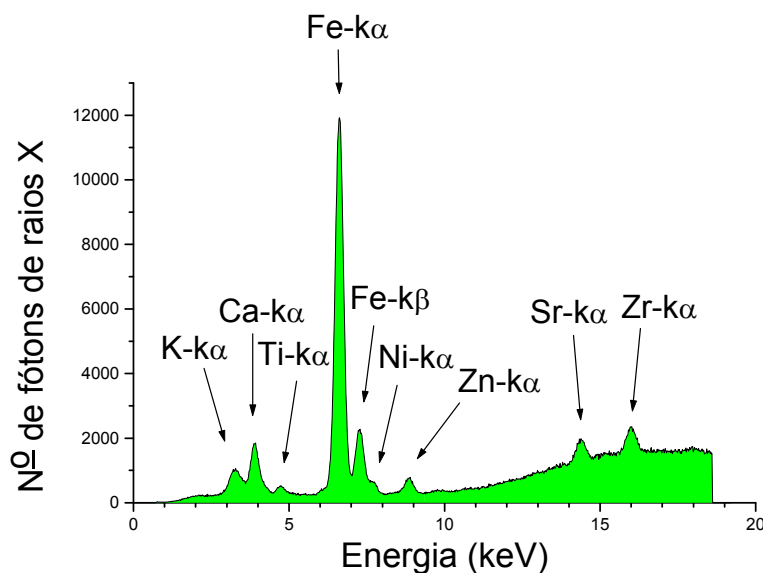


Figura 8 – Espectro de energia de uma amostra de fragmento cerâmico.

3.2.4 Elétrons Auger

Em um átomo excitado, a liberação do excesso de energia pode ocorrer transferindo-a diretamente para um elétron de uma camada mais externa, ao invés de ser liberada pela emissão de Raios X característicos, ou seja, quando um elétron da camada L ou M preenche a vacância da camada K, essa energia é transferida para um elétron da camada mais externa, e com isso esse elétron é ejetado através do “Efeito Fotoelétrico interno do átomo”. Estes elétrons são denominados de Elétrons Auger (KNOLL, 2000; LEO, 1994; TAUHATA, 2003).

A representação esquemática do processo de emissão dos Elétrons Auger esta ilustrada na Figura 9.

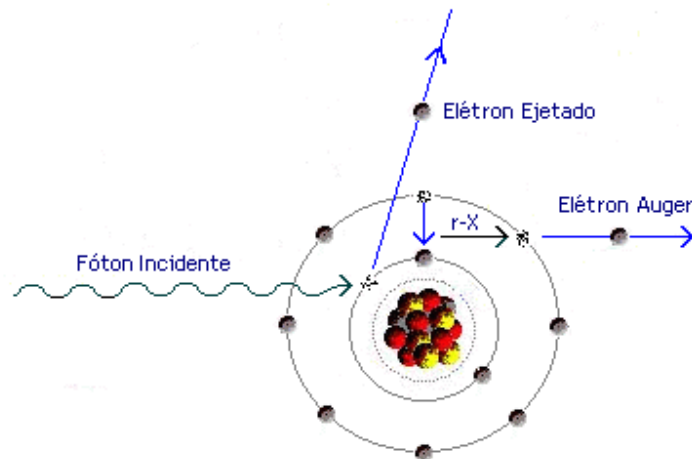


Figura 9 – Diagrama esquemático do processo de emissão dos Elétrons Auger.

O efeito Auger é bastante significativo para elementos de baixo Z (KNOLL, 2000; APPOLONI, 2006).

3.2.5 Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência

A intensidade de emissão das diferentes linhas características depende de alguns fatores. Para servir como exemplo, iremos considerar a linha $K_{\alpha 1}$. A intensidade de emissão desta linha depende da:

- 1) Probabilidade dos fótons incidentes ionizarem o átomo na camada K;
- 2) Probabilidade da vacância criada na camada K ser preenchida por um elétron da camada L III;
- 3) Probabilidade do fóton $K_{\alpha 1}$ não ser absorvido pelo próprio átomo através do efeito Auger.

A primeira condição está relacionada com a absorção dos fótons pela matéria, caracterizada pelo coeficiente de absorção de massa μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que inclui os efeitos fotoelétrico e espalhamento Compton.

$$\mu = \tau + \sigma \quad (9)$$

onde:

τ = coeficiente de absorção por efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

σ = coeficiente de absorção por espalhamento Compton ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Para a faixa de energia de 0 a 100 keV o efeito predominante no coeficiente de absorção de massa é o efeito fotoelétrico τ , que corresponde a aproximadamente 95% do coeficiente de absorção total μ . A Figura 10 mostra o gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico no tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética.

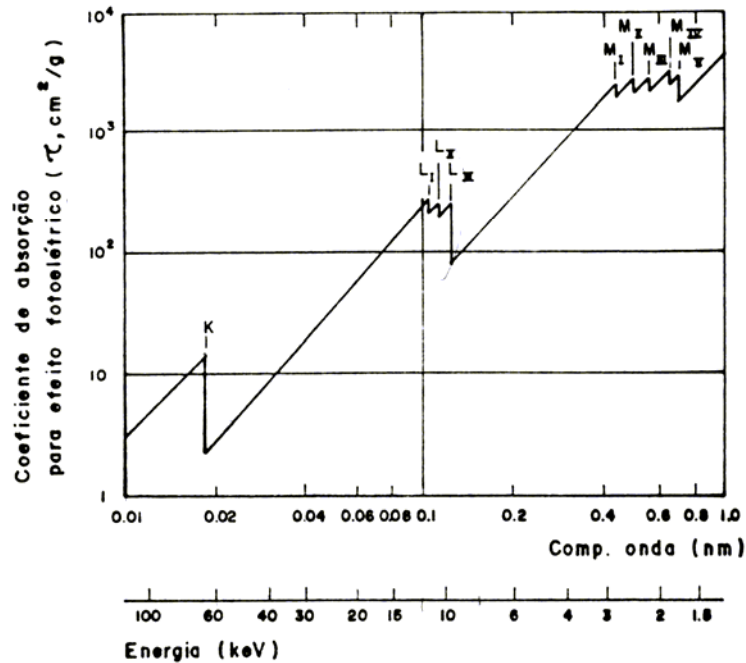


Figura 10 – Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio, em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente (TERTIAN, 1982).

Na Figura 10, as discontinuidades apresentadas são chamadas cortes de absorção K_{ab} , sendo as energias associadas às energias necessárias para que se consiga produzir a ionização na camada. Dessa forma, qualquer que seja a fonte de excitação, esta deverá fornecer uma energia superior ao valor de K_{ab} para que ocorra a ionização.

A segunda condição, que é a probabilidade de transição, é governada pela regra de seleção da mecânica quântica, sendo responsável, em princípio, pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral.

A terceira e última condição é a probabilidade de não ocorrer o efeito Auger, e essa probabilidade está relacionada ao rendimento de fluorescência para a camada K, W_K , definida como:

$$W_K = N_f/N_k \quad (10)$$

onde:

N_f = número de fótons característicos que efetivamente abandonaram o átomo;

N_k = número de vacâncias na camada K.

Do mesmo modo pode ser definido o rendimento para as camadas L e M, como W_L e W_M . A Figura 11 mostra o rendimento de fluorescência em função do número atômico dos elementos.

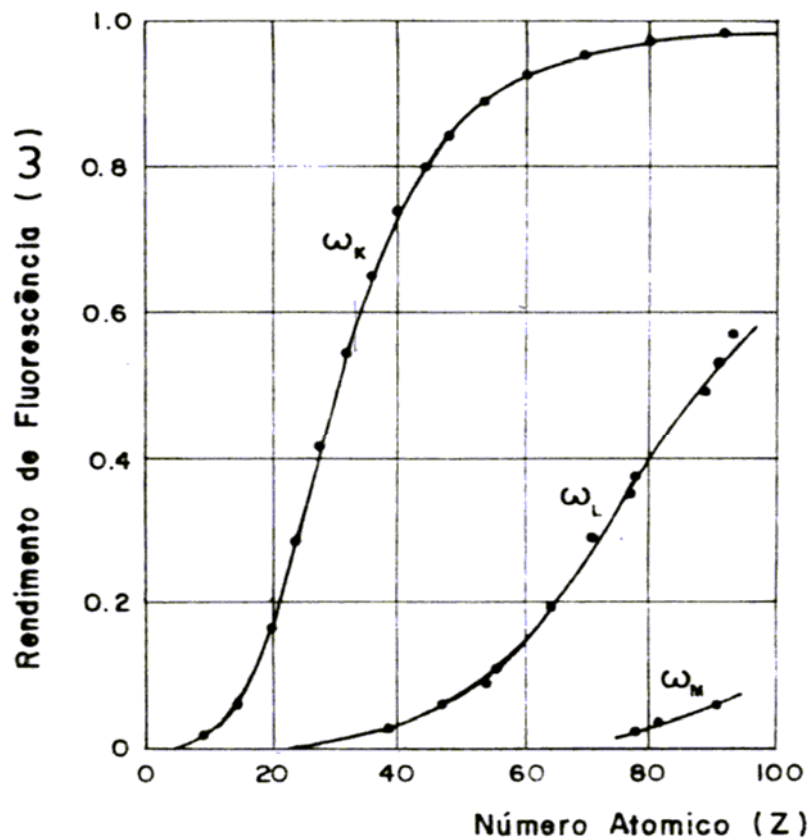


Figura 11 – Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M para alvo fino, em função do número atômico dos elementos. (TERTIAN, 1982).

3.2.6 *Deteção dos Raios X Característicos*

O método analítico de EDXRF é baseado na detecção dos Raios X por dispersão de energia, ou seja, os Raios X são detectados e selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo que as amplitudes destes pulsos são diretamente proporcionais às energias dos Raios X que foram detectados. Neste método, os Raios X de todas as energias são medidos num mesmo espectro. Desta forma a técnica de EDXRF é caracterizada como uma técnica multielementar e simultânea.

Os equipamentos de EDXRF normalmente utilizam detectores semicondutores para a detecção dos Raios X característicos emitidos pela amostra. Esses detectores devem ser de alta resolução em energia e capazes de produzir pulsos eletrônicos com amplitudes proporcionais às energias dos Raios X detectados. As equações 6 e 7 explicam a proporcionalidade entre a energia dos Raios X (ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector) e o número atômico do elemento a ser analisado.

Na análise por EDXRF, utiliza-se um analisador multicanal acoplado ao sistema detector-amplificador. Esse multicanal irá separar os pulsos em cada canal de acordo com a sua amplitude, ou seja, ele irá separar em cada canal os pulsos referentes a uma determinada energia. Acoplado ao analisador multicanal encontra-se um microcomputador programado para receber os pulsos já separados por canais e transformá-los em espectros, gráficos que apresentam as contagens de pulsos em função dos canais do detector. Nestes espectros, a área sob o pico é proporcional à intensidade do Raio X emitido por um elemento e conseqüentemente proporcional à sua concentração na amostra.

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Ao incidir-se luz monocromática (na faixa do visível ou do ultravioleta) em uma amostra (gasosa, líquida ou sólida) a ser estudada, é possível, através de um detector apropriado, observar-se o espectro da luz espalhada pelo material.

Podemos observar dois tipos de luz espalhada: a que provém do espalhamento Rayleigh (3.1.3), que é intensa e possui a mesma frequência da luz incidente (ν_0), e a que provém do espalhamento Raman (3.1.4), que é muito fraca (com intensidades da ordem de 10^{-5} da intensidade do feixe incidente) e possui frequências $\nu_0 + \nu_m$ e $\nu_0 - \nu_m$ (ν_m é a frequência vibracional), como ilustrado na Figura 12 (FERRARO, 2003; WILSON JUNIOR, 1980).

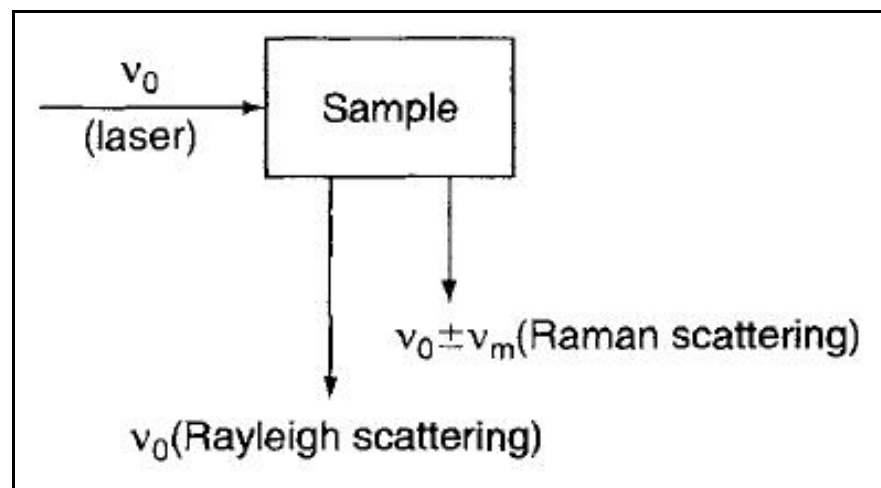


Figura 12 – Diagrama de uma amostra emitindo luz espalhada por espalhamento Rayleigh e Raman (FERRARO, 2003)

O padrão dos picos observados nos espectros é simétrico com relação a um pico central, que se refere ao espalhamento Rayleigh. Porém, os picos de frequências mais baixas são mais intensos que os picos de frequências mais altas. Essas regiões de alta e baixa intensidade referem-se aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente, como pode ser observado na Figura 13 (WILSON JUNIOR, 1980). Os espectros Raman comumente são dados em número de onda.

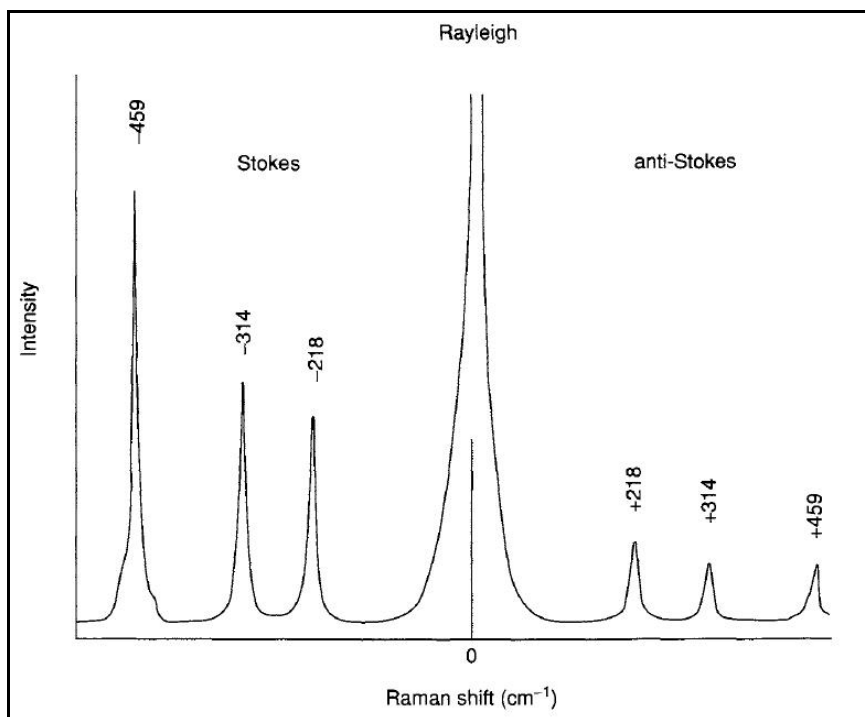


Figura 13 – Espectro Raman do CCl₄. (FERRARO, 2003)

Tanto o espalhamento Raman Stokes como o anti-Stokes fornecem as mesmas informações, e é costumeiro trabalhar-se somente com o espectro do espalhamento Raman Stokes, já que esse possui intensidades mais altas (FERRARO, 2003).

Uma das vantagens da espectroscopia Raman é que as bandas excitadas nas amostras independem da frequência do laser de excitação, o que permite a comparação de espectros Raman obtidos por sistemas diferentes. Porém, algumas amostras emitem fluorescência quando irradiadas pelo feixe de laser, o que pode dificultar a detecção dos picos no espectro (FERRARO, 2003; WILSON JUNIOR, 1980).

A excitação das amostras por um laser e a detecção do deslocamento Raman (diferença entre o número de onda da luz do espalhamento Rayleigh e da luz do espalhamento Raman Stokes) forma a base da técnica de espectroscopia Raman, pois de posse do espectro, é possível determinar quais fases minerais geraram os picos. Cada pico corresponde a um modo vibracional excitado de uma molécula presente na amostra, e muitas vezes uma única molécula é capaz de gerar

diversos picos. Assim, os picos do espectro caracterizam a composição molecular da amostra.

Um espectrômetro Raman, portanto, possui uma fonte de luz monocromática na faixa do visível ou do ultravioleta para excitar as amostras, um detector que identifica os deslocamentos Raman e os separa de acordo com seus números de onda em um espectro e a eletrônica necessária para alimentar o sistema.

3.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é uma espectroscopia nuclear que possui resolução em energia suficiente para resolver a estrutura hiperfina dos níveis nucleares de energia. Dado que tal estrutura é resultante das perturbações destes níveis, causadas pelas interações hiperfinas, esta espectroscopia pode fornecer informações importantes acerca da estrutura eletrônica e simetria local dos núclídeos Mössbauer. O surgimento desta técnica somente foi possível graças ao efeito Mössbauer, descoberto por Rudolph Mössbauer em 1957, que é o fenômeno de emissão/absorção de radiação gama sem perda de energia devido ao recuo nuclear (Greenwood e Gibb, 1971; Rancourt, 1998).

3.4.1 Emissão e Absorção de Radiação Gama por Núcleos em Átomos Isolados

Seja um átomo isolado de massa M , em estado gasoso, com velocidade \mathbf{V} (momento $M\mathbf{V}$) cujo núcleo está em um estado excitado com energia E_0 que, por meio da emissão de radiação gama (γ), pode decair para seu estado fundamental. Supondo que ocorra tal emissão, considerada na direção x , deverá ocorrer uma variação na velocidade inicial \mathbf{V} , devido ao recuo do núcleo, de forma que o momento linear do sistema seja conservado. Assim,

$$\begin{aligned} MV_x &= E/c + M(V_x + v) \\ MV_y &= MV_y \\ MV_z &= MV_z \end{aligned} \tag{11}$$

Decorre de (11) que a velocidade de recuo, v , é igual a $-E/(Mc)$ e é independente da velocidade inicial do átomo, sendo E/c o momento do raio gama emitido.

Antes da emissão de r- γ , o núcleo está em um estado excitado com energia E_0 e energia cinética $\frac{1}{2}M[(V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2]$. Após a emissão há um raio gama de energia E , e um núcleo com energia cinética $\frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2]$. Assim, da conservação de energia, temos:

$$\begin{aligned} E_0 + \frac{1}{2}M[(V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2] &= E + \frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2] \\ E_0 - E &= + \frac{1}{2}M v^2 + MvV_x \\ \delta E &= E_R - EV_x/c \end{aligned} \quad (12)$$

onde:

$$\begin{aligned} \delta E &= E_0 - E \\ E_R &= \frac{1}{2}M v^2 = E^2/(2Mc^2) \end{aligned} \quad (13)$$

A diferença δE entre a energia E_0 da transição nuclear e a do raio gama (E) consiste da energia de recuo do átomo livre (E_R) mais um termo linear em velocidade que é devido ao efeito Doppler.

No processo de emissão de r- γ por um átomo livre, o fóton emitido tem E_R menos energia que o necessário para garantir a transição nuclear. Em contrapartida, supondo que o recuo do átomo emissor não ocorra, para que a ressonância seja observada é necessário que o fóton emitido tenha E_R mais o valor da energia, pois a radiação gama emitida é responsável por prover tanto a energia necessária para promover tal transição quanto a energia gasta no recuo do átomo absorvedor. Então, conclui-se que existe uma deficiência de energia igual a $2E_R$ no fóton gama envolvido no processo de emissão e absorção. Entretanto, para que ocorra ressonância é necessária a superposição entre as curvas que representam a distribuição de energia de emissão e absorção da radiação gama (Gütlich, 1975). Na Figura 14 são apresentadas tais distribuições para o caso de um fóton gama de energia $E = 10^4$ eV emitido por um átomo com massa $M = 100$ unidades de massa atômica (u.m.a). A área sombreada ilustra a região de ressonância, todavia, representa uma fração extremamente pequena. Inúmeros métodos foram utilizados

para aumentar esta superposição e, assim, possibilitar a observação de ressonância. Um destes métodos consiste em utilizar altas temperaturas para aumentar o alargamento térmico ($2E_D$) das distribuições de emissão e absorção – um resultado do efeito Doppler devido ao movimento aleatório dos átomos envolvidos no processo (Greenwood e Gibb, 1971).

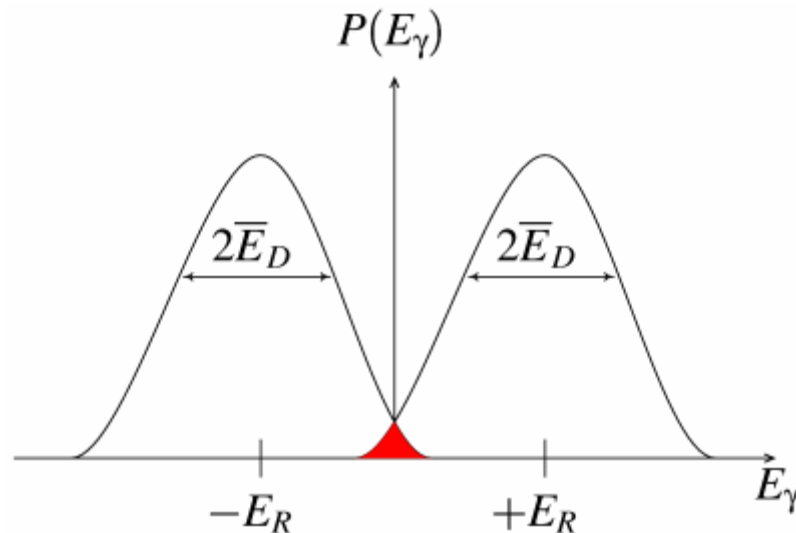


Figura 14 – Superposição das distribuições de energia de emissão e absorção de radiação gama de 10^4 eV de um átomo livre de massa $M = 100$ unidades de massa atômica (u.m.a). Fonte: Royal Society of Chemistry

É importante destacar que no efeito Mössbauer a energia de recuo é eliminada e, assim, para que o fenômeno de ressonância ocorra, nenhuma compensação para a energia da r - γ é exigida.

3.4.2 Emissão e Absorção de Radiação Gama por Núcleos em Átomos Ligados: o Efeito Mössbauer

Em um sólido, a energia de ligação é da ordem de $1 - 10$ eV, sendo consideravelmente maior que a energia de recuo do átomo livre. Se após o processo de emissão de r - γ o átomo em um sólido for incapaz de recuar livremente devido às ligações químicas, a massa na equação (13) pode ser considerada a massa de todo o cristal ao invés da massa de um único átomo emissor; nestas circunstâncias o recuo é desprezível. Na verdade, o núcleo não está rigidamente preso ao cristal, mas é livre para vibrar. Todavia, ainda é válido que o momento devido ao recuo é

transferido para o cristal como um todo, dado que o deslocamento médio do átomo vibrante é essencialmente nulo durante o tempo de decaimento nuclear e, portanto, o único movimento translacional envolve o cristal como um todo (Greenwood e Gibb, 1971).

A energia de recuo, além de ser transferida para o cristal como um todo, pode aumentar a energia vibracional do cristal. Tais níveis de energia vibracionais são quantizados: somente certos incrementos de energia são permitidos e a menos que a energia de recuo corresponda rigorosamente a um dos incrementos permitidos tal energia vibracional não pode ser modificada. Assim, caso não ocorra modificação em sua energia vibracional, o cristal como um todo deve recuar e, dado que tal recuo é desprezível, o fenômeno de absorção ressonante de radiação gama pode ser observado (Greenwood e Gibb, 1971; Wertheim, 1964).

Em suma, o efeito Mössbauer é o fenômeno de emissão e absorção de radiação gama sem perda de energia devido ao recuo ou, em outras palavras, sem a excitação de fônons. Existe uma probabilidade finita f , para que a emissão (ou absorção) da radiação gama ocorra sem a geração de fônons. A expressão geral para tal probabilidade é dada por (Lipkin, 1973):

$$f = \exp(-k \cdot \langle x^2 \rangle) \quad (14)$$

onde:

k = vetor de onda do raio gama emitido;

$\langle x^2 \rangle$ = deslocamento quadrático médio do núcleo emissor (absorvedor) na direção do raio gama.

Para cada modelo de rede do sólido (14) assume uma expressão particular. Assim, considerando o modelo de Debye, a expressão para f torna-se (Greenwood e Gibb, 1971; Oliveira e Jesus, 2005):

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (15)$$

A partir de (14) pode ser visto que os maiores valores de f ocorrem à baixas temperaturas, para as transições entre os níveis de energia mais baixos, em sólidos com alta temperatura de Debye.

3.4.3 Interações Hiperfinas

As interações hiperfinas são aquelas que envolvem a interação entre multipolos elétricos e magnéticos nucleares e campos elétricos e magnéticos gerados dentro da matéria ou por fontes externas. As principais interações hiperfinas são: monopolar elétrica, quadrupolar elétrica e dipolar magnética (Oliveira e Guimarães, 2000).

3.4.3.1 Interação monopolar elétrica

A interação monopolar elétrica surge em decorrência da interação entre os elétrons s e a carga nuclear, dado que tais elétrons possuem probabilidade não-nula de penetrar o volume finito ocupado pelo núcleo. Como resultado desta interação, os níveis de energia nucleares são deslocados por uma pequena quantidade δE , dada por (Gütlich, 1975):

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\Psi(0)|^2 \quad (16)$$

onde:

Z = número atômico;

e = carga elementar;

R = raio nuclear;

$|\Psi(0)|$ = densidade de probabilidade dos elétrons s no núcleo;

Em geral, como o volume nuclear em cada estado de excitação é diferente, δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, em uma transição nuclear entre o estado fundamental e um estado excitado, a variação da energia de um raio gama devido a este efeito de volume será dada por:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (17)$$

Os subscritos “e” e “g” significam estados excitado e fundamental, respectivamente.

Em um experimento Mössbauer, onde uma velocidade Doppler apropriada é aplicada à fonte (S) para que a energia da radiação gama emitida coincida com a energia necessária para a absorção ressonante, observa-se a diferença do desvio eletrostático entre a fonte e o absorvedor. Se um absorvedor (A) é quimicamente e/ou fisicamente diferente da fonte S, a densidade eletrônica no núcleo tanto da fonte quanto do absorvedor terá valor diferente. Assim, a partir de (17) a diferença no desvio eletrostático entre fonte e absorvedor será dada por:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_e^2 - R_g^2) \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right] \quad (18)$$

Os subscritos “e”, “g”, “A” e “S” significam estados excitado e fundamental, absorvedor e fonte, respectivamente. (18) é a expressão não-relativística para o deslocamento isomérico (δ). Este parâmetro é sensível ao estado de oxidação e coordenação dos núclídeos Mössbauer (Hawthorne, 1995).

Na Figura 15, podem ser vistos o efeito desta interação nos níveis de energia nucleares e o espectro Mössbauer resultante.

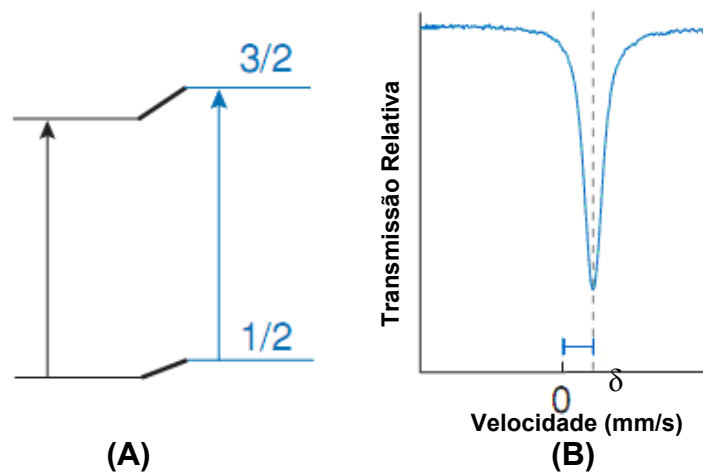


Figura 15 – (A) Deslocamento dos níveis de energia nucleares devido à interação monopolar elétrica, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar *et al.*, 2006.

3.4.3.2 Interação quadrupolar elétrica

A interação quadrupolar elétrica envolve a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e um gradiente de campo elétrico (GCE) na região do núcleo. Vale destacar que somente núcleos com spin $I > \frac{1}{2}$ possuem momento de quadrupolo elétrico não-nulo (Gütlich, 1975; Wertheim, 1964).

O hamiltoniano que descreve a interação quadrupolar no referencial onde o tensor gradiente de campo elétrico é diagonal, assim como os autovalores associados são dados por (Guimarães, 2009; Gütlich, 1975):

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \left(\frac{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2}{2} \right) \right] \quad (19)$$

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (20)$$

onde:

e = carga elementar;

Q = momento de quadrupolo elétrico;

V_{zz} = componente z do gradiente de campo elétrico (GCE);

\hat{I}_z = componente z do operador de spin nuclear;

\hat{I} = operador de spin nuclear;

\hat{I}_+ e \hat{I}_- = operadores escada;

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = \text{parâmetro de assimetria do GCE};$$

m_I = número quântico magnético de spin nuclear;

I = número quântico de spin nuclear;

Como exemplo, o efeito da interação quadrupolar em um núcleo Mössbauer com $I = 3/2$ no estado excitado e $I = 1/2$ no estado fundamental é mostrado na Figura 16 - o deslocamento isomérico também é mostrado dado que a interação elétrica monopolar está sempre presente. O estado fundamental nuclear ($I = 1/2$) não é desdobrado porque $Q = 0$. Já o estado excitado ($I = 3/2$) é desdobrado em dois estados duplamente degenerados $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente ao desdobramento de energia devido à interação quadrupolar, tal distância é chamada de desdobramento quadrupolar. Este desdobramento é sensível à distorções na simetria local do nuclídeo Mössbauer.

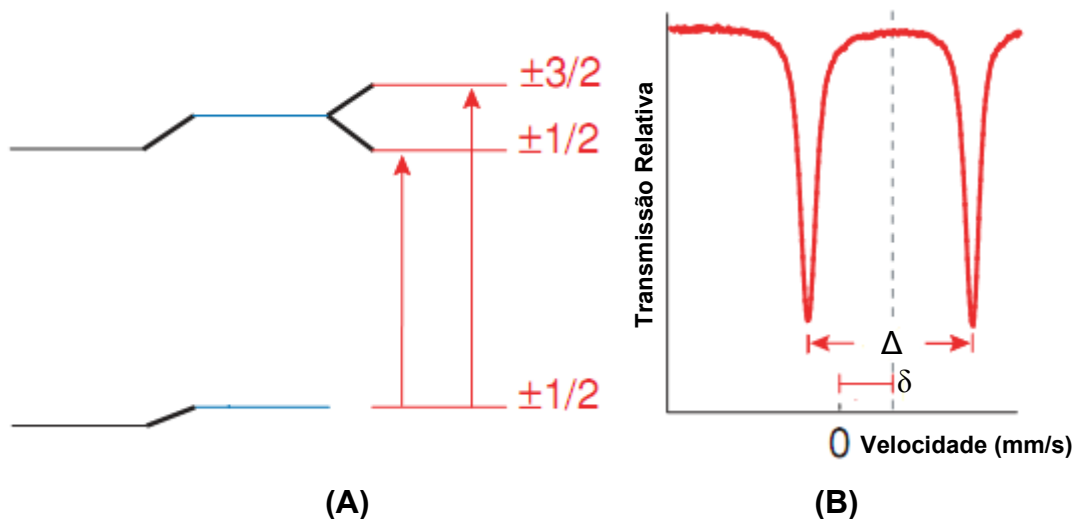


Figura 16 – (A) Efeito das interações monopolar e quadrupolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar *et al.*, 2006.

3.4.3.3 Interação hiperfina magnética

Um núcleo com spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético μ que pode interagir com um campo magnético H na região nuclear. Tal campo pode ser gerado no interior da matéria e/ou aplicado por fontes externas e, portanto, é fundamental no estudo das propriedades magnéticas de um material (Hawthorne, 1995).

O hamiltoniano desta interação magnética, assim como os autovalores associados são dados por:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (21)$$

$$E_m = -g_N \beta_N H m_I \quad (22)$$

onde:

g_N = fator g nuclear;

β_N = magneton nuclear;

\vec{I} = spin nuclear;

\vec{H} = campo magnético na região nuclear;

m_I = número quântico magnético de spin nuclear;

A partir de (22) observa-se que a interação magnética remove a degenerescência dos níveis de energia para formar $(2I + 1)$ níveis (efeito Zeeman), sendo caracterizados pelo número quântico magnético de spin nuclear.

Na Figura 17 é mostrado o efeito da interação magnética em um núcleo com $I = 3/2$ (estado excitado) e $I = 1/2$ (estado fundamental).

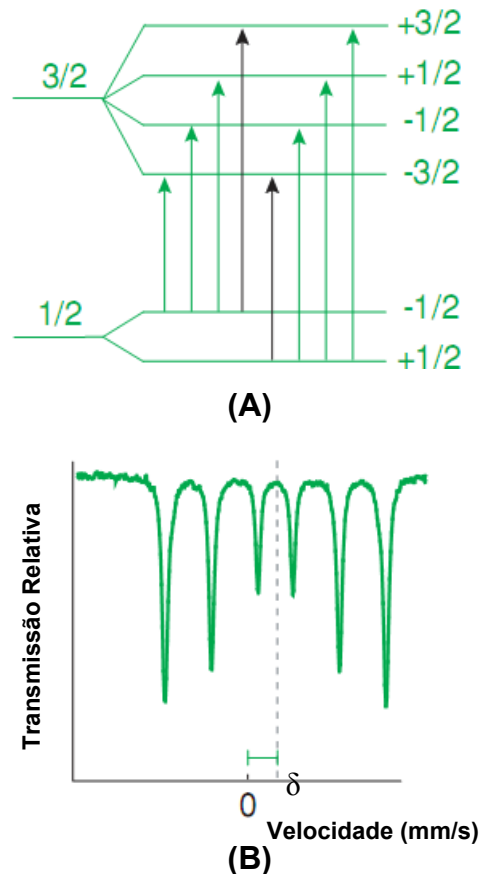


Figura 17 – (A) Efeito do campo magnético e da interação monopolar nos níveis de energia nucleares, (B) espectro Mössbauer resultante. Fonte: Dyar *et al.*, 2006.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

3.5.1 Lei de Bragg

W. L. Bragg, em 1913, apresentou uma explicação simples para a difração de raios-X por cristais. Bragg supôs que ondas incidentes eram refletidas especularmente por planos atômicos paralelos em um cristal. Cada plano refletia apenas uma pequena fração desta radiação e a difração ocorria quando tais reflexões interferiam construtivamente (Kittel, 2005).

Considere um conjunto de planos separados por uma distância d , sobre o qual incide uma onda eletromagnética (Figura 18).

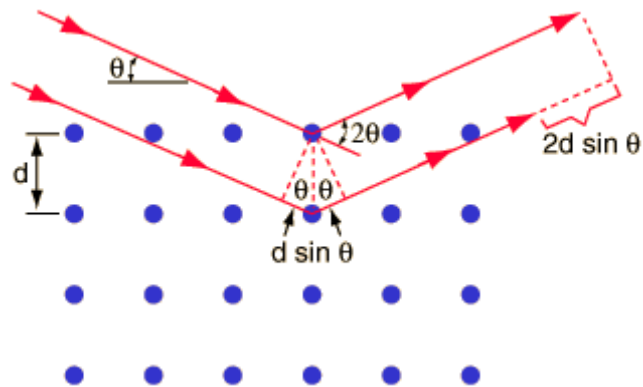


Figura 18 – Difração de ondas por um cristal. Fonte: HyperPhysics

A partir da Figura 18, observa-se que a diferença de caminho para os raios refletidos em planos adjacentes é $2d\sin\theta$, com θ medido a partir do plano. Quando tal diferença de fase é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ocorre interferência construtiva. Matematicamente, temos:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (23)$$

A eq. (23) é conhecida como lei de Bragg para a difração de ondas em um cristal, que somente pode ser satisfeita quando $\lambda \leq 2d$. Deve-se ressaltar que este resultado não depende da composição química associada ao plano atômico, sendo apenas uma consequência da periodicidade da rede.

3.5.2 Difratorômetro

As características essenciais de um difratômetro na geometria de Bragg-Brentano são mostradas na Figura 19. Um material **C**, em forma de uma placa plana, está apoiado em um suporte **H**, que pode girar em torno de um eixo **O**, perpendicular ao plano da figura. Os raios X divergem da fonte **S** e são difratados pela amostra. Este feixe difratado converge, sendo focalizado na fenda **F** e, então, entra no contador **G**. Na saída do tubo e na entrada do contador são colocadas fendas especiais (**A** e **B**) que tem a função de definir e colimar os feixes incidentes e difratados. Em geral, para minimizar os efeitos da radiação de fundo (*background*) e tornar o feixe monocromático, um filtro é posicionado na direção do feixe difratado. Os suportes **E** e **H** são mecânicamente acoplados de forma que uma rotação no

contador de 2x graus é automaticamente acompanhada por uma rotação do espécime de x graus. Este arranjo assegura que os ângulos de incidência e reflexão na amostra plana sejam sempre iguais e, por sua vez, iguais à metade do ângulo total de difração – uma condição necessária para preservar as condições de foco.

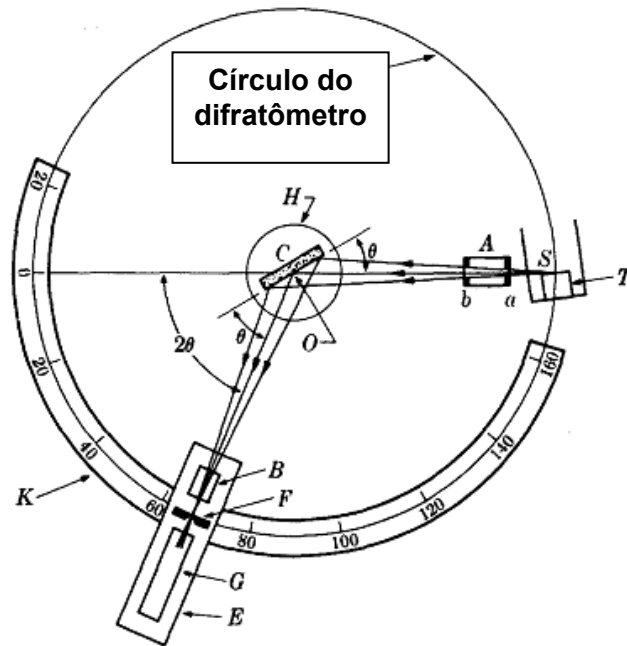


Figura 19 – Difratômetro de raios X na geometria de Bragg-Brentano. Fonte: Cullity, 1977.

3.5.3 Método de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica originalmente criada para refinamento estrutural de dados obtidos por difração de nêutrons em amostras policristalinas. Posteriormente, esta técnica foi adaptada para a difração de raios-X e atualmente, além do refinamento estrutural, o método tem sido aplicado em análises quantitativas de mistura de fases e microestruturais (Rietveld, 2001).

O método de Rietveld é baseado no ajuste por mínimos quadrados, sendo a aproximação entre o padrão de difração experimental e o calculado feito a partir da seguinte função fenomenológica (Rietveld, 1969; Young, 1995):

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (24)$$

onde:

s é o fator de escala;

k representa os índices de Miller, h, k, l , para uma reflexão de Bragg;

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ função que representa o perfil de reflexão;

P_k função de orientação preferencial;

A fator de absorção;

F_k fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg;

y_{bi} intensidade do *background* no i -ésimo passo.

Existem vários indicadores da qualidade do refinamento e, dentre eles, o mais significativo é o R_{wp} , dado por (Young, 1995):

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \quad (25)$$

Este indicador é o que melhor reflete o progresso do processo de refinamento uma vez que o numerador da equação (25) é a própria função a ser minimizada. Os valores típicos reportados para este índice encontram-se na faixa de 15 a 30%.

Embora os indicadores numéricos sejam importantes, eles podem ser afetados por fatores que não provem do modelo estrutural, como por exemplo, o *background*. Assim, uma análise segura da qualidade do ajuste deve estar associada à inspeção visual dos gráficos dos perfis observado e calculado e também da diferença entre estes.

É importante destacar que o método de Rietveld não é uma ferramenta para a determinação de estruturas cristalinas, assim, um modelo estrutural prévio do material em análise é necessário para o início do refinamento.

3.6 EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS (PIXE)

Na interação do feixe de íons de energia de MeV (Milhões de elétrons-Volts, $1\text{MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13}\text{J}$) com a matéria vários processos podem acontecer, desde a transmissão do feixe pela amostra caso esta seja fina até emissão de elétrons secundários, núcleos do alvo em recuo, o próprio íon retro-espalhado e a emissão de radiação eletromagnética como luz, radiação X ou gama. São de particular interesse as radiações eletromagnéticas X (PIXE) e gama (PIGE), pois permitem a identificação dos componentes principais e secundários presentes nas amostras e são técnicas comumente empregadas na caracterização de materiais realizadas no LAMFI. O método PIXE destaca-se pela sua alta sensibilidade e especificidade e é um método físico de análise quantitativa multi-elementar e não-destrutivo. Este método consiste em irradiar por feixe de íons leves (H^+ , He^+ , etc) a amostra a ser analisada, visando induzir-lhe a emissão do espectro de raios X característicos, cuja detecção é feita com detector de Si(Li). O método é limitado pela absorção na janela do detector, detectando e quantificando elementos com $Z > 10$, sendo mais sensível na faixa $20 < Z < 40$ e $Z > 70$, onde pode atingir limite de detecção da ordem de ppm (10^{-6}g/g).

O método PIXE baseia-se essencialmente na espectroscopia de raios X em que o feixe de íons incidente é usado para ionizar camadas eletrônicas internas (K ou L) dos átomos na amostra induzindo a emissão de raios X característicos do elemento irradiado (figura 20). Esta interação resulta na criação de pelo menos uma vacância na camada eletrônica interna do átomo alvo, ficando este em estado excitado. Quando as vacâncias resultantes são preenchidas espontaneamente por elétrons mais periféricos ocorre a emissão de raios X característicos.

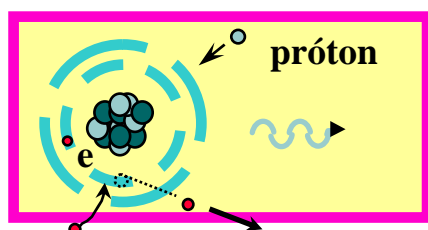


Figura 20a – Desenho esquemático do método PIXE mostrando a ionização das camadas internas do átomo

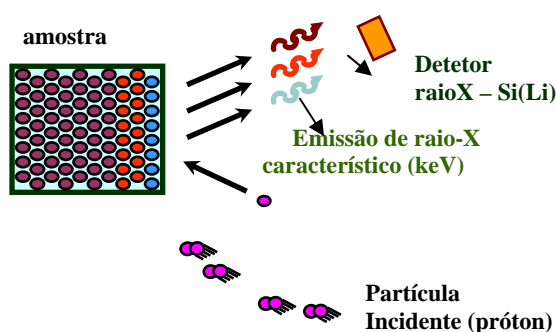


Figura 20b – Desenho esquemático do método PIXE mostrando a interação do feixe de partículas com uma amostra e as respectivas emissões de radiação X característica de cada elemento presente na amostra.

Em particular, a técnica PIXE é adequada para o exame pigmentos de pinturas devido ao baixo nível de fundo (“background”) produzido pelos componentes orgânicos presentes na tela, chassi, cola, vernizes, etc. Assim, elementos de pigmentos depositados nas camadas pictóricas podem ser identificados por esta técnica. Além disso, ela pode fornecer os elementos químicos presentes na tinta utilizada, dado importante para a identificação de época ou autoria da pintura desde que existam informações na literatura.

A técnica atômico-nuclear PIXE leva grande vantagem sobre as técnicas de análises químicas, principalmente por serem técnicas não destrutivas e pelo tempo de obtenção de dados, da ordem de alguns minutos. As medidas podem ser absolutas (em átomos/cm²) e possuem alta sensibilidade conseguindo níveis de concentrações da ordem de ppm (parte por milhão).

3.6.1 O arranjo de Feixe Externo

A motivação pelo uso de feixe externo na saída de um acelerador de partículas está intimamente relacionada à amostra, além da simplicidade do arranjo experimental, pelo fato da câmara de vácuo ser dispensada. Amostras biológicas, arqueológicas e objetos de arte são preferencialmente analisados em ambientes de pressão atmosférica. As vantagens do uso de um arranjo de feixe externo estão nas medidas imediatas, pois não há necessidade de preparação das amostras, bem como nas medidas de objetos de diferentes tamanhos e formas complexas, permitindo fácil manuseio destas amostras. Como as medidas são realizadas em ar, e não em vácuo, não há problemas térmicos ou de ressecamento que causariam

danos nas amostras e há ainda a possibilidade de medidas de pequenas áreas da ordem de 3-4 mm².

Por este motivo construiu-se uma primeira montagem de arranjo de feixe externo no LAMFI em 2003, nesta montagem inicial o arranjo de feixe externo estava acoplado a estação de trabalho multi-uso da câmara RBS. Na montagem do arranjo externo a linha de feixe terminava em uma janela fina de kapton de 50, 25 ou 8 µm de espessura como sendo a janela de saída do feixe de prótons que era extraído para a atmosfera, fazendo com que o feixe atravessasse uma faixa de ar antes de atingir o material analisado (figura 21).

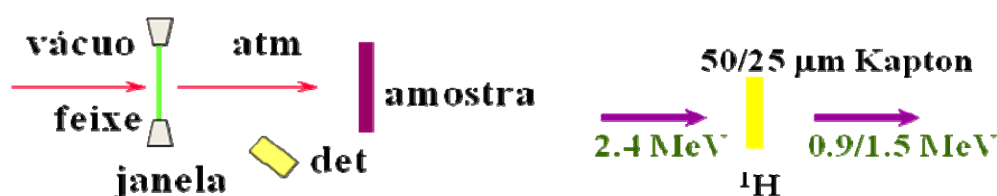


Figura 21 – Desenho esquemático da montagem de feixe externo. Esquerda: esquema do feixe passando por uma janela fina e extraído para o ar. Direita: Valores de energia do feixe antes de passar por uma janela de kapton e após sofrer perda de energia na folha de kapton e no ar (10cm).

Devido à crescente interação entre a física e os diferentes museus houve uma necessidade de construção de uma linha de feixes iônicos especialmente adaptada para aplicações de análise de obras de arte que desde 2008 está instalada no LAMFI na linha 30 graus (Rizzutto, 2007). A canalização de feixe externo continuou a ser melhorada e adaptada para as análises de objetos de arte e atualmente nesta canalização foi priorizada a utilização de métodos não destrutivos. Como dito anteriormente na interação do feixe iônico com uma amostra, vários processos podem acontecer desde o retro espalhamento do próprio íon a emissão de radiação eletromagnética (luz, raios X e gama) necessitando o uso de diferentes detectores e para a realização dos experimentos. Cada detector possui sua especificação (detectores de partícula para medidas RBS), detectores para radiação gama (GeHP e NaI) e detectores de raios X. Outra inovação feita nesta canalização foi a montagem de um sistema para acoplamento dos detectores de raios X, detector para RBS, detector para “Ionluminescência” (Ion), lasers para posicionamento da

amostra e uma “webcam” todos posicionados para focarem um mesmo ponto da amostra como pode ser visualizado na figura 22.

Os detectores de raios X são do tipo Si-Pin de resolução de 149 eV (amptek). O detector de raios gama é um Ge-planar da Ortec. Não usamos os detectores de ion-luminescencia neste caso. Para as medidas das cerâmicas usamos os detectores de raios X, Ge para medir raios X também e o NaI para monitorar a carga do feixe.

A energia de feixe é de 2.6 MeV interna e depois de passar pela janela de Al de 8micros. E uma camada de ar de 6 mm o feixe de prótons fica com energia da ordem de 2.2 MeV

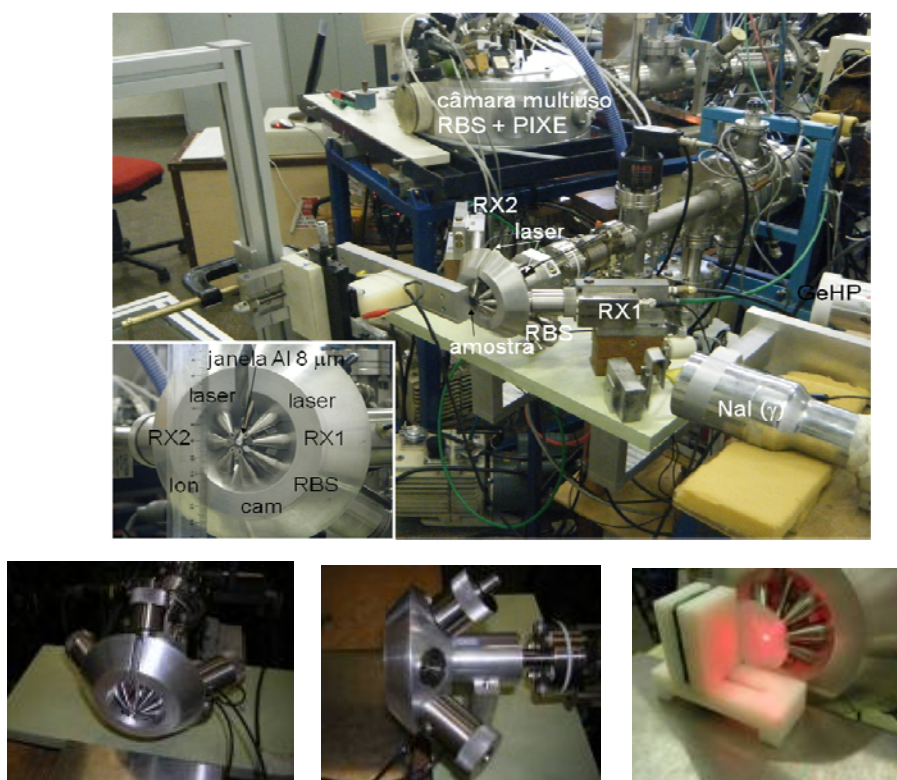


Figura 22 – Fotografias da atual canalização do feixe externo com os diferentes detectores montados. Na parte inferior temos em detalhe a nova montagem dos detectores acoplados.

3.7 RADIOGRAFIA DIGITAL

Quando um feixe de raios gama ou raios X atravessa uma amostra, existe a possibilidade, para cada fóton que compõe o feixe, de interagir com a matéria e ser retirado do feixe. A probabilidade de que isso aconteça é proporcional à distância que esse feixe percorre dentro da amostra. Dessa forma, pode-se escrever a equação (Davisson, 1979):

$$dB = -\mu B dx \quad (26)$$

onde dB é o número de fótons retirados do feixe, μ é o coeficiente de atenuação linear, B é o número de fótons e dx é a distância percorrida pelo feixe.

Se o feixe for monoenergético e μ for constante, a equação (26) ser integrada resultando em:

$$B = B_0 e^{-\mu x} \quad (27)$$

onde B_0 é o número de fótons incidentes.

Nota-se pela equação (27) que a interação da radiação com a matéria depende do coeficiente de atenuação linear. Existem duas formas dos fótons serem retirados do feixe: serem absorvidos por partículas que compõe o material, dando energia cinética a elas, ou tendo suas trajetórias alteradas, ao sofrerem espalhamento, também por partículas do material. Assim, o coeficiente de atenuação pode ser expresso por (Kaplan, 1972):

$$\mu = \mu_a + \mu_s \quad (28)$$

onde μ_a é o coeficiente de atenuação devido à absorção de fótons e μ_s é o coeficiente de atenuação devido ao espalhamento de fótons.

Os dois principais processos de absorção de fótons são o efeito fotoelétrico e a formação de pares, enquanto os principais efeitos de espalhamento de fótons são o espalhamento Rayleigh, o espalhamento Thomson e o espalhamento Compton.

A análise de materiais pela técnica de radiografia de raios X consiste na detecção dos fótons de um feixe de raios X que atravessa uma amostra e é atenuado por ela. Isso é expresso pelas equações (26) e (27).

A equação (27) pode ser escrita de forma mais representativa, exprimindo a intensidade do feixe de raios gama ao se dividir o número de fótons medidos pelo tempo de medida:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (29)$$

onde I é a intensidade do feixe atenuado e I_0 é a intensidade do feixe incidente. A equação (29) também é conhecida como a equação da atenuação da radiação.

A partir da equação da atenuação da radiação pode-se calcular o valor do coeficiente de atenuação linear da amostra:

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (30)$$

Em uma imagem radiográfica o coeficiente de atenuação linear é expresso em função dos diferentes tons de cinza da imagem.

3.7.1 *Análise de Agrupamento (Cluster Analysis)*

A análise de agrupamento é uma técnica de análise estatística multivariada, que tem por finalidade a extração do máximo de informações de trabalhos que envolvem muitas variáveis das diversas áreas de pesquisa. Essa técnica é indispensável para a interpretação dos dados quando existem muitas variáveis (mais de três) a serem analisadas simultaneamente, pois a representação de gráficos convencionais não é possível.

O objetivo da análise de agrupamento é observar a formação de agrupamentos naturais das amostras a partir de suas similaridades e correlação, e tudo isso é feito numa estrutura hierárquica em que as amostras são colocadas num

sistema de grupos e subgrupos dependendo do grau de similaridade. Com isso, os dados são agrupados em "clusters", ou aglomerados, sendo que os resultados são apresentados na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma, onde é possível visualizar a correlação e a similaridade entre as amostras. Estes dendogramas representam os dados contidos em um espaço de múltiplas dimensões (FELICISSIMO, 2004; RIBEIRO, 2001).

Para agrupar as amostras em clusters, a análise de agrupamento se baseia na distância espacial entre as mesmas. A similaridade entre as amostras é avaliada medindo-se inicialmente as distâncias entre os pares de amostras e colocando num mesmo agrupamento aquelas amostras com menores distâncias entre si. A seguir, a distância entre esses pequenos agrupamentos é medida e estabelecem-se então novos agrupamentos e assim por diante até que todas as amostras tenham sido enquadradas neste ou naquele grupo, segundo diferentes graus de similaridade. Esse procedimento é repetido até que todos os pontos sejam agrupados, ocasionando a construção do dendograma (FELICISSIMO, 2004; RIBEIRO, 2001).

Existem muitas maneiras de construir agrupamentos no espaço n-dimensional. A maneira matemática para a análise da distância geométrica entre pontos que encontrou maior aplicação em trabalhos com resultados experimentais é a distância Euclidiana. O cálculo da distância Euclidiana, que mede a distância entre as amostras a e b num espaço x-y, é dado pela equação a seguir.

$$DE_{a,b} = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2]^{1/2} \quad (31)$$

Onde x_a , x_b , y_a e y_b são os valores das concentrações ou intensidades dos elementos x e y, respectivamente, das amostras a e b (FELICISSIMO, 2004).

O dendograma ilustra graficamente o resultado da análise de agrupamento, onde, no eixo vertical são colocadas as amostras e, no eixo horizontal, a distância entre as variáveis analisadas, de forma que a similaridade entre as amostras é maior quanto menor for a distância entre as mesmas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Os fragmentos cerâmicos foram coletados em quatro sítios arqueológicos, três no estado do Maranhão: Sambaqui do Bacanga, Sambaqui do Panaquatira e Rabo de Porco e um em São Paulo: Água Limpa.

Os fragmentos do Sambaqui do Bacanga são caracterizados por apresentarem restos de conchas no tempero¹ dos mesmos. A peculiaridade deste tipo de tempero tornou-se um marcador cultural bem característico da região, o que resultou na criação de uma tradição ceramista denominada de Mina, na década de 1960.

A utilização da concha queimada e triturada como tempero melhora a manipulação da argila. Desta forma, a concha pode atuar no aumento da resistência ao choque térmico e ao impacto dessas cerâmicas (SCHIFFER, 1987).

4.1.1 *Sambaqui do Bacanga*

A construção de conhecimento a respeito de populações antigas, a partir do estudo de assentamentos, comumente designada de sambaquis, permite não só a compreensão da dinâmica dos indivíduos e características ambientais, mas também a discussão da complexidade social dessas populações.

¹Temperos ou antiplásticos estão presentes na própria argila, em maior ou menor quantidade, em forma de elementos minerais ou naturais que foram agregados naturalmente ou pela ação humana. Esses elementos são materiais estáveis e não solúveis, que não desenvolvem plasticidade em contato com a água. Apresentam-se na forma de mineral (quartzo e calcita), matéria orgânica (sementes, fragmentos de raízes, galhos de árvores), bio-mineral (concha, casca queimada, coral, espículas de espongiários) e objeto humano (cerâmica triturada) (BANDEIRA, 2008).

Sítios arqueológicos tipo sambaquis localizam-se em ambientes de baixa altitude. Foram estruturados a partir de ocupações humanas que deixaram vestígios de sua permanência.

Os traços dos grupos humanos antepassados localizados em sambaquis são encontrados em plataformas, que dispõem de subsídios para caracterizar a maneira que esses povos viveram, ou seja, permitem verificar suas atividades desenvolvidas, hábitos, rituais, formas de subsistência, através da análise do acúmulo de restos materiais e alimentos; artefatos de pedra, concha e cerâmica; vestígio de fogueira; esqueletos de humanos e outras evidências da presença do homem primitivo.

Os sambaquis brasileiros têm uma grande amplitude geográfica sendo apontados em quase todo o litoral e em algumas áreas fluviais. Existem registros desses assentamentos “pela faixa litorânea do Rio Grande do Sul até a Bahia e do Maranhão até o Litoral do Pará, incluindo o Baixo Amazonas” (GASPAR, 2000).

Apesar de pouco conhecidos arqueologicamente, os sambaquis da região Norte do Brasil oferecem uma grande e variável amostra de sítios para análises local e regional. Esses assentamentos se estendem por todo o Litoral Equatorial Amazônico (litoral do Salgado, litoral de Rias Maranhenses e Paraenses e Golfão Maranhense), baixo Amazonas, baixo rio Xingu e arquipélago de Marajó, nos Estados do Pará e Maranhão (BANDEIRA, 2006).

O sítio arqueológico Sambaqui do Bacanga está localizado na área centro-oeste da Ilha de São Luís do Maranhão, na região banhada pelo rio Bacanga. O rio Bacanga nasce na Ilha de São Luís, sendo que seu curso encontra-se protegido por unidade de conservação ambiental denominada de Parque Estadual do Bacanga. As Figuras 23 a 25 mostram a localização geográfica deste sítio arqueológico.

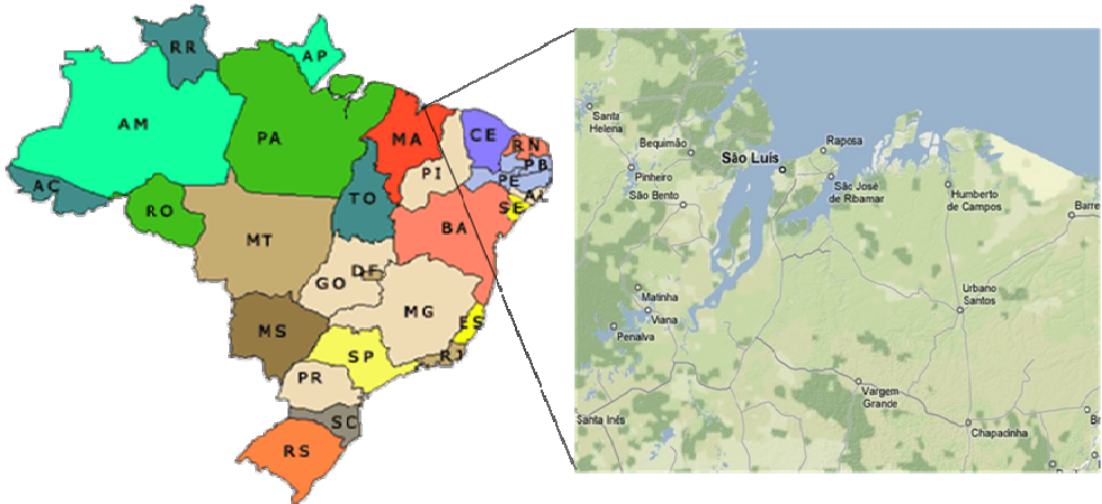


Figura 23 – Mapa do Brasil e da Ilha de São Luís do Maranhão

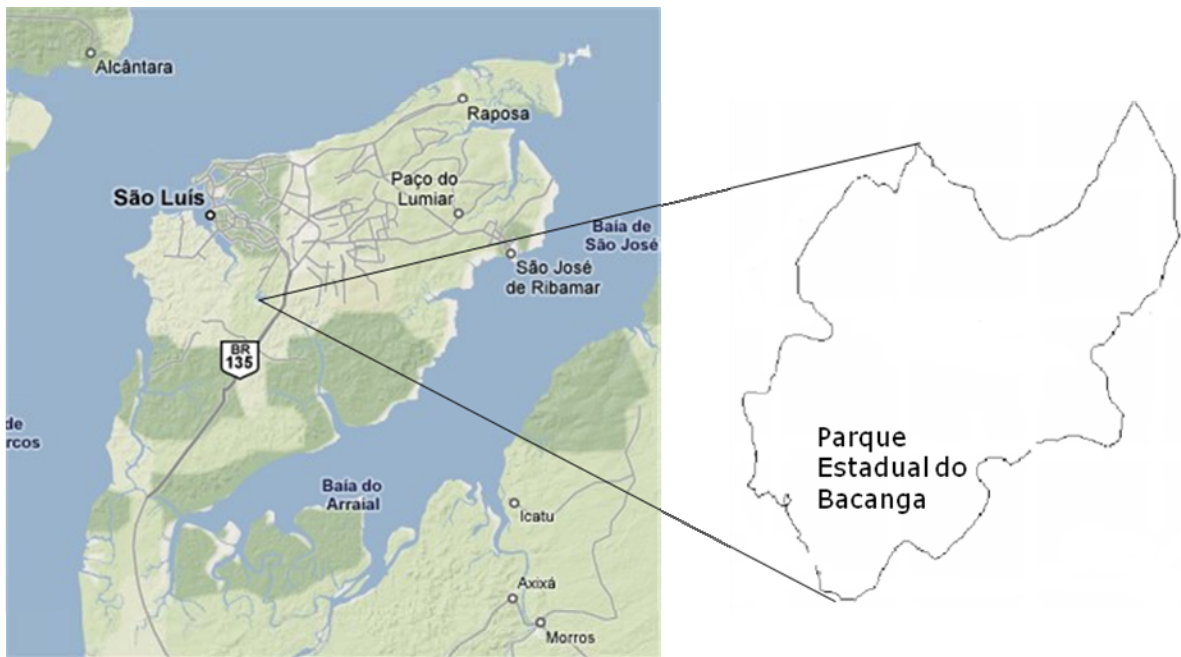


Figura 24 – Parque Estadual do Bacanga.



Figura 25 – Sítio arqueológico do Sambaqui do Bacanga. Fonte: Google Earth.

As civilizações antigas (pré-coloniais) que habitavam este sítio foram caracterizadas por serem populações pescadoras, coletoras - caçadoras e ceramistas, que se estabeleceram na região em torno de 6.600 anos antes do presente (4.592 A.C.) e permaneceram habitando esse assentamento até o ano 900 antes do presente (1.108 D.C.) (BANDEIRA, 2006).

4.1.2 *Sambaqui da Panaquatira*

O Sambaqui da Panaquatira localiza-se no povoado de Itapari – Panaquatira, município de São José de Ribamar, região metropolitana de São Luís, porção leste da Ilha de São Luís, mostrado na Figura 26.

A cidade de Ribamar, como é popularmente conhecida, faz divisa com São Luís e Paço do Lumiar, sendo atualmente a terceira cidade mais populosa do Maranhão e a segunda em população e área da Ilha.

Esse município situa-se às margens da Baía de São José, na desembocadura do rio Itapecuru, em área estuarina com rico ecossistema de mangue. As coordenadas de São José de Ribamar são as seguintes: 02° 27' 35" 02° 42' 11"

Latitude Sul e 44° 01' 18" e 44° 13'00" Longitude Oeste e altitude média de 20 m acima do nível do mar.

A área onde se insere o Sambaqui da Panaquatira é denominada de Ponte Verde, também conhecida como Itapary, pertencentes ao povoado de Panaquatira, entre as bacias do rio Paciência e Santo Antônio. Além disso, rios menores e intermitentes deságuam nessa região da Baía de São José.

A área do Itapary foi um dos grandes aldeamentos indígenas da Baía de São José, sendo fartamente representada na literatura dos cronistas.

O Sambaqui da Panaquatira apresentou na zona central do sítio a UTM 23M 0606517/9720231 (Longitude O 44° 2' 31" e Latitude S 2° 31' 51"), com elevação de 34 m acima do nível do mar. A extensão efetiva da área com ocorrência de material arqueológico, somando-se o sambaqui, as camboas de pedra na praia da Panaquatira e as ocorrências cerâmicas dispersas pela região totalizam 349,80 hectares.

Deste montante, o sítio arqueológico representa a área de 5.312 m², sem contabilizar as parcelas do sambaqui que se encontram em terreno murado, cujo acesso é proibido. A parte central e mais preservada do Sambaqui da Panaquatira, atualmente delimitada por uma cerca, totalizou 448 m².

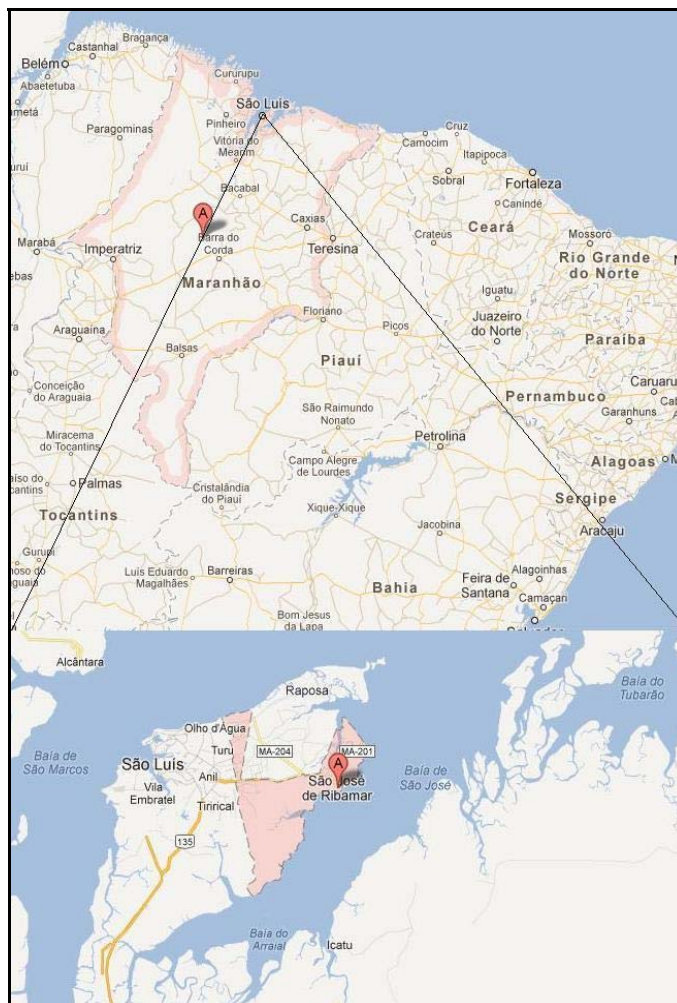


Figura 26 – Mapa de São José de Ribamar, MA.

4.1.3 *Rabo de Porco*

O Rabo de Porco foi considerado a ocupação pré-histórica mais antiga do Estado do Maranhão, com 9.200 anos de idade (BANDEIRA, 2012). Este sítio foi caracterizado como multicomponencial a céu aberto, em uma área de 950 m² e localiza-se às margens do igarapé Rabo de Porco distante de 2 km do rio Itapecuru, no município de Bacabeira, a 60 km de São Luís (Figuras 27 e 28).



Figura 27 – Município de Bacabeira – MA

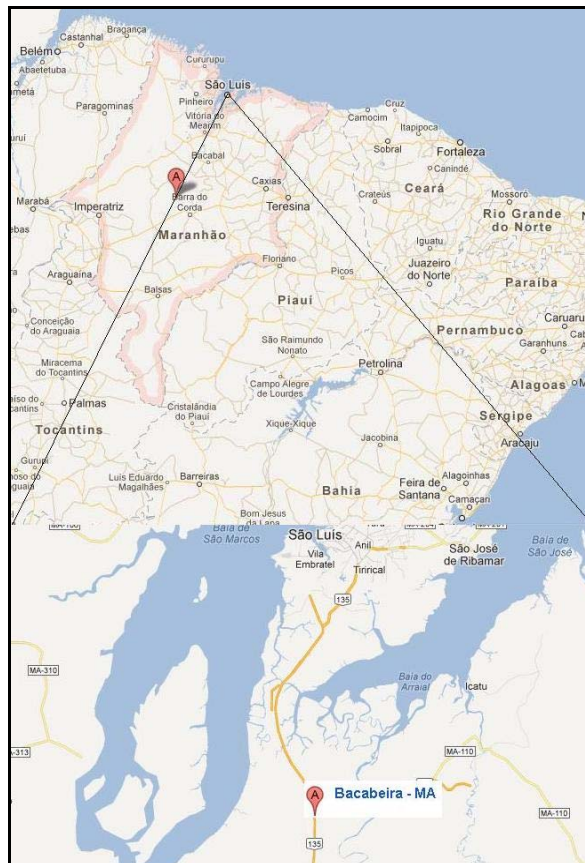


Figura 28 – Município de Bacabeira – MA.

4.1.4 Água Limpa

O sítio arqueológico Água Limpa (ocupação de 1.342 ± 201 anos AP até 725 ± 121 anos AP) localiza-se no município de Monte Alto – SP (Figura 29) (BANDEIRA, 2012).

Monte Alto localiza-se na região centro-norte do estado de São Paulo. Coordenadas geográficas obtidas por GPS, estabeleceram a sede municipal $21^{\circ}15'42''$ de latitude Sul e $48^{\circ}29'43''$ de longitude Oeste de Greenwich.

Dista da capital do estado, São Paulo, 380/400Km pelas SP-348 (Bandeirantes), SP-310 (Washington Luís) e SP-326 (Brigadeiro Faria Lima) ou pelas SP-330 (Anhanguera), SP-310 (Washington Luís) e SP-326 (Brigadeiro Faria Lima).

Em termos geomorfológicos os terrenos do município de Monte Alto situam-se no *Planalto de Monte Alto* integrante da *Província do Planalto Central*. O Planalto de Monte Alto, compreende uma área de 800 Km², apresenta contato com outras províncias geomorfológicas mesmo pertencendo à do Planalto Ocidental e corresponde ao grande divisor de bacias hidrográficas da região Centro-Norte do estado de São Paulo, separando os cursos de água que deságuam no rio Tietê (rio dos Porcos) e no rio Grande (rio Turvo – que nasce no perímetro urbano de Monte Alto e Mogi-Guaçu/Pardo).

A província geomorfológica do *Planalto Ocidental Paulista (ou Planalto Arenítico Basáltico)* ocupa 50% da área total do estado de São Paulo e situa-se sobre “rochas (sedimentares) do Grupo Bauru que é constituído por diversas formações areníticas, em algumas regiões cimentadas por carbonato de cálcio. Basaltos expõem-se nos vales dos principais rios em ocorrências descontínuas, exceto ao longo do Paranapanema e do Pardo, onde afloram extensamente” (Angelina, 2009).

Os sedimentos do Grupo Bauru (ocupam uma área de 117.000Km² no estado de São Paulo) são do Cretáceo Superior, Mesozoico, datados por Potássio-Argônio

entre 65 a 100 milhões de anos e tem “como substrato as rochas basálticas da Formação Serra Geral” (Angelina, 2009).

O Grupo Bauru compreende duas formações: a Formação Marília e a Formação Adamantina. Os terrenos de Monte Alto situam-se na Formação Marília. Segundo o Mapa Geológico do estado de São Paulo elaborado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas em 1981, a Formação Marília é constituída de “arenitos de granulação fina e grossa, compreendendo bancos maciços com tênues estratificações cruzadas de médio porte incluindo lentes e intercalações subordinadas de siltitos, argilitos e arenitos muito finos com estratificação plano-paralela e frequentes níveis rudáceos. Pesquisas realizadas sobre condições climáticas *versus* idade dos sedimentos depositados no Grupo Bauru e concluíram que ocorreu alternância do clima entre úmido e seco sob condições tropicais e subtropicais na sedimentação deste grupo, fatores que favoreceram a fossilização paleontológica.

O solo do sítio de Água Limpa é constituído de argila e silte, sendo que este apresenta propriedades físico-químicas para diminuir a intensidade da água na argila e/ou em outro tipo de solo favorável à conservação de materiais ósseos, conchíferos, etc.

O clima de Monte Alto é tropical, quente e semi-úmido com duas estações anuais: a chuvosa, com verão quente (outubro a março), e a seca e fria (abril a setembro). As temperaturas médias das máximas de 29°C, das mínimas, 15°C e com precipitações pluviométricas de 1.200mm/ano.

A vegetação *primária* do município de Monte Alto era a do cerrado. Com o desmatamento a cobertura paisagística atual, que é secundária é de “matas subtropicais decíduas e mesofíticas do Brasil Oriental e Meridional”, pertencente ao domínio da “*floresta estacional semidecidual*”.



Figura 29 – Município de Monte Alto – SP.

4.1.5 Coleta Estratificada dos Fragmentos

Nas escavações realizadas nos quatro sítios arqueológicos foram coletados centenas de fragmentos cerâmicos, sendo que para este trabalho serão analisados 133 fragmentos que foram escolhidos pelo arqueólogo, de forma que esses fragmentos constituem uma mínima representatividade dentre as centenas de fragmentos escavados.

As Tabelas 1 a 4 descrevem os fragmentos coletados em cada um dos setores.

Tabela 1. Informações dos fragmentos do Sambaqui da Panaquatira.

Níveis estratigráficos (cm)	Quantidade de fragmentos
Superfície	1
0 - 5	1
5 - 10	1
10 - 15	1
15 - 20	1
20 - 25	1
25 - 30	1
30 - 35	1
40 - 45	1
50 - 60	1
60 - 65	1
65 - 70	1
70 - 75	1
75 - 80	1
80 - 85	1
85 - 90	1
90 - 95	1
95 - 100	1
100 - 110	1
110 - 115	1
115 - 120	1
120 - 130	1
130 - 140	1
140 - 145	1
145 - 150	1
160 - 170	1
Total	26

Tabela 2. Informações dos fragmentos do Rabo de Porco.

Níveis estratigráficos (cm)	Quantidade de fragmentos
Superfície	3
0 - 10	4
10 - 20	2
20 - 30	1
40 - 50	5
60 - 65	1
60 - 80	1
90 - 100	2
100 - 105	1
Total	20

Tabela 3. Informações dos fragmentos do Sambaqui do Bacanga.

Níveis estratigráficos (cm)	Quantidade de fragmentos
Superfície	1
0 - 5	1
0 - 10	1
10 - 15	1
10 - 20	1
15 - 20	1
20 - 30	2
30 - 40	1
50 - 60	1
60 - 70	1
80 - 90	2
100 - 110	2
110 - 120	1
160 - 170	1
Total	17

Tabela 4. Informações dos fragmentos de Monte Alto.

Campanha	Quantidade de fragmentos
1 ^a Campanha (1993)	11
2 ^a Campanha (1994)	13
3 ^a Campanha (1995)	13
4 ^a Campanha (1996)	13
5 ^a Campanha (2000)	11
6 ^a Campanha (2006)	9
Total	70

4.2 SISTEMA DE EDXRF DE BANCADA

As medidas de EDXRF foram realizadas no Laboratório de Análises por Raios X (LARX) – Laboratório Multiusuário da UEL.

O sistema de EDXRF de bancada EDX-720 Shimadzu é formado por: tubo de Raios X com alvo de Rh, tensão no tubo de 5-50 kV, corrente do tubo 1-1000 μA , colimador de 3 mm de diâmetro e detector de estado-sólido tipo Si(Li). A Figura 30 mostra o sistema utilizado para fazer as medidas.

O sistema é otimizado para realizar as medidas para os elementos com número atômico (Z) baixo e alto. O grupo de Z baixo (Sódio a Escândio) as condições de medidas foram de 15 kV e 470 μA , e para o grupo de Z alto (Titânio a Urânio) as condições foram de 50 kV e 24 μA . Não foram usados filtros nas medidas.



Figura 30 – Sistema EDX-720 Shimadzu.

Foram feitas em média 9 medidas (com tempo de aquisição de 1000 segundos) para cada fragmento, sendo 3 medidas na face côncava, 3 na face convexa e 3 na pasta cerâmica (corte lateral). A Figura 31 mostra a distribuição dos pontos medidos no fragmento.

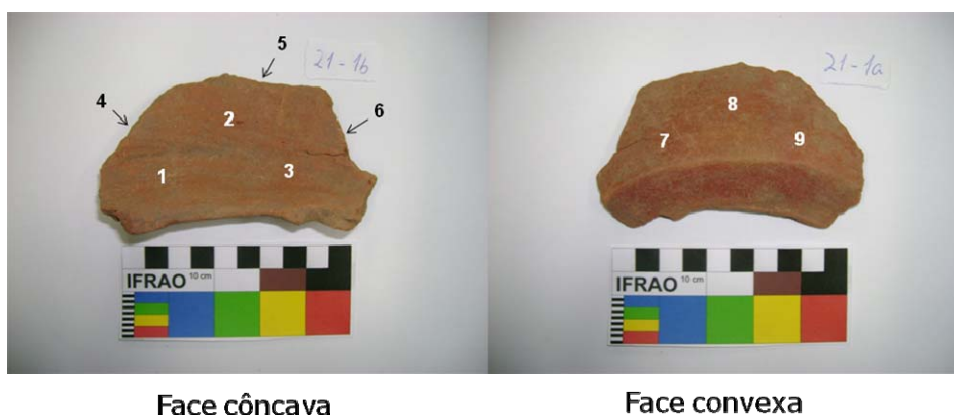


Figura 31 – Foto mostrando os pontos que foram medidos num dos fragmentos cerâmicos.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Das amostras coletadas, foram selecionadas 13 para análise por espectroscopia Raman, pois as mesmas apresentavam engobo e vestígio de pinturas. Elas foram agrupadas em nove conjuntos amostrais (enumerados de 1 a 9) de acordo com o sítio de origem e estratigrafia. Também foi submetido a análise por espectroscopia Raman o fragmento 7.2 das amostras analisadas por EDXRF do trabalho de mestrado. Esse fragmento está marcado como 7* na Tabela 5 a seguir que fornece as informações das amostras estudadas.

Tabela 5. Informações das amostras analisadas por espectroscopia Raman.

Amostra	Sítio	Estratigrafia	Localidade	#
1	Bacanga	0-5cm	São Luís	1
2	Panaquatira	145-150cm	São José de Ribamar	1
3	Bacanga	60-70cm	São Luís	2
4	Bacanga	Superfície	São Luís	2
5	Panaquatira	140-145cm	São José de Ribamar	1
6	Panaquatira	0-5cm	São José de Ribamar	1
7	Panaquatira	95-100cm	São José de Ribamar	1
8	Panaquatira	15-20cm	São José de Ribamar	1
9	Rabo de Porco	0-10cm	Bacabeira	2
7*	Bacanga	144cm	São Luís	1

#: número de fragmentos.

4.3.1 Sistema Utilizado para Medidas

As medidas de Raman foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada - UEL, Londrina – PR. (<http://www.uel.br/grupos/gfna/>).

Utilizou-se um espectrômetro Raman portátil, modelo InspectoR da DeltaNu, emitindo o laser em 785 nm com potência máxima de 120 mW, com 8 cm⁻¹ de resolução e alcance espectral de 200-2000 cm⁻¹. A Figura 32 ilustra uma foto do equipamento utilizado.

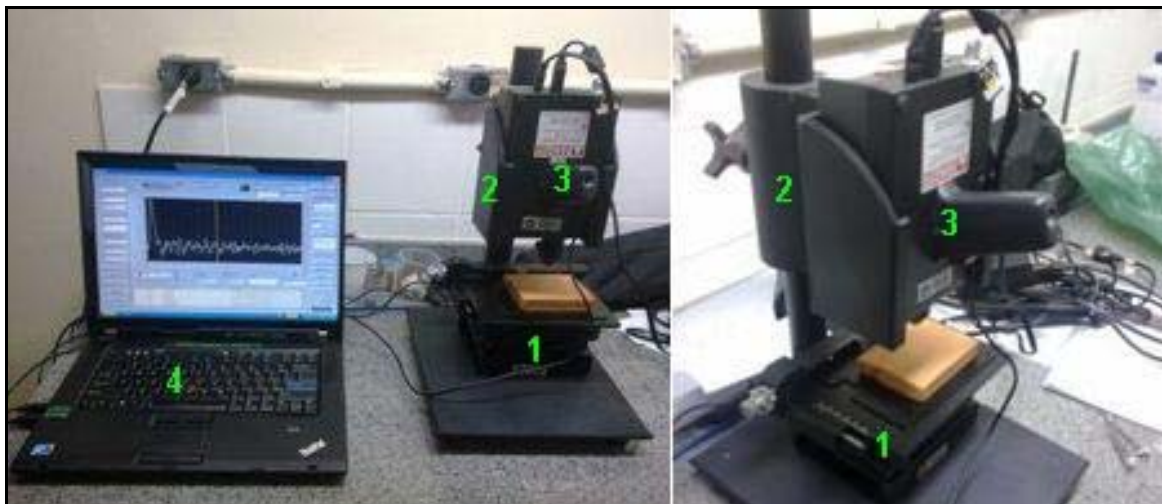


Figura 32 – Sistema utilizado para as análises por espectrometria Raman: 1. Suporte para as amostras; 2. Suporte para o espectrômetro; 3. Espectrômetro Raman; 4. Notebook para aquisição de dados.

A potência e o tempo de medida para cada fragmento foram modificados de forma a obter a melhor razão pico/fundo possível. A potência variou de baixa a média-alta, e o tempo de medida variou de 3 s a 5 s. Para cada ponto de medida escolhido, obtínhamos de 20 a 40 espectros a fim de minimizar erros estatísticos, e a média desses espectros foi utilizada para análise. A Tabela 6 a seguir apresenta as condições de medida e o número de espectros medidos para cada face de cada fragmento.

Tabela 6. Condições de medida para os fragmentos analisadas por espectroscopia Raman.

Fragmento	Tempo	Potência	#
1 - face clara	5 s	Média	20
1 - face escura	3 s	Média-alta	40
2 - face côncava	5 s	Baixa	20
2 - face convexa	5 s	Baixa	20
3.1 - face côncava	5 s	Baixa	40
3.1 - face convexa	5 s	Baixa	20
3.2 - face côncava	5 s	Baixa	30
3.2 - face convexa	5 s	Baixa	30
4.1 - face côncava	5 s	Baixa	40
4.1 - face convexa	5 s	Baixa	40
4.2 - face côncava	5 s	Baixa	40
4.2 - face convexa	5 s	Média-baixa	40
5 - face côncava	5 s	Baixa	40
5 - face convexa	5 s	Baixa	40
6 - face côncava	5 s	Baixa	40
6 - face convexa	5 s	Média-baixa	40
7 - face côncava	5 s	Média-baixa	40
7 - face convexa	5 s	Média-baixa	40
8 - face côncava	5 s	Baixa	40
8 - face convexa	5 s	Média-baixa	40
9.1 - face lisa	5 s	Baixa	40
9.1 - face rugosa	5 s	Baixa	40
9.2 - face lisa	5 s	Baixa	40
9.2 - face rugosa	5 s	Baixa	40
7.2 - face côncava 1	5 s	Baixa	40
7.2 - face côncava 2	5 s	Baixa	40
7.2 - face convexa 1	5 s	Baixa	40
7.2 - face convexa 2	5 s	Média-baixa	40
#: número de espectros			

O fragmento 7.2 (analisado também por EDXRF) foi medido em dois pontos em cada face devido à observação de uma região pigmentada: o ponto 1, sem pigmentação, e o ponto 2, com pigmentação.

4.3.2 Metodologia de Análise

Em cada fragmento foram medidos, em média, 2 pontos (um em cada face). Quando eram observadas regiões com pigmentação, mais pontos eram medidos. Os espectros eram gravados pelo programa NuSpec (DeltaNu), que acompanha o espectrômetro. Antes das medidas, o programa era calibrado utilizando um padrão de poliestireno fornecido pela DeltaNu. A Figura 33 ilustra um dos espectros gravados pelo programa.

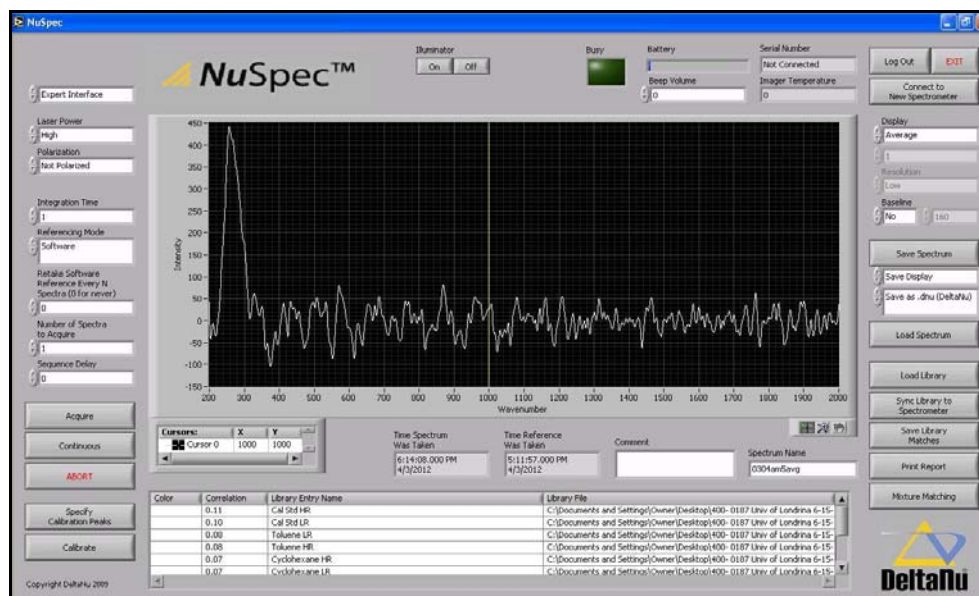


Figura 33 – Espectro na janela do NuSpec.

Os espectros foram analisados com o programa Origin 7.0. A análise consistia em identificar os picos de acordo com suas intensidades relativas ao pico de maior contagem observado. Primeiramente, só era levado em consideração para a análise os picos cujas larguras a meia altura era maior que 16 cm^{-1} . Em seguida, os picos cujas contagens eram menores que 5% da contagem do maior pico observado também eram descartados. Por fim, os picos encontrados eram classificados de acordo com suas intensidades usando os seguintes parâmetros:

- Muito intenso (mi): 100 a 70% do maior pico;
- Intenso (i): 70 a 50% do maior pico;
- Médio (m): 50 a 15% do maior pico;
- Fraco (f): 15 a 5% do maior pico

Esse procedimento foi realizado para todos os espectros obtidos pelas análises. Em seguida, os dados foram organizados em tabelas e comparados com diversas bases de dados. Foram usados para comparação artigos que realizaram medidas em cerâmicas arqueológicas, catálogos de espectros Raman com enfoque em minerais importantes para arte e arqueologia, e bases de dados online.

Assim, esperou-se identificar os principais minerais presentes nas amostras e inferir informações sobre o ambiente no qual elas foram manufaturadas.

4.4 ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

As medidas de Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no laboratório do Centro Brasileiro de Pesquisas Física (CBPF – RJ), junto ao grupo de pesquisas em Meteorítica, Mineralogia e Arqueometria.

(<http://portal.cbpf.br/index.php?page=GruposPesquisa.Apresentacao&grupo=56>).

O Espectrômetro Mössbauer as medidas são feitas em geometria de transmissão com um fonte de ^{57}Co em Rh em temperaturas ambiente e de Hélio líquido (4,2 K), intervalo de velocidade de 12 mm/s e um espectrômetro Halder de 512 canais (MUNAYCO, P.; SCORZELLI, R. B., 2012)

Os absorvedores Mössbauer foram preparados contendo aproximadamente 125 mg/cm^2 do material cerâmico em pó, onde foram moídas com o auxílio de uma almofariz de ágata.

O tempo de medida para cada amostra foi de 15 horas. Os espectros foram analisados utilizando o código NORMOS (Brand, R.A.: Normos Mössbauer Fitting Program. Wissenschaftlich Elektronik GmbH, Starnberg (1995)).



Figura 34 – Espectrômetro Mössbauer.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de Difração de Raios X foram realizadas no laboratório do Centro Brasileiro de Pesquisas Física (CBPF – RJ), junto ao grupo de pesquisas em Meteorítica, Mineralogia e Arqueometria.

(<http://portal.cbpf.br/index.php?page=GruposPesquisa.Apresentacao&grupo=56>).

O Difratorômetro utilizado foi o Panalytical X'PERT PRO, fonte de radiação de Cu- α e passos de $0,05^\circ$. As amostras foram medidas em forma de pó, onde foram moídas uma parte da amostra interna dos fragmentos com o auxílio de um almofariz de ágata (MUNAYCO, P.; SCORZELLI, R. B., 2012).



Figura 35 – Difratorômetro Panalytical X'PERT PRO.

4.6 PIXE

As medidas de PIXE foram realizadas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP, São Paulo (<http://www2.if.usp.br/~lamfi/>).

As medidas foram realizadas com uma configuração de feixe externo com aproximadamente 2.4MeV feixe de prótons no laboratório LAMFI com três detectores de Raios X, dois detectores de Si-PIN e um HPGe com eletrônica espectrometria padrão; cada espectro foi tomado por 600s.

Foram feitas em média 9 medidas (com tempo de aquisição de 600 segundos) para cada fragmento, sendo 3 medidas na face côncava, 3 na face convexa e 3 na pasta cerâmica.

As análises dos espectros foram realizadas com o Software Análise Quantitativa de Raios X (WinQXAS), distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA).

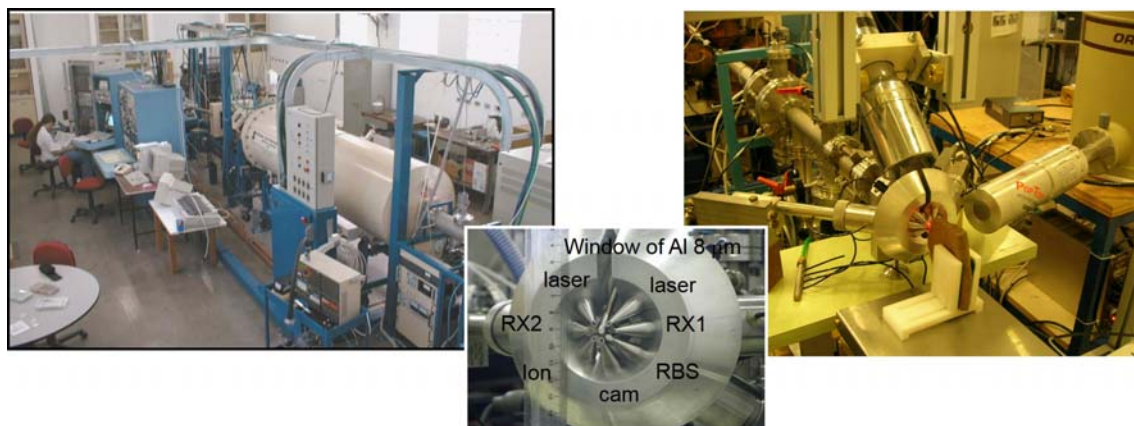


Figura 36 – PIXE do laboratório Lamfi.

4.7 RADIOGRAFIA DIGITAL

As medidas de Radiografia Digital foram realizadas no Laboratório Dosimetria do Instituto de Física da USP, São Paulo (<http://www.dfn.if.usp.br/pesq/dosimetria/>).

Foi empregado o sistema de radiografia digital que consiste de:

- Tubo de raios X Philips MG 450
- * Intervalo de tensão (variável) 20 - 420 kV.
- * Intervalo de corrente (variável) 0 - 15 mA.
- * Filtração inerente 2,2 mm de Berílio.
- * Ângulo do ânodo 22 graus.
- Digitalizador CR30-X AGFA

As condições de medidas foram 50 kV e 3 mA no tubo de Raios X e um tempo de medida de 10 segundos.



Figura 37 – Tubo de Raios X e Fontes Radioativas: 1. Fonte de Césio-137, 2. Tubo de Raios X e 3. Fonte de Cobalto-60.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A seguir estão apresentados os resultados das análises por espectroscopia Raman.

5.1.1 *Picos Identificados*

Picos nas seguintes bandas foram encontrados em todos os fragmentos: 263 (mi), 336 (f), 438 (m), 492 (m), 574 (m), 679 (m), 771 (m), 868 (m), 970 (m), 1080 (f), 1159 (f) e 1315 (m) cm^{-1} . Essas bandas foram avaliadas como uma média das bandas encontradas, e os desvios com relação ao valor médio foram pequenos (da ordem de 5%). O índice em parênteses indica a intensidade das bandas de acordo com a classificação descrita em 4.3.2.

Somente em alguns fragmentos foram encontrados picos nas bandas 524 (m), 1208 (f), 1461 (f), 1589 (f), 1685 (f), 1765 (f) e 1895 (m) cm^{-1} . Novamente os desvios foram pequenos (~5%). Havia indícios em todas as medidas da banda fraca em 1208 cm^{-1} , porém nem sempre sua largura a meia altura era maior que 16 cm^{-1} . Esses resultados são ilustrados pelas Figuras 38 a 40 a seguir:

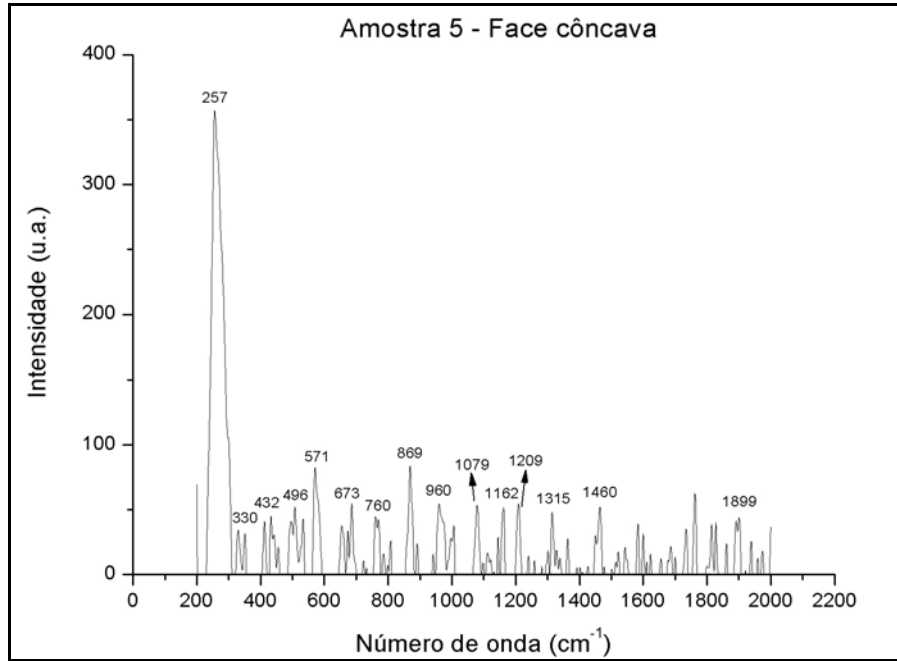


Figura 38 – Espectro Raman da amostra 5, face côncava.

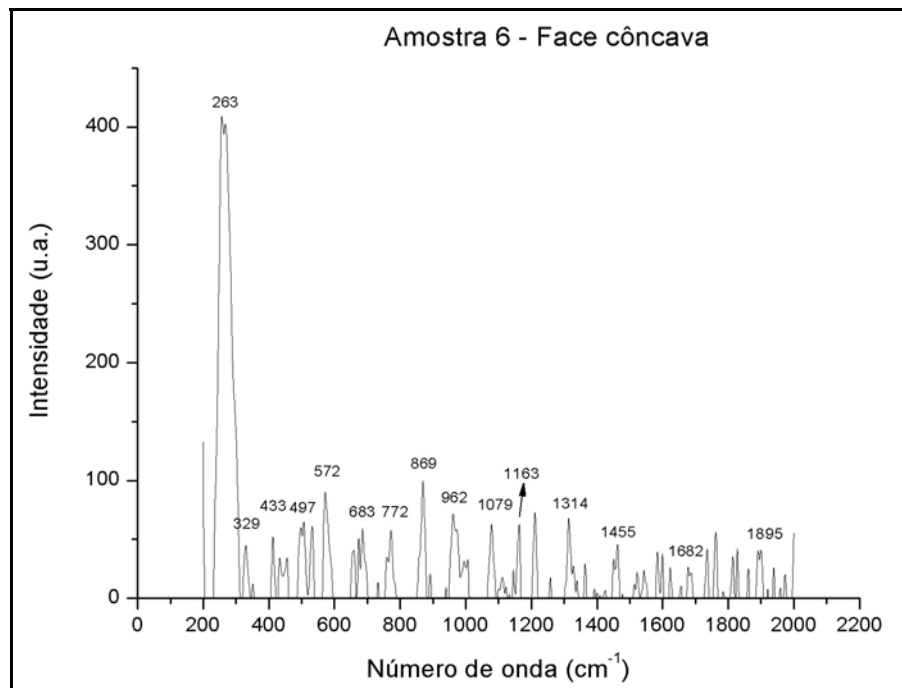


Figura 39 – Espectro Raman da amostra 6, face côncava.

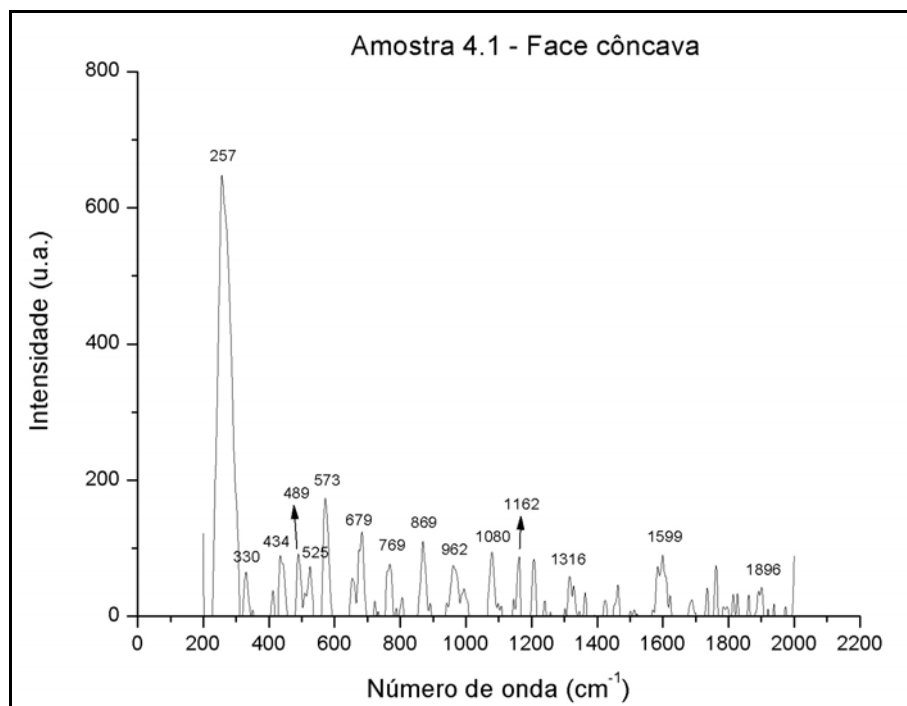


Figura 40 – Espectro Raman da amostra 4.1, face côncava.

A intensidade Raman, disposta no eixo vertical dos gráficos, está em unidades arbitrárias (u.a.).

A amostra 7* (que corresponde à amostra 7.2 dos fragmentos analisados por EDXRF) possui uma pequena região com pigmentação, porém não identificou-se as bandas diferentes nas regiões sem e com pigmentação, como pode ser visto nas Figuras 41 e 42.

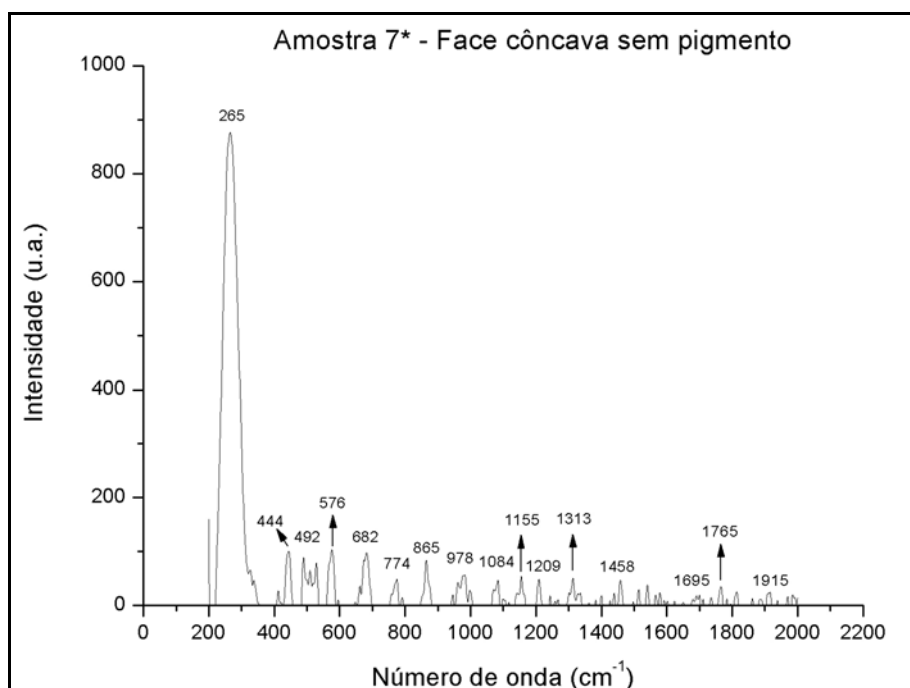


Figura 41 – Espectro Raman da amostra 7*, face côncava, sem pigmento.

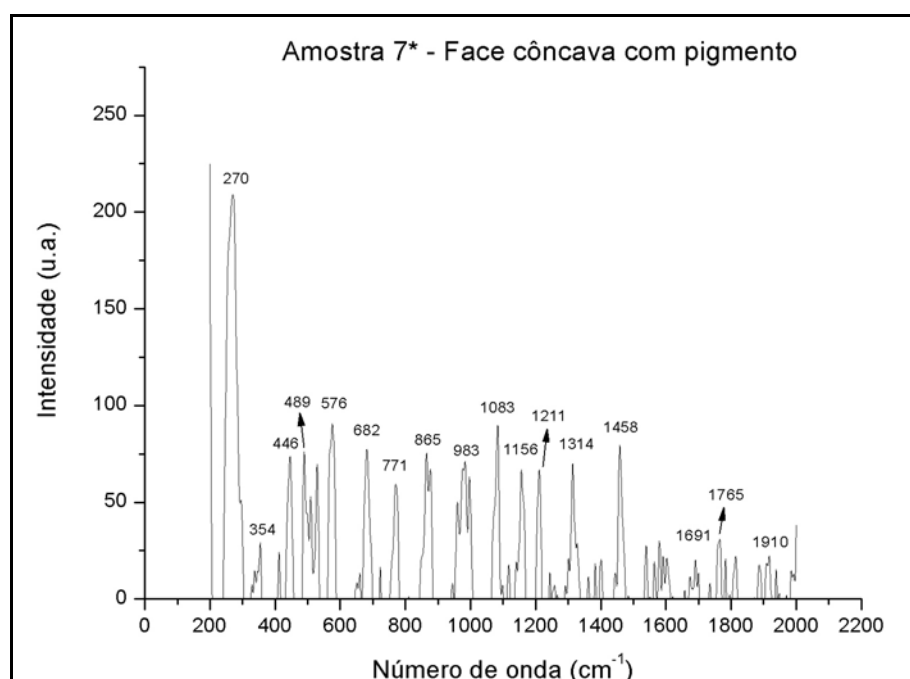


Figura 42 – Espectro Raman da amostra 7*, face côncava, com pigmento.

Além do pico em torno de 354 cm⁻¹, observado no espectro com pigmento e não observado no espectro sem pigmento, todos os outros picos foram observados

em ambos. De qualquer forma, esse pico em 354 cm^{-1} parece estar sobreposto ao intenso pico em 265 cm^{-1} observado na Figura 41.

Apesar disso, os espectros das medidas nas regiões com pigmentação apresentaram muitas flutuações, o que indica que pode haver muito pouco pigmento para permitir sua detecção, porém o suficiente para interferir na medida.

A partir da comparação com bases de dados, identificou-se alguns minerais que compõem as amostras cerâmicas analisadas.

5.1.2 *Minerais Encontrados e Condições de Manufatura*

Foram encontrados, em todos os fragmentos, os seguintes minerais: hematita, quartzo, wollastonita e albita. Algumas bandas deram indícios de que podem estar presentes a magnetita, fase rutilo do dióxido de titânio, ilmenita e apatita.

O espectro da hematita apresenta uma banda muito intensa em 296 cm^{-1} , bandas intensas em 226 e 410 cm^{-1} , e bandas médias em 612 e 1320 cm^{-1} (OLIVARES, 2010). As bandas detectadas nas amostras em torno de 263 , 574 e 1315 cm^{-1} são fortes indícios da presença de hematita nos fragmentos. A banda muito intensa em 263 cm^{-1} corresponde à banda em 296 cm^{-1} da hematita. Outros trabalhos já encontraram o par de bandas 226 e 296 cm^{-1} da hematita deslocado para a esquerda (em 214 e 274 cm^{-1}), e isso ocorre devido a variações na cristalinidade da amostra ou devido à substituição parcial de átomos de Fe da hematita por átomos de Al (RASKOVSKA, 2010). A banda em 226 cm^{-1} (que deveria ser observada em 214 cm^{-1}) não pôde ser detectada provavelmente devido ao alcance espectral do espectrômetro utilizado ($200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$). A banda média em 574 cm^{-1} corresponde à banda em 612 cm^{-1} da hematita, e a banda média em 1315 cm^{-1} à banda em 1320 cm^{-1} . Vale notar que ambas também estão um pouco deslocadas para a esquerda. A banda intensa em 410 cm^{-1} não foi detectada. Não foi observada também nenhuma banda nas redondezas à esquerda de 410 cm^{-1} , porém à direita encontramos a banda média em torno de 438 cm^{-1} , que pode ser um indicativo da banda 410 cm^{-1} da hematita. Entretanto, a banda em 410 cm^{-1} da

hematita é intensa, enquanto a banda detectada em 438 cm^{-1} é, no máximo, média. A Figura 43 ilustra um espectro da hematita comparado com o espectro da amostra 8. A tabela 7 mostra a comparação das bandas de referência da hematita com as obtidas na amostra 8.

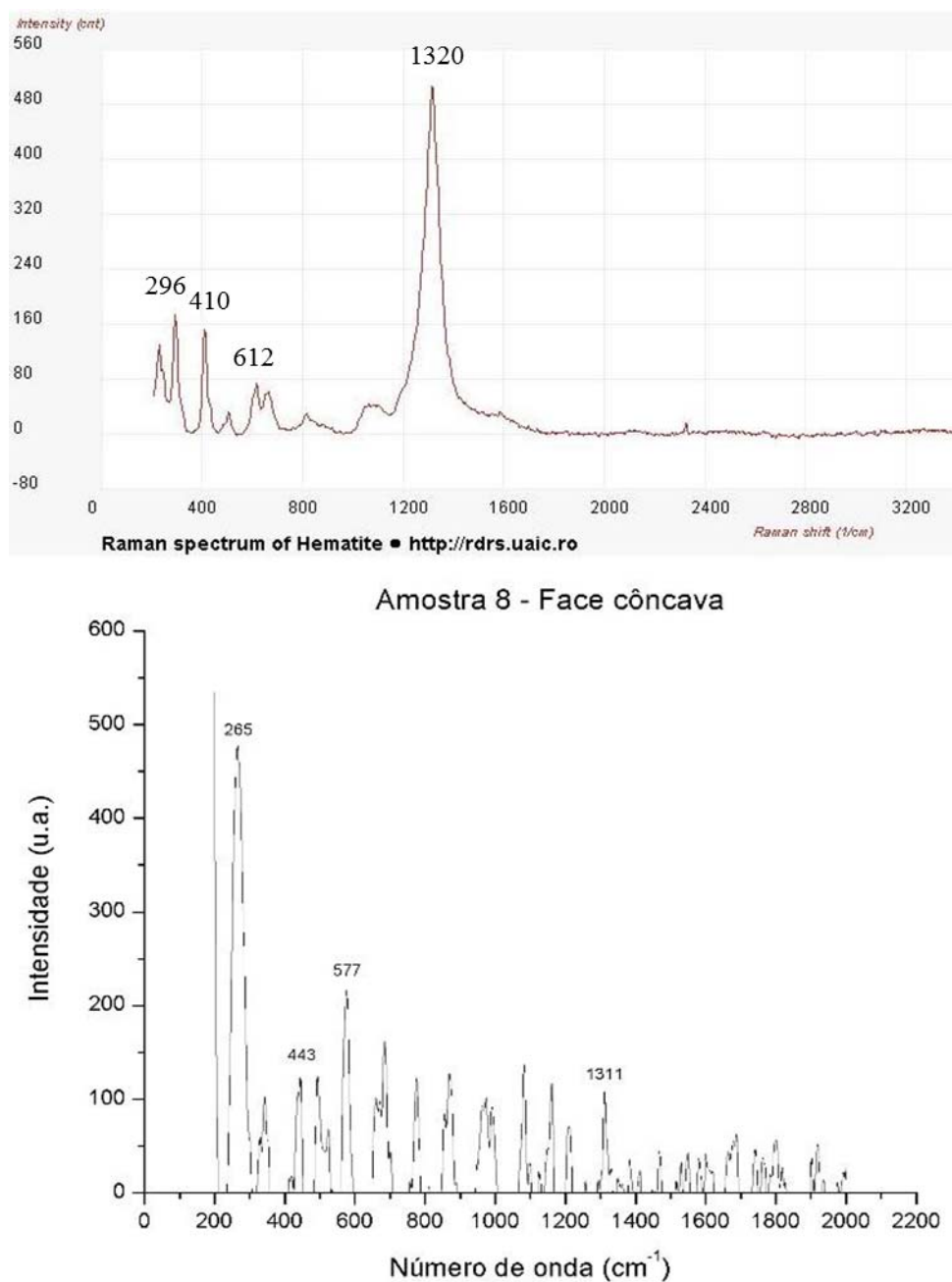


Figura 43 – Espectros Raman da hematita e da amostra 8, face côncava. (Fonte: hematita – <http://rdrs.uaic.ro/minerals/hematite.html>)

Tabela 7. Bandas da hematita do material de referência e da amostra 8.

Material	Bandas (cm ⁻¹)				
Referência	226	296	410	612	1320
Amostra 8	-	265	443	577	1311

O estudo das fases dos minerais de ferro em cerâmicas pode apontar características sobre o ambiente no qual a cerâmica foi fabricada. A presença de hematita indica que a atmosfera de queima da peça cerâmica foi oxidante (OLIVARES, 2010).

A banda detectada em torno de 679 cm⁻¹ pode indicar a presença de magnetita (que possui banda larga em 667 cm⁻¹). Magnetita é um mineral de ferro que se transforma da hematita em uma atmosfera de queima redutora. Porém, como a presença de hematita foi significativamente maior, a detecção da magnetita indica que houve uma transição de fase parcial da hematita (OLIVARES, 2010). O espectro da magnetita está ilustrado na Figura 44.

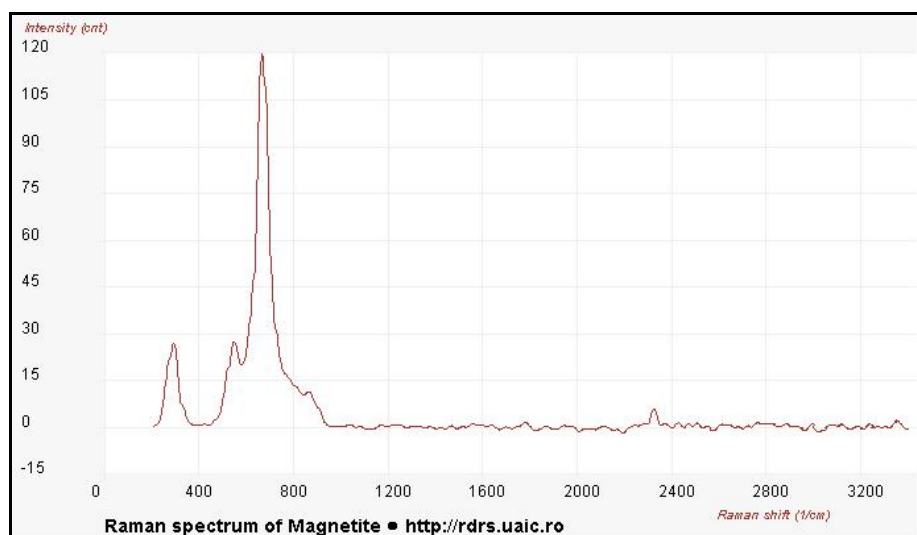
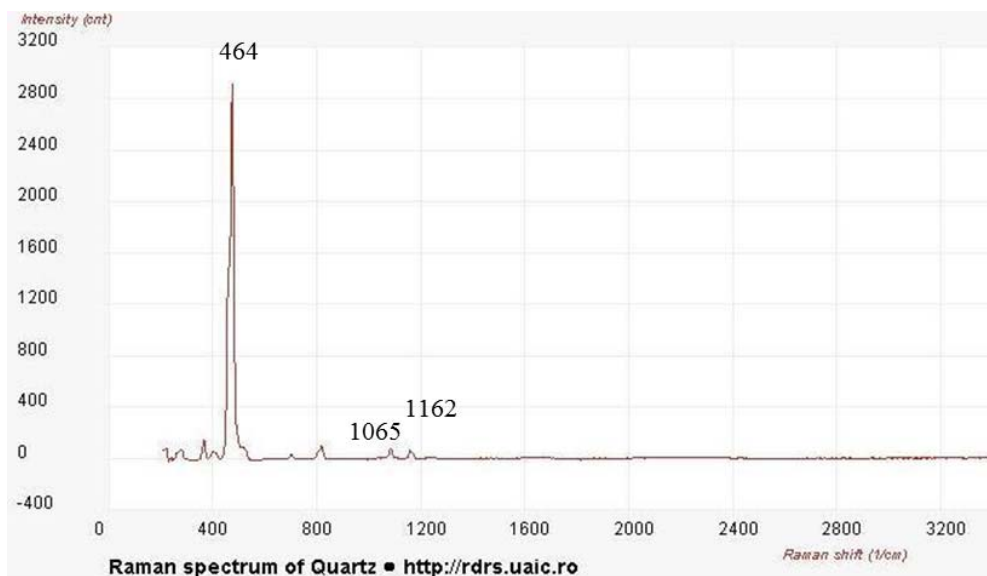


Figura 44 – Espectro Raman da magnetita.
(Fonte: <http://rdrs.uaic.ro/minerals/magnetite.html>)

Quartzo foi detectado devido às suas bandas em 464 (i), 1065 (f) e 1162 (f) cm⁻¹ (RASKOVSKA, 2010). Foram encontradas em todos os fragmentos bandas em 438 (m), 1080 (f) e 1159 (f) cm⁻¹ que correspondem, respectivamente, às bandas do

quartzo citadas acima. O espectro Raman do quartzo também é caracterizado por bandas médias em 198 e 262 cm^{-1} (OLIVARES, 2010). A banda em 198 cm^{-1} não foi detectada devido à resolução espectral do espectrômetro, que não abrange números de onda menores que 200 cm^{-1} . Porém, é possível, em praticamente todos os espectros, observar que há indícios de um pico próximo de 200 cm^{-1} , que pode indicar a banda do quartzo em 198 cm^{-1} . O pico em 262 cm^{-1} não pôde ser detectado pois o pico muito intenso da hematita em torno de 263 cm^{-1} o sobrepõe. A Figura 45 apresenta um espectro Raman do quartzo comparado com o espectro da amostra 9.1. A tabela 8 mostra a comparação das bandas de referência do quartzo com as obtidas na amostra 9.1.



Amostra 9.1 - Face rugosa

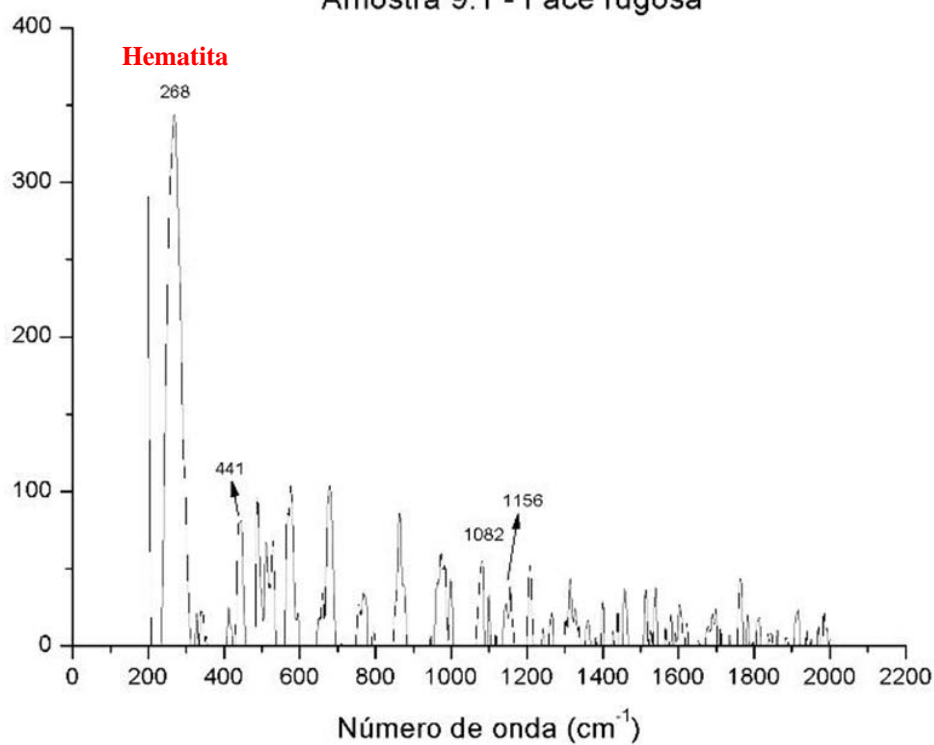


Figura 45 – Espectro Raman do quartzo e da amostra 9.1, face rugosa. (Fonte: quartzo – <http://rdrs.uaic.ro/minerals/quartz.html>).

Tabela 8. Bandas do quartzo do material de referência e da amostra 9.1.

Material	Bandas (cm ⁻¹)				
Referência	198	262	464	1065	1162
Amostra 9.1	-	-	441	1082	1156

É sabido que quartzo é um mineral comum entre as cerâmicas antigas, e sua presença indica que a matéria prima utilizada na fabricação das cerâmicas era rica em sílica (OLIVARES, 2010).

A presença de wollastonita foi indicada devido às suas bandas em 971 (i) e 1050 (m) cm^{-1} (OLIVARES, 2010). As bandas detectadas em todas as amostras em torno de 970 (m) e 1080 (f) cm^{-1} correspondem às bandas citadas acima, respectivamente. A wollastonita também possui bandas em torno de 413 e 637 cm^{-1} , que não foram detectadas, mas que podem ter sido encobertas pelas flutuações de fundo ou pela fluorescência (OLIVARES, 2010).

A wollastonita é um dos polimorfos do CaSiO_3 , e é uma fase formada na interface entre minerais carbônicos e quartzo a temperaturas acima de 950 °C (OLIVARES, 2010). Isso indica que a temperatura de queima, em algum momento, ultrapassou ou chegou perto dessa temperatura para que houvesse a formação da wollastonita.

O espectro Raman da wollastonita está apresentado na Figura 46 juntamente com o espectro da amostra 5. A tabela 9 mostra a comparação das bandas de referência da wollastonita com as obtidas na amostra 5.

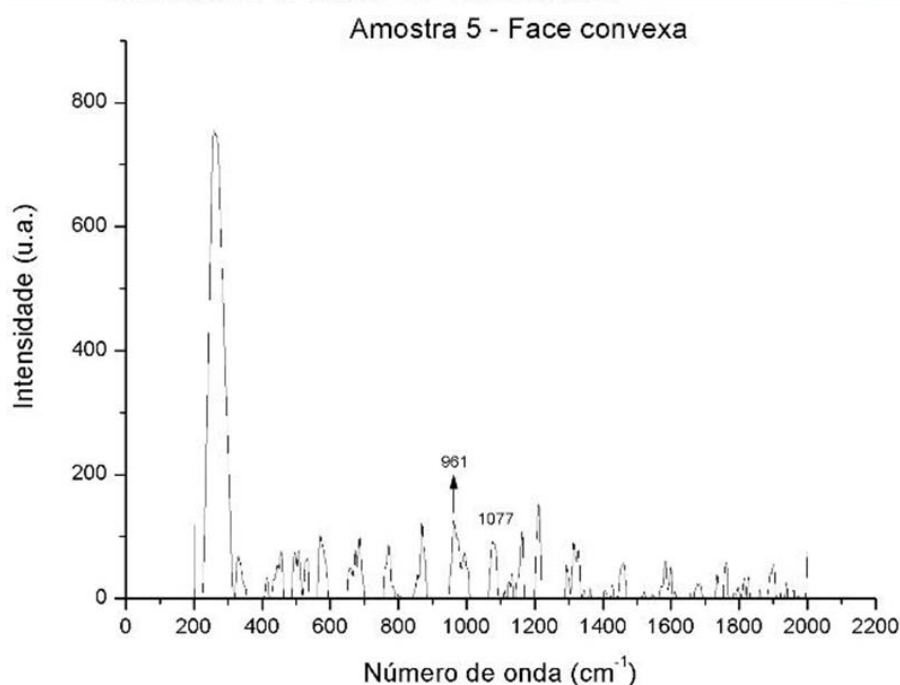
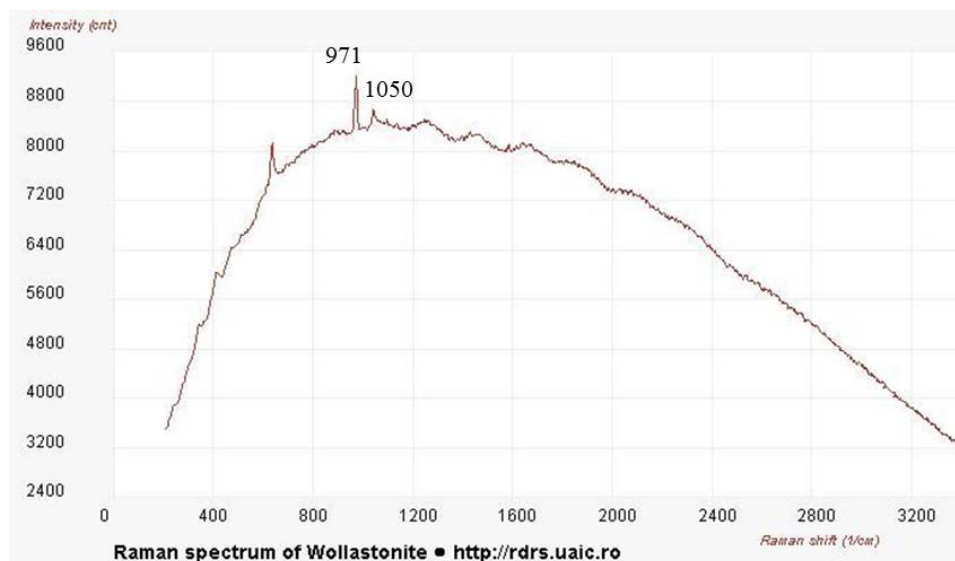


Figura 46 – Espectro Raman da wollastonita e da amostra 5, face convexa. (Fonte: wollastonita – <http://rdrs.uaic.ro/minerals/wollastonite.html>)

Tabela 9. Bandas da wollastonita do material de referência e da amostra 5.

Material	Bandas (cm ⁻¹)			
Referência	413	637	971	1050
Amostra 5	-	-	951	1077

Outro mineral detectado em todos os fragmentos foi a albita. As bandas do espectro Raman da albita que contribuíram para sua detecção foram as bandas

intensas em 506 e 580 cm^{-1} e a banda larga em 1099 cm^{-1} (RASKOVSKA, 2010). Em todos os espectros foram detectadas bandas em torno de 492, 574 e 1080 cm^{-1} , que correspondem às três bandas características da albita citadas acima. O espectro Raman da albita também possui uma banda intensa em torno de 290 cm^{-1} , que provavelmente não pôde ser detectada devido ao pico muito intenso ao redor de 264 cm^{-1} da hematita, presente em todas as amostras (RASKOVSKA, 2010).

O espectro Raman da albita também é caracterizado por bandas médias em 161, 181 e 207 cm^{-1} , que não puderam ser detectadas devido ao alcance espectral do sistema utilizado (RASKOVSKA, 2010). A Figura 47 ilustra o espectro Raman da albita e o da amostra 3.1. A tabela 10 mostra a comparação das bandas de referência da albita com as obtidas na amostra 3.1.

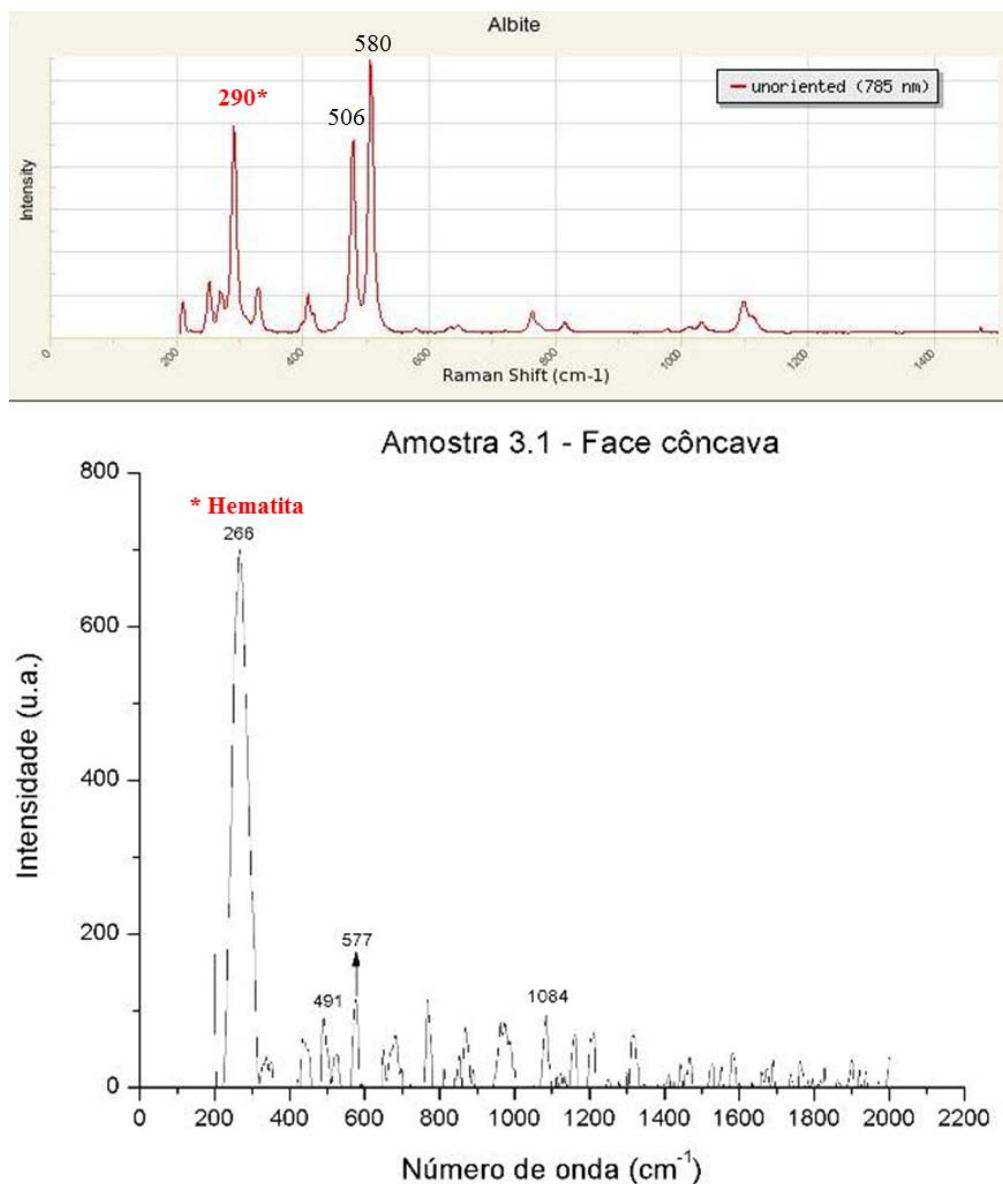


Figura 47 – Espectro Raman da albite e da amostra 3.1, face côncava. (Fonte: albite – <http://rruff.info/albite/display=default/X050008>)

Tabela 10. Bandas da albite do material de referência e da amostra 3.1.

Material	Bandas (cm ⁻¹)			
Referência	290	506	580	1099
Amostra 3.1	-	491	677	1084

A albite é um mineral que pertence ao grupo de feldspatos plagioclásios e sua presença indica que a temperatura de queima foi abaixo de 950 °C (RASKOVSKA, 2010). A detecção simultânea de albite e da wollastonita nos

permite determinar, dentro de certo intervalo, a temperatura limite de queima dos fragmentos cerâmicos analisados. Podemos afirmar que a temperatura máxima de queima não ultrapassou 1000 °C, caso contrário a albita não seria detectada, ou estaria presente em menor intensidade, e deve ter sido maior que 900 °C para permitir que a wollastonita tenha sido formada e detectada. Portanto, a temperatura de queima máxima permaneceu no intervalo 900-1000 °C.

A análise da forma cristalina na qual o dióxido de titânio é detectado nos fragmentos cerâmicos pode ser um fator vital para determinar a temperatura de queima do artefato. Sabe-se que durante a quebra da illita/muscovita (entre 500 e 600 °C) a fase mineral do dióxido de titânio anatase aparece, e a temperaturas mais altas (entre 800 e 950 °C) a fase do TiO₂ muda para a fase rutilo (OLIVARES, 2010).

A diferenciação das fases minerais do dióxido de titânio nesse trabalho foi difícil. A banda mais intensa da fase anatase está localizada abaixo de 200 cm⁻¹, ou seja, abaixo do alcance espectral do espectrômetro.

O espectro Raman da fase anatase é caracterizado por bandas em 144 (i), 195 (f), 395 (m), 512 (m) e 636 (m) cm⁻¹. Já a fase rutilo tem as bandas em 240 (f), 438 (m) e 606 (i) cm⁻¹.¹⁴ A banda em 492 cm⁻¹ detectada em todos os fragmentos pode ser corresponde à banda em 512 cm⁻¹ da fase anatase. Porém, nenhuma outra banda da fase anatase pôde ser observada. A banda em 438 cm⁻¹ da fase rutilo pode corresponder à banda em 438 cm⁻¹ detectada em todos os fragmentos. A banda fraca em 240 cm⁻¹ pode estar sobreposta ao pico muito intenso em 264 cm⁻¹ detectado em todas as amostras. Apesar de nenhuma outra banda da fase rutilo ter sido identificada, sua presença é reforçada pela presença de wollastonita. O rutilo é uma fase que só aparece a altas temperaturas (entre 800 e 950 °C), e a presença da wollastonita garante que a temperatura de queima se aproximou de 950 °C. Portanto, a fase anatase dificilmente será visualizada. A transição de fase de anatase para rutilo pode ter sido incompleta, mas essa informação só pode ser confirmada se as medidas forem feitas com um espectrômetro de alcance espectral maior a fim de visualizar o pico intenso da fase anatase em 144 cm⁻¹.

Os espectros da fase anatase e rutilo estão dispostos nas Figuras 48 e 49.

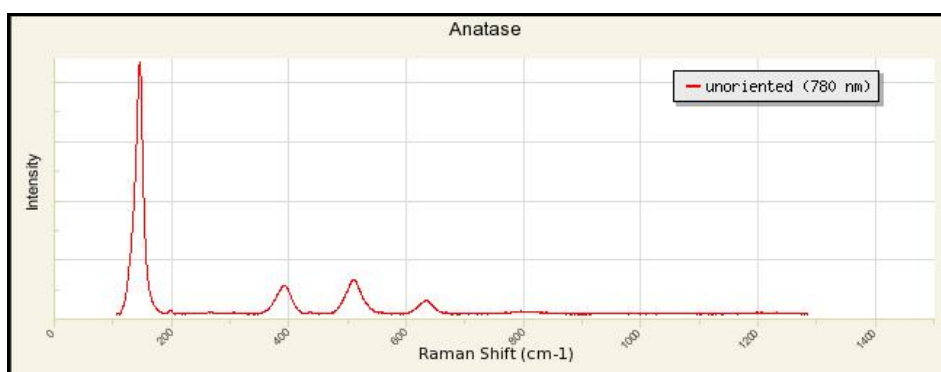


Figura 48 – Espectro Raman da fase anatase (Fonte: <http://rruff.info/anatase/display=default/R120064>)

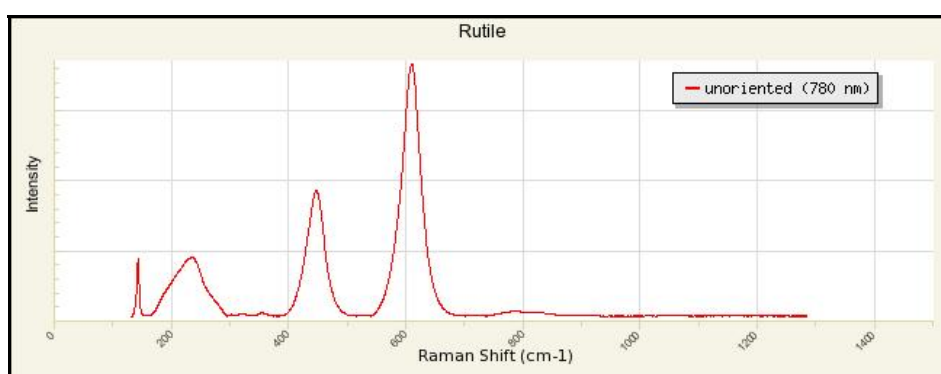


Figura 49 – Espectro Raman da fase rutilo (Fonte: <http://rruff.info/rutile/display=default/R110109>)

A presença de ilmenita pode ser indicada pelo pico ao redor da banda em 679 cm^{-1} , já que a ilmenita possui um pico intenso em 681 cm^{-1} . As outras bandas da ilmenita (em 228 e 370 cm^{-1}) não foram identificadas provavelmente devido à fluorescência de fundo (OLIVARES, 2010). O espectro Raman da ilmenita está ilustrado na Figura 50.

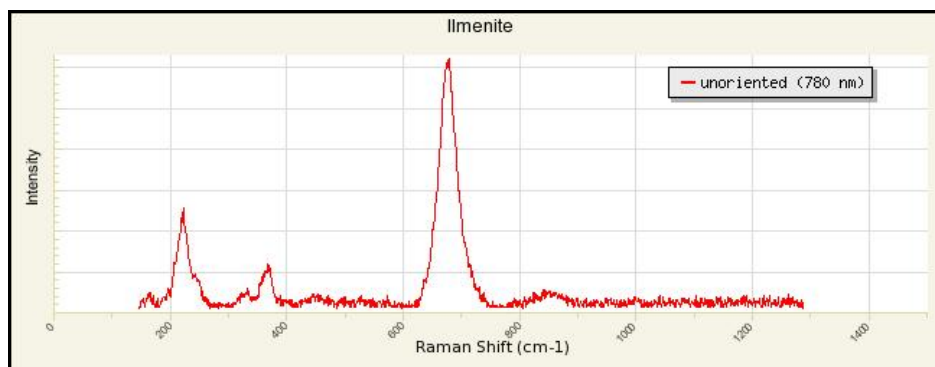


Figura 50 – Espectro Raman da ilmenita (Fonte: <http://rruff.info/ilmenite/>).

A presença desse mineral sugere que a composição da matéria prima utilizada na fabricação da cerâmica era rica em ferro e titânio (OLIVARES, 2010). A detecção de somente um pico da ilmenita não permite afirmar com confiabilidade a sua presença nos fragmentos, mas como esse mineral é comumente encontrado em amostras cerâmicas e a Fe e Ti geralmente são elementos que aparecem abundantemente em análises elementares de porcelanas antigas (como a EDXRF), a ilmenita deve estar presente ao menos em alguns dos fragmentos analisados.

A apatita, um mineral que evidencia resíduos orgânicos, pode estar presente. O seu espectro Raman é caracterizado por uma banda intensa em 963 cm^{-1} (RASKOVSKA, 2010). A banda encontrada em todos os fragmentos ao redor de 970 cm^{-1} pode ser indícios da presença da apatita. O espectro Raman da apatita está apresentado a seguir.

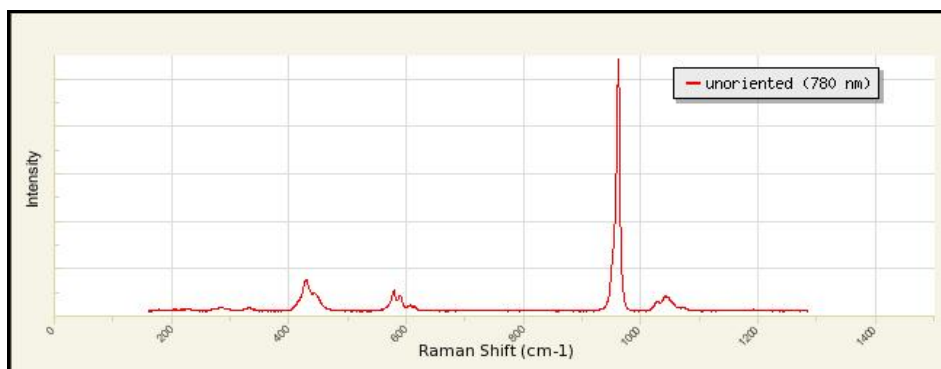


Figura 51 – Espectro Raman da apatita (Fonte: <http://rruff.info/apatite/display=default/R100225>).

A presença de apatita indicaria que os fragmentos analisados fazem parte de uma peça cerâmica utilizada para armazenar comida ou cozinhar (a apatita pode ter sido deixada por ossos ou materiais proteicos) (RASKOVSKA, 2010).

É estranho, entretanto, que a apatita seja encontrada em todos os fragmentos, pois é pouco provável que todos os fragmentos sejam provenientes de peças cerâmicas de utilidade culinária. Além disso, o espectro Raman da apatita é bem caracterizado por um só pico, o que dificulta sua detecção. A banda em torno de 970 cm^{-1} pode, então, ser proveniente de outro mineral (a wollastonita, por exemplo). De qualquer forma, há a possibilidade de que a banda da apatita esteja sobreposta à banda em 970 cm^{-1} , e esse mineral pode estar presente em alguns fragmentos.

Algumas das bandas detectadas não foram identificadas. A Tabela 11 a seguir mostra as bandas que não foram associadas a nenhum mineral e em quais fragmentos essas bandas foram detectadas.

Tabela 11. Bandas não identificadas.

Bandas (cm^{-1})	Fragmentos
336	Todos
524	1, 2, 3.1, 3.2 e 4.1
771	Todos
868	Todos
1208	2, 3.1, 3.2, 5, 7, 8, 9.1, 9.2 e 7*
1461	Todos, exceto 1 e 3.1
1589	2, 3.1, 3.2, 4.1, 4.2, 5 e 8
1685	2, 6, 7, 8, 9.1 e 7*
1765	7*
1895	4.1, 4.2, 5, 6 e 7*

Uma pesquisa mais extensiva da literatura pode revelar os minerais responsáveis por essas bandas, porém, nas bases de dados verificadas, que apresentam diversos minerais que comumente são encontrados em cerâmicas antigas, não identificou-se as bandas acima.

As diferenças entre os espectros das amostras puras com relação aos fragmentos analisados estão relacionadas com a superposição de linhas dos

compostos e com a interação entre os mesmos. Com isso, ocorre um deslocamento, aumento, aparecimento e ausência de linhas no espectro. Os espectros também não são de alta qualidade devido a limitações do equipamento.

5.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (EM) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

5.2.1 Curva de calibração

Para realizar o estudo da temperatura de queima dos fragmentos cerâmicos, o arqueólogo Arkley coletou amostras de cinco supostas fontes de argilas no entorno dos sítios arqueológicos do Maranhão.

A figura 52 ilustra os espectros Mössbauer típicos das fontes de argilas, onde as mesmas agruparam em dois grupos conforme a forma dos seus respectivos espectros.

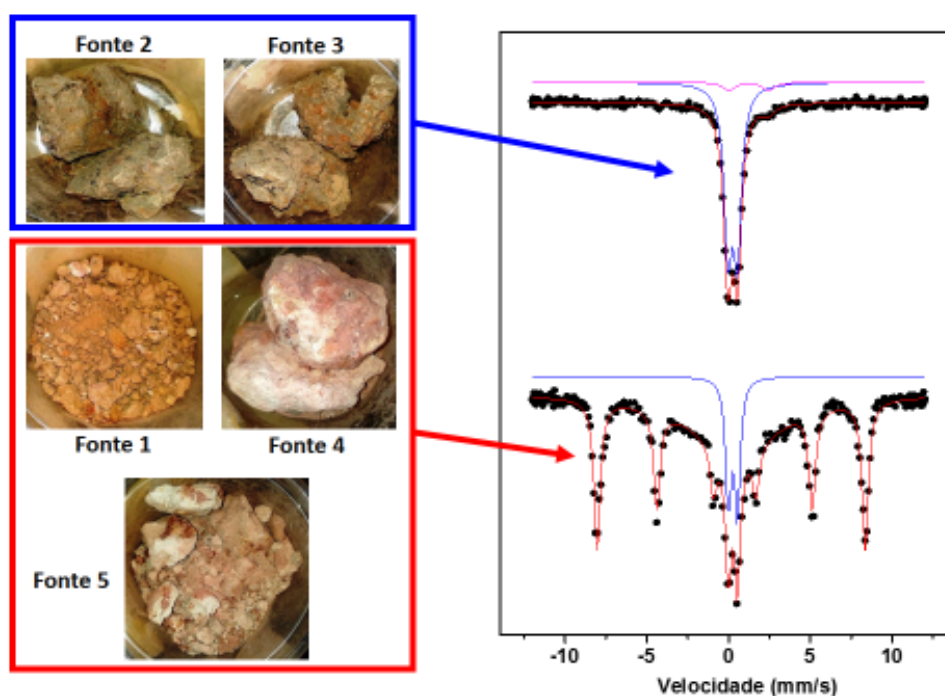


Figura 52 - Espectros Mössbauer típicos das fontes de argilas.

O grupo das fontes 1, 4 e 5 mostram muita hematita (60% do espectro), com isso, é pouco provável que seja a fonte de argila empregada na manufatura das

cerâmicas. Já o grupo das fontes 2 e 3 mostram-se fortes indicações, pois não possuem hematita na sua composição.

A figura 53 ilustra os espectros das cinco fontes por DRX. Nota-se que o diferencial dos espectros está na presença de hematita (indicada pela linha tracejada vermelha) como nas fontes 1, 4 e 5. As fontes 2 e 3 não se observa a hematita. Dessa forma, observa-se a formação do mesmo agrupamento visto por Mössbauer.

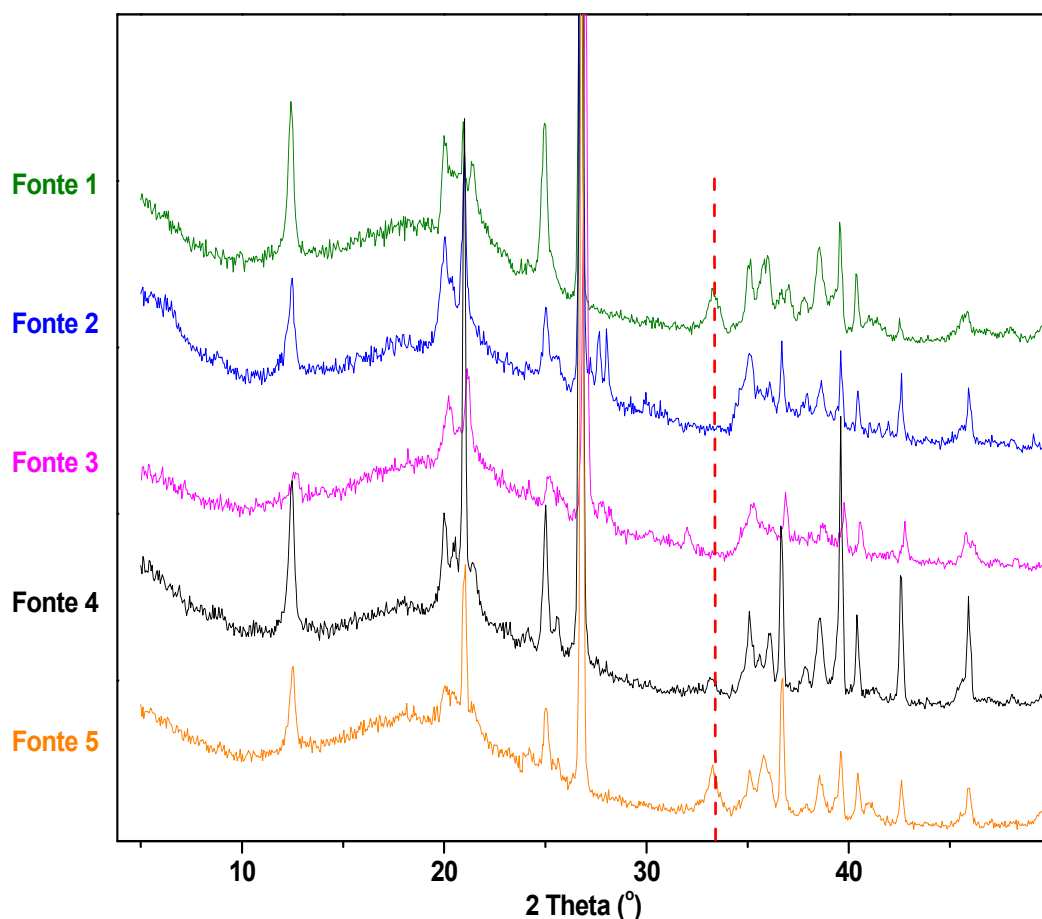


Figura 53 - Espectros das cinco fontes por DRX.

Para construir a curva de calibração Mössbauer, utilizou-se a argila da fonte 3. As figuras 54 e 55 ilustram as medidas de DRX e Mössbauer, respectivamente, da argila queimada de 400 a 1000 °C.

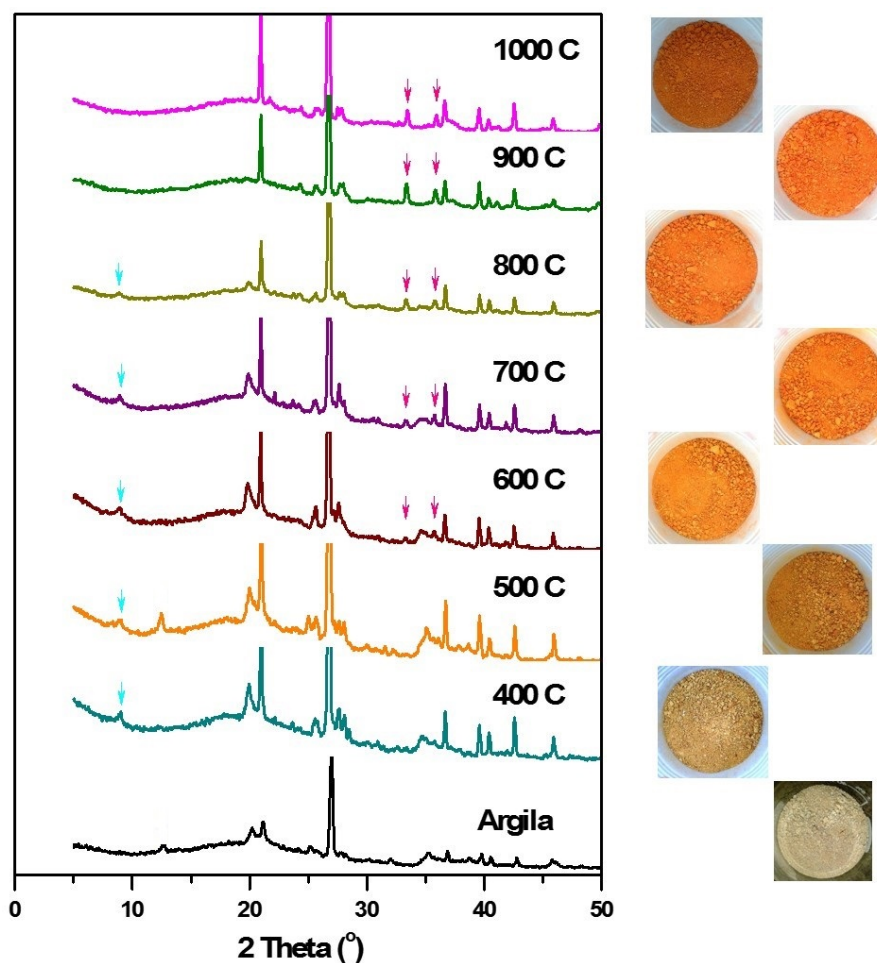


Figura 54 – Espectros de DRX da argila queimada de 400 a 1000 °C.

No espectro acima, observa-se que mica desaparece com a temperatura acima de 800 °C (seta azul claro). Também se observa a formação de hematita acima dos 600 °C (setas vermelhas). As fotos das argilas mostram a mudança de cor com a queima.

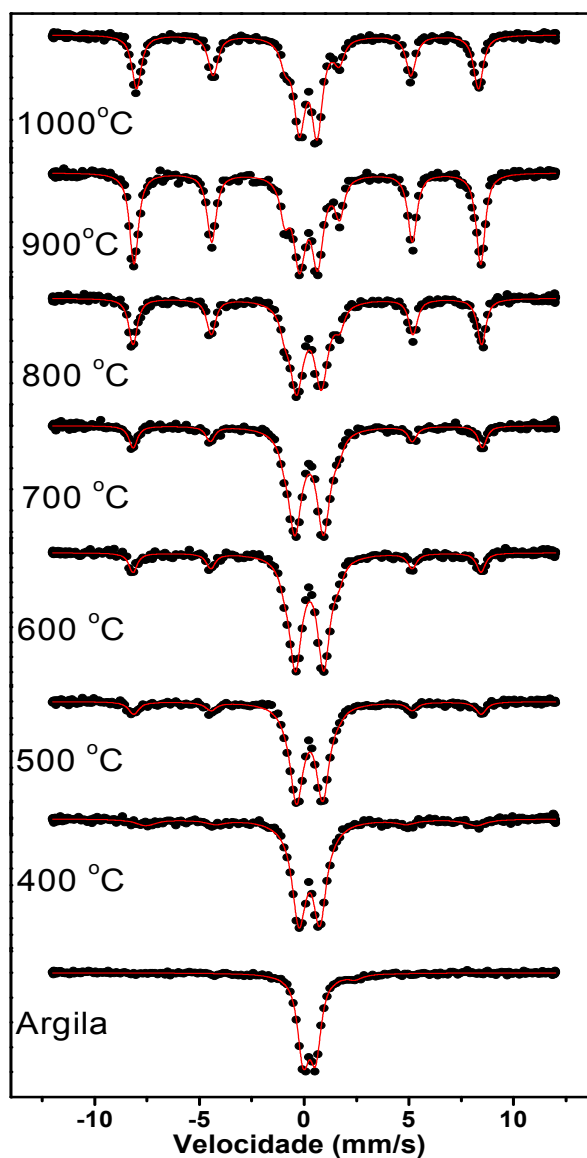


Figura 55 – Espectros de Mössbauer da argila queimada de 400 a 1000 °C.

Os espectros Mössbauer ilustram o aumento das áreas dos sextetos magnéticos com a temperatura de queima, que refere-se a formação da hematita para temperaturas acima de 600 °C. A figura 56 mostra os espectros em 3D das mudanças com a temperatura.

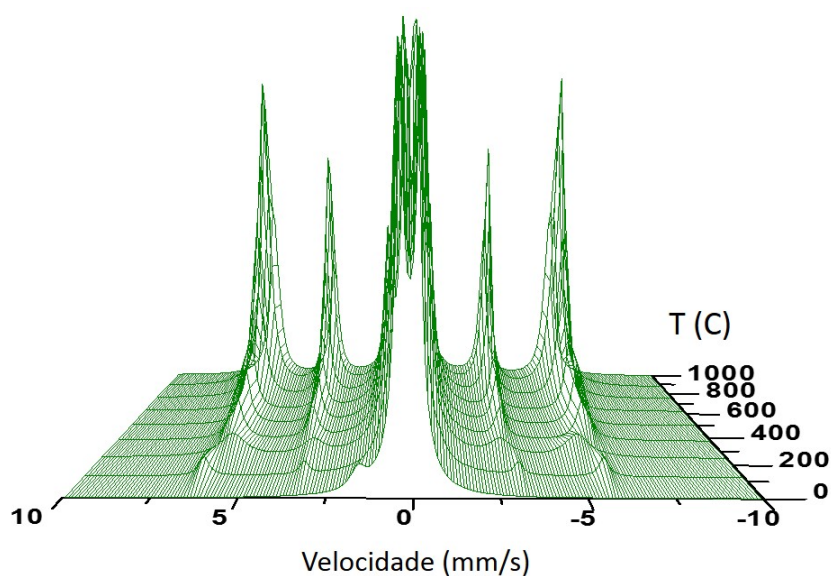


Figura 56 – Espectros em 3D ilustrando as mudanças com a temperatura.

A partir dos parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer foi construída a curva de calibração, conforme mostrada a figura 57 juntamente com as transformações esperadas para cada faixa de temperatura.

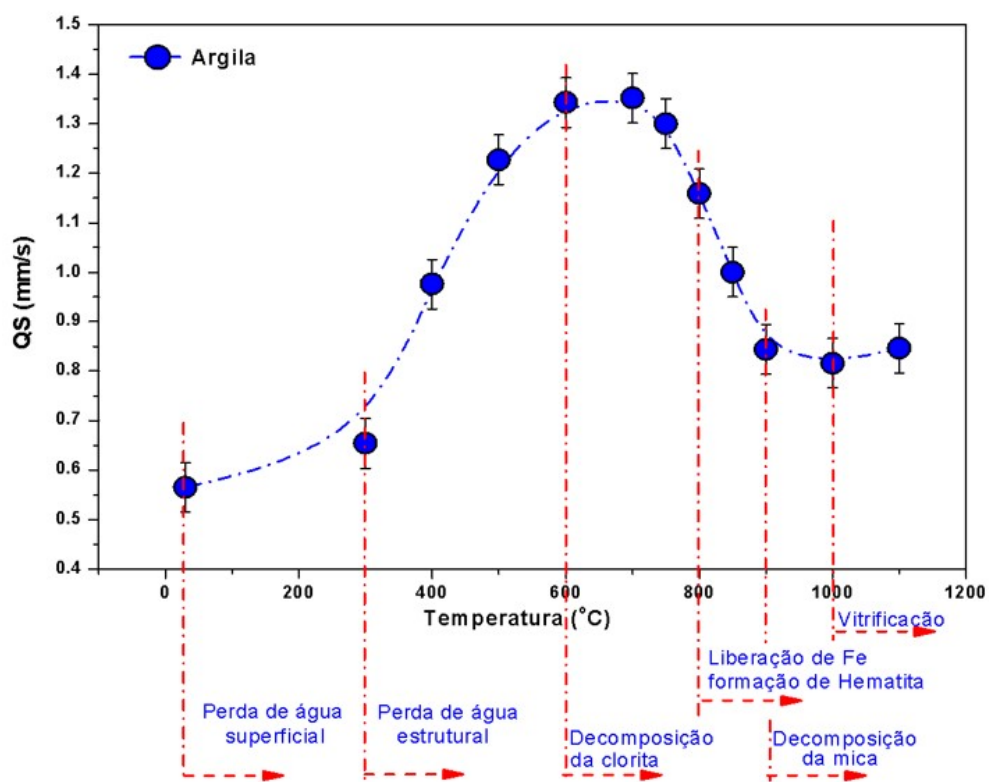
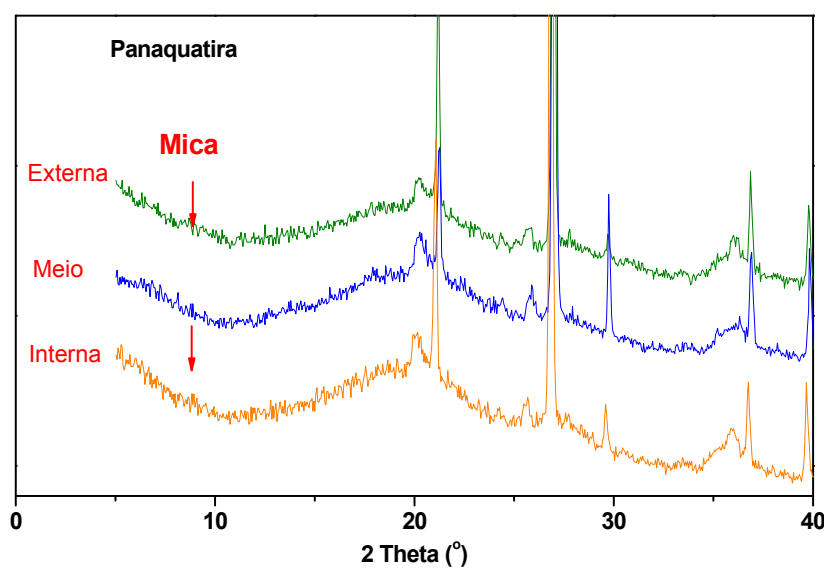


Figura 57 – Curva de calibração com as transformações esperadas.

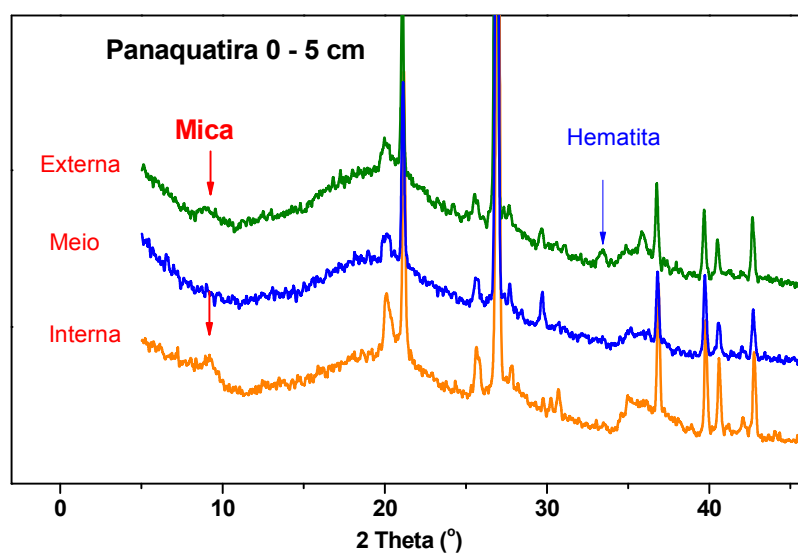
5.2.2 Temperatura de Queima

Para determinar a temperatura de queima das cerâmicas, foram selecionados sete fragmentos do Sambaqui da Panaquatira e quatro fragmentos do Rabo de Porco.

Primeiramente as amostras foram medidas por DRX e verificou-se dois tipos de difratogramas nas amostras do Panaquatira, conforme ilustra a figura 58.



(a)



(b)

Figura 58 – Difratogramas nas amostras do Panaquatira.

A figura 58(b) é para a Panaquatira 0-5 cm mostrando a presença de mica (indicado pelas setas vermelhas) o que já indica uma temperatura de queima abaixo de 900 °C, e também observa-se a presença de hematita (indicada pela seta azul).

A figura 58(a) é para as outras seis amostras da Panaquatira, onde o difratograma é praticamente igual para as mesmas. Estas amostras não mostram a presença de mica indicando uma temperatura acima de 900 °C.

A figura 59 ilustra os difratogramas característicos das quatro amostras do Rabo de Porco, onde verifica-se a presença de mica e a ausência de hematita. A presença da mica apenas no lado interno do fragmento indica que ocorreu uma queima incompleta do mesmo.

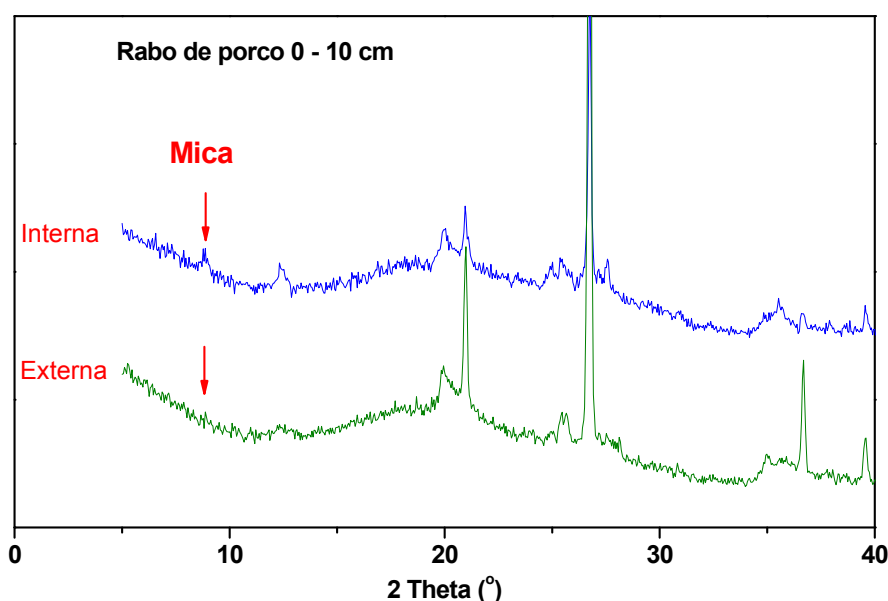


Figura 59 – Difratogramas característicos das quatro amostras do Rabo de Porco.

As figuras 60 e 61 ilustram os espectros Mossbauer e DRX, respectivamente, para o aquecimento da amostra Panaquatira 0 – 5 cm.

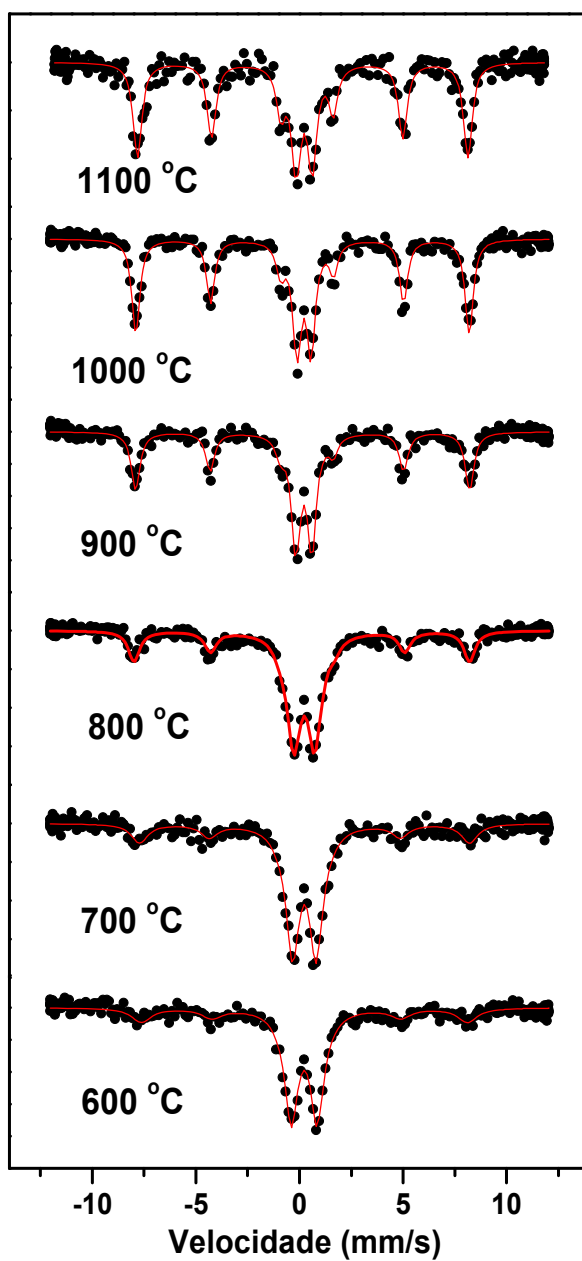


Figura 60 – Espectro Mössbauer para o aquecimento da amostra Panaquatira 0 – 5 cm.

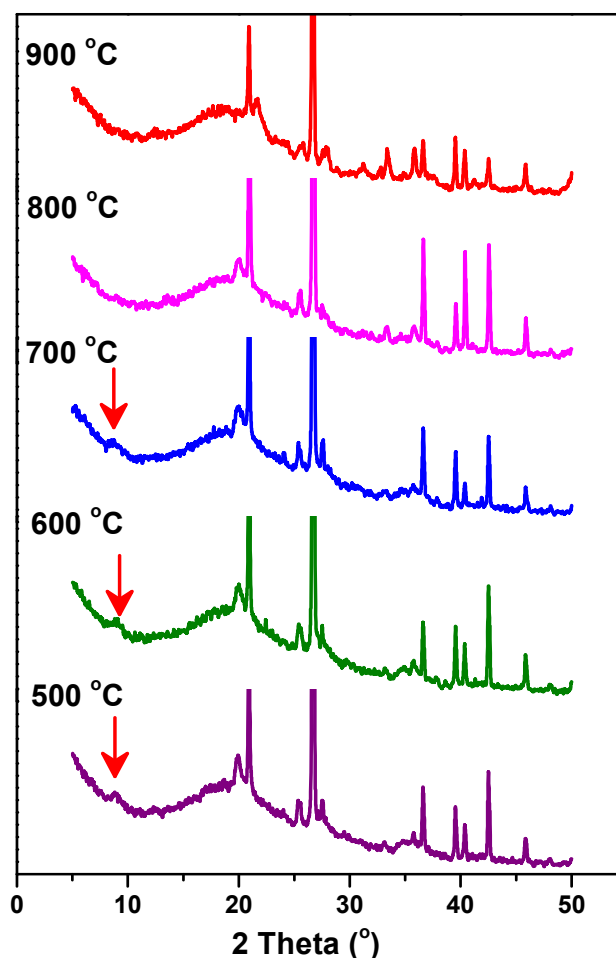


Figura 61 – Espectro DRX para o aquecimento da amostra Panaquatira 0 – 5 cm.

Os espectros de Mossbauer mostram um aumento da hematita para a temperatura acima de 900 °C, alterando a amostra arqueológica. Os difratogramas mantêm o mesmo padrão até 700 °C, e acima desta temperatura desaparece a mica (seta vermelha) indicando uma alteração da amostra arqueológica. Isto sugere uma temperatura de no máximo 800 °C por DRX.

Comparando a curva de calibração da argila com a da amostra da Panaquatira 0 - 5 cm, pode-se estimar uma temperatura de 800 °C para a queima desta cerâmica, conforme ilustra a figura 62. E este resultado está em acordo com a presença de mica nos espectros de DRX, onde a mesma se decompõe a 900 °C.

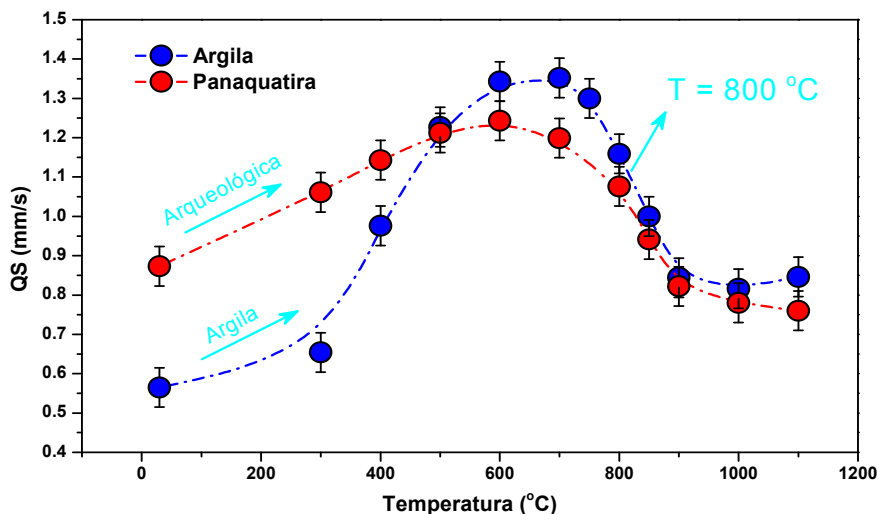


Figura 62 – Comparação da curva de calibração da argila com a amostra da Panaquatira 0 - 5 cm.

Para determinar a temperatura de queima do segundo grupo das amostras do Sambaqui do Panaquatira, selecionou-se a amostra da estratigrafia de 95 – 100 cm como sendo a representativa deste grupo. A figura 63 ilustra a comparação da curva de calibração da argila com a amostra da Panaquatira.

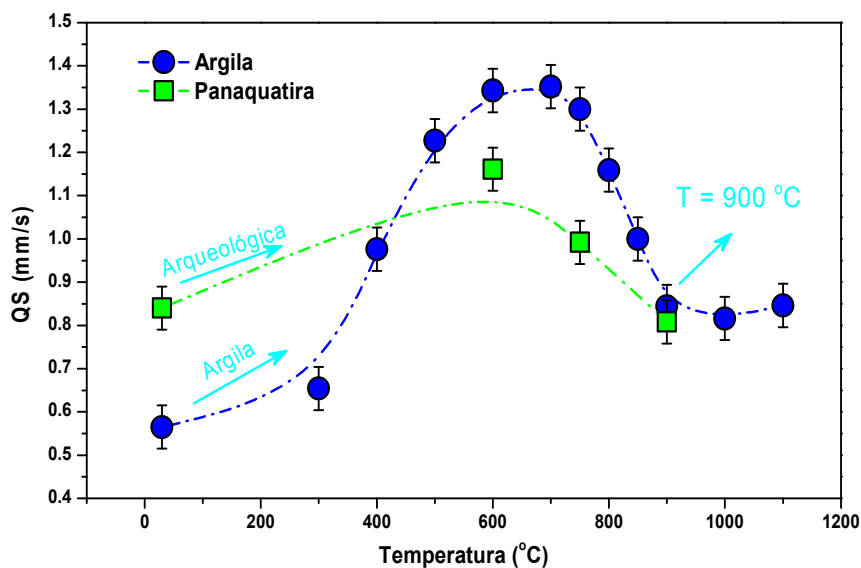


Figura 63 – Comparação da curva de calibração da argila com a amostra da Panaquatira.

As curvas da figura 63 mostram uma temperatura de queima de 900 °C para esta amostra do Panaquatira, que está em acordo com a ausência de mica nos espectros de DRX, onde a mesma se decompõe a 900 °C.

Para determinar a temperatura de queima do grupo das amostras do Rabo de Porco, selecionou-se a amostra da estratigrafia de 0 - 10 cm como sendo a representativa deste grupo. A figura 64 ilustra a comparação da curva de calibração da argila com a amostra do Rabo de Porco.

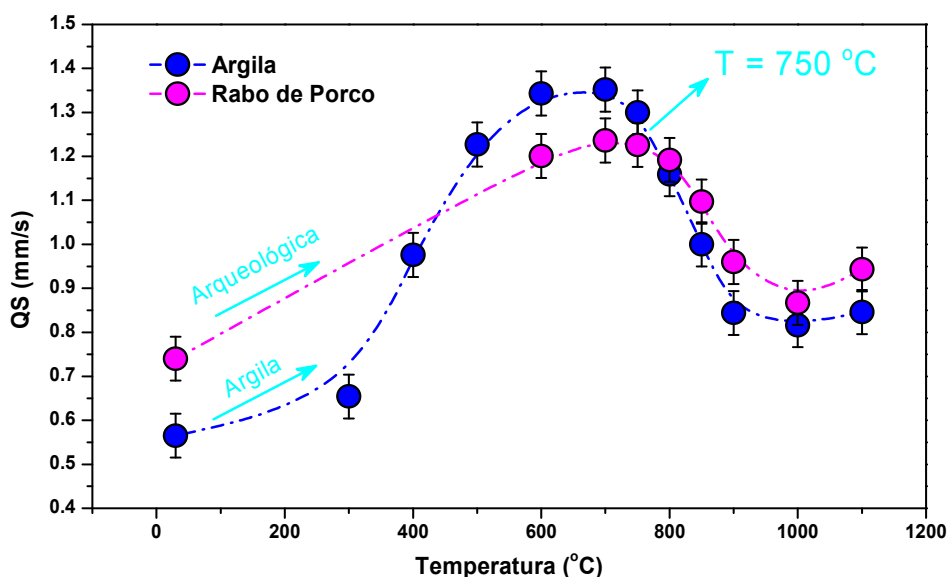


Figura 64 – comparação da curva de calibração da argila com a amostra do Rabo de Porco.

As curvas da figura 64 mostram uma temperatura de queima de 750 °C para esta amostra do Rabo de Porco, que está em acordo com a presença de mica nos espectros de DRX, onde a mesma se decompõe a 900 °C.

5.2.3 Atmosfera de Queima

Para verificar a atmosfera de queima no qual as cerâmicas foram submetidas na sua manufatura, utilizou-se como padrão a fonte de argila 3 para realizar a sua queima controlada dos processos de oxidação e redução.

A figura 65 relacionada às condições da queima (atmosfera e temperatura) com seus respectivos espectros Mössbauer.

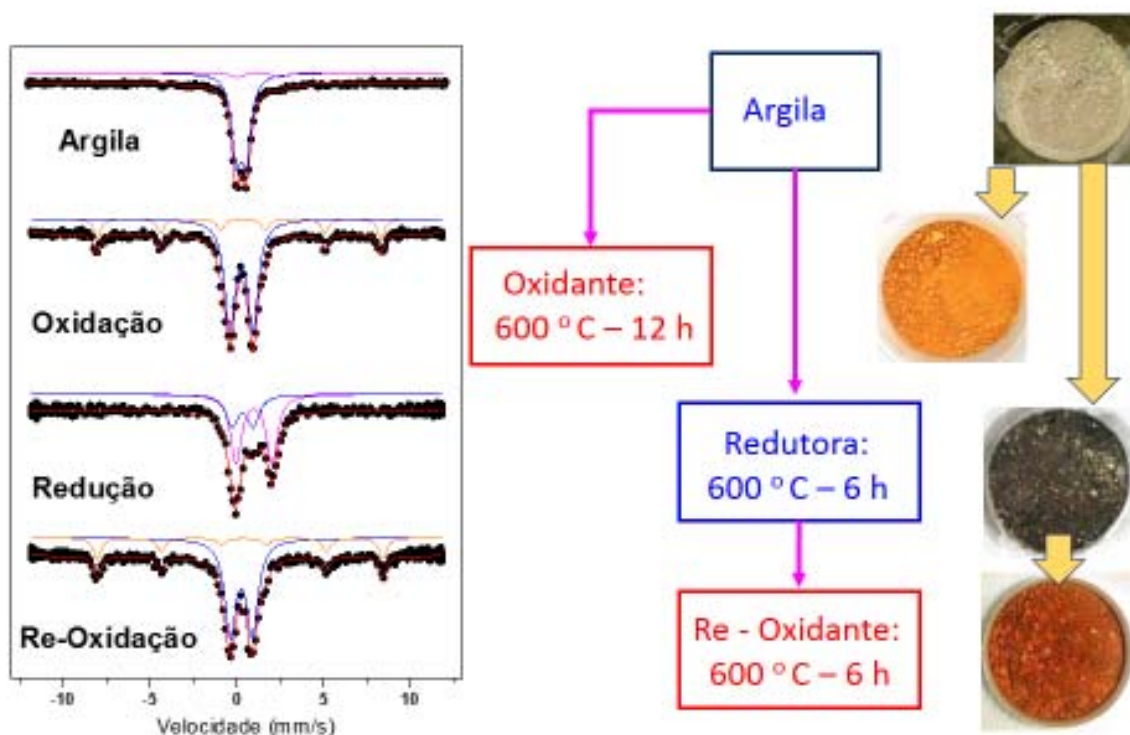


Figura 65 – Espectros Mössbauer para as condições de queima. Os espectros azul e rosa representam os dupletos magnéticos do Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, o espectro laranja representa o sexteto magnético da hematita e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.

Com estes padrões de espectros de queima, observa-se que na queima oxidante evidência a presença do Fe^{3+} , na queima redutora evidência a presença do Fe^{2+} . Na queima Re-Oxidante evidenciam a combinação dos espectros do Fe^{2+} e Fe^{3+} .

As figuras 66 a 68 e tabelas 12 a 14 ilustram os espectros e dados das medidas de Mössbauer dos fragmentos, respectivamente

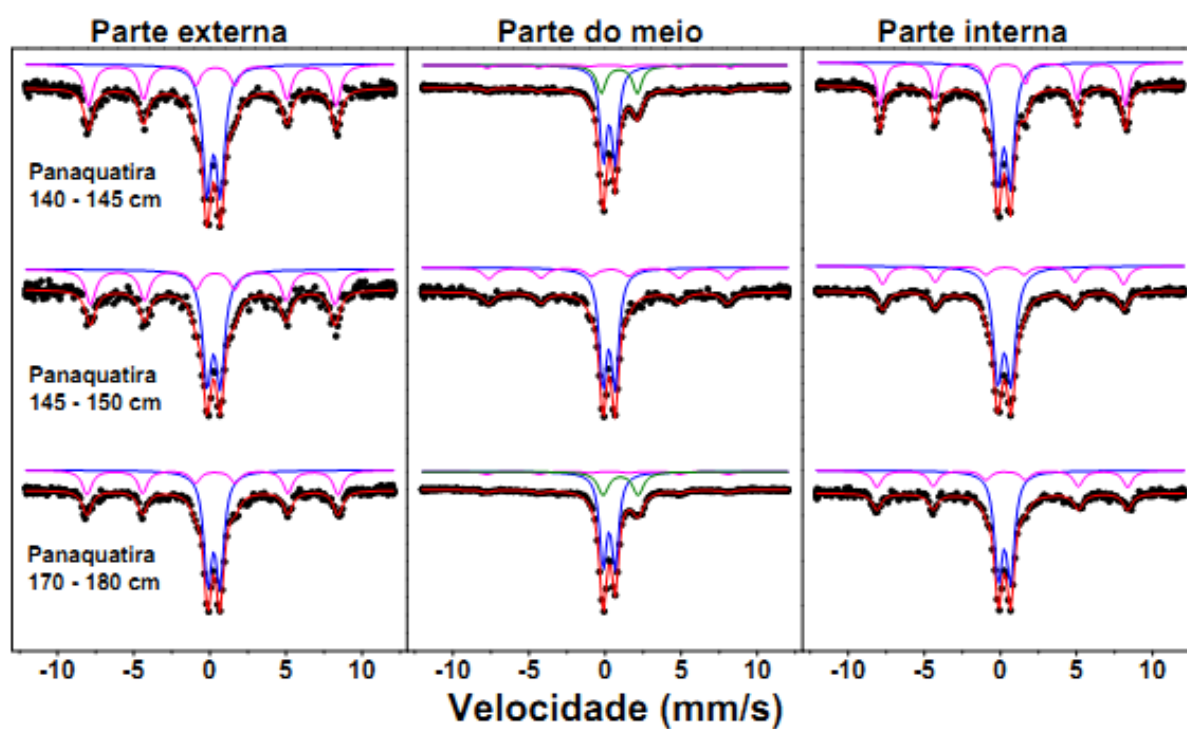


Figura 66 – Espectros Mössbauer para as amostras do Panaquatira. Os espectros azul e verde representam os dupletos magnéticos do Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, o espectro rosa representa o sexteto magnético da hematita e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.

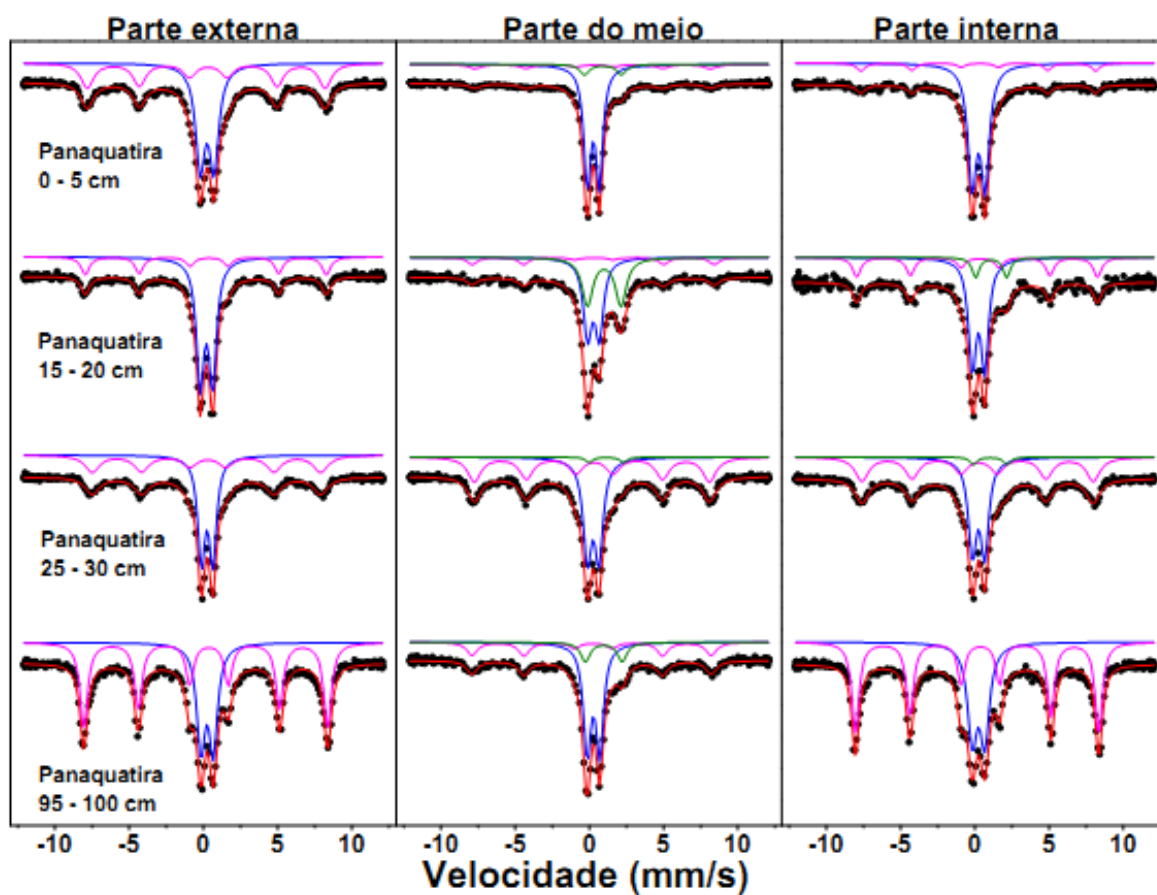


Figura 67 – Espectros Mössbauer para as amostras do Panaquatira. Os espectros azul e verde representam os dubletos magnéticos do Fe³⁺ e Fe²⁺, respectivamente, o espectro rosa representa o sexteto magnético da hematita e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.

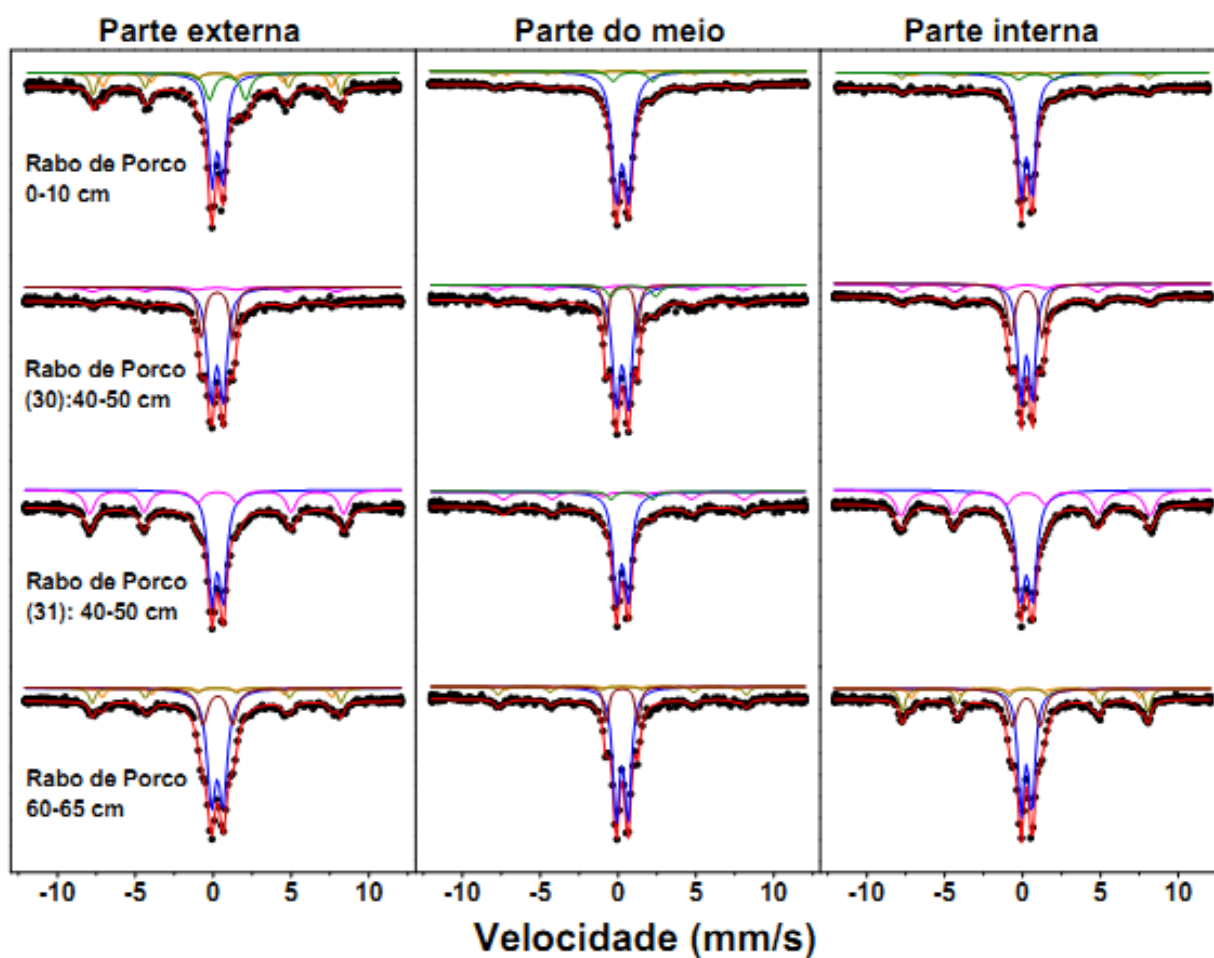


Figura 68 – Espectros Mössbauer para as amostras do Rabo de Porco. Os espectros azul e verde representam os dupletos magnéticos do Fe³⁺ e Fe²⁺, respectivamente; os espectros rosa, laranja e bege representam o sexteto magnético da hematita, magnetita-1 e magnetita-2, respectivamente; e o espectro vermelho é a superposição dos componentes magnéticos presentes na amostra.

Tabela 12. Dados dos espectros Mössbauer das amostras do Panaquatira.

		Fe3+				Fe2+				Hematite				
		IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf(mm/s)	W (mm/s)	A (%)
Panaquatira 0-5 cm	Externa	0.253	0.93	0.76	55	-	-	-	-	0.259	-0.14	49.7	0.95	45
	Meio	0.268	0.81	0.57	78	0.916	2.49	0.75	9	0.285	-0.11	49.2	0.95	13
	Interna	0.253	0.88	0.69	86	-	-	-	-	0.281	-0.10	49.0	0.65	14
Panaquatira 15-20 cm	Externa	0.203	0.84	0.62	73	-	-	-	-	0.269	-0.22	50.4	0.65	27
	Meio	0.274	0.79	0.68	48	0.997	2.26	0.86	39	0.274	-0.10	50.5	0.80	13
	Interna	0.247	0.84	0.62	61	1.100	2.09	0.65	10	0.251	-0.21	50.3	0.56	29
Panaquatira 25-30 cm	Externa	0.250	0.78	0.58	54	-	-	-	-	0.249	-0.10	47.7	1.00	46
	Meio	0.256	0.78	0.67	48	1.144	2.33	0.56	3	0.260	-0.17	49.1	1.00	49
	Interna	0.248	0.83	0.65	47	1.035	2.28	0.56	3	0.231	-0.10	48.3	1.00	50
Panaquatira 95-100 cm	Externa	0.252	0.84	0.67	37	-	-	-	-	0.264	-0.22	50.9	0.62	63
	Meio	0.277	0.85	0.61	61	0.973	2.48	0.75	14	0.209	-0.11	50.0	0.85	25
	Interna	0.247	0.84	0.76	37	-	-	-	-	0.261	-0.22	50.8	0.58	63
Panaquatira 140-145 cm	Externa	0.257	0.89	0.69	54	-	-	-	-	0.264	-0.19	50.4	0.72	46
	Meio	0.271	0.79	0.54	68	0.930	2.37	0.71	5	0.240	-0.10	49.5	0.50	27
	Interna	0.236	0.82	0.63	56	-	-	-	-	0.259	-0.21	50.0	0.55	44
Panaquatira 145-150 cm	Externa	0.252	0.87	0.71	52	-	-	-	-	0.276	-0.17	49.8	0.80	48
	Meio	0.257	0.79	0.60	72	-	-	-	-	0.261	-0.13	48.6	0.85	28
	Interna	0.258	0.89	0.73	71	-	-	-	-	0.238	-0.13	49.1	0.73	29
Panaquatira 170-180 cm	Externa	0.261	0.81	0.64	60	-	-	-	-	0.265	-0.18	51.1	0.65	40
	Meio	0.265	0.79	0.56	67	1.020	2.30	0.84	7	0.233	-0.15	49.3	0.74	26
	Interna	0.262	0.80	0.63	68	-	-	-	-	0.231	-0.23	51.1	0.65	32

Tabela 13. Dados dos espectros Mössbauer das amostras do Rabo de Porco.

		Fe3+ (1)				Fe3+(2)				Fe2+			
		IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)
Rabo de Porco 0-10 cm	Externa	0.264	0.71	0.55	52	-	-	-	-	0.916	2.332	0.7	17
	Meio	0.262	0.79	0.63	83	-	-	-	-	0.941	2.526	0.65	8
	Interna	0.255	0.72	0.55	83	-	-	-	-	0.916	2.332	0.7	6
Rabo de Porco (30) 40-50 cm	Externa	0.244	0.78	0.59	63	0.253	2.039	0.36	26	-	-	-	-
	Meio	0.259	0.78	0.57	64	0.236	2.03	0.35	16	0.966	2.887	0.65	8
	Interna	0.255	0.73	0.50	53	0.253	1.995	0.553	28	-	-	-	-
Rabo de Porco (31) 40-50 cm	Externa	0.266	0.73	0.59	57	-	-	-	-	-	-	-	-
	Meio	0.259	0.74	0.54	72	-	-	-	-	0.881	2.66	0.56	6
	Interna	0.243	0.78	0.67	55	-	-	-	-	-	-	-	-
Rabo de Porco 60-65 cm	Externa	0.257	0.76	0.66	59	0.294	1.92	0.70	21	-	-	-	-
	Meio	0.248	0.75	0.50	73	0.253	2.03	0.37	16	-	-	-	-
	Interna	0.248	0.70	0.48	50	0.244	1.77	0.70	23	-	-	-	-

Tabela 14. Dados dos espectros Mössbauer das amostras do Rabo de Porco.

		Hematite					Magnetite - 1					Magnetite - 2				
		IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (mm/s)	W (mm/s)	A (%)
Rabo de Porco 0-10 cm	Externa	*	*	*	*	*	0.246	0.00	45.5	0.45	12	0.238	0.00	49.3	0.45	19
	Melo	*	*	*	*	*	0.186	0.00	45.5	0.45	4	0.196	0.00	50.7	0.45	5
	Interna	*	*	*	*	*	0.235	0.00	45.3	0.45	3	0.178	0.00	49.2	0.45	7
Rabo de Porco (30) 40-50 cm	Externa	0.145	+0.13	48.6	1.00	11	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Melo	0.145	+0.13	49.2	1.00	12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Interna	0.201	+0.10	49.0	1.00	19	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Rabo de Porco (31) 40-50 cm	Externa	0.241	+0.10	50.5	0.76	43	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Melo	0.293	+0.10	47.9	0.81	22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Interna	0.201	+0.10	49.6	0.86	45	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Rabo de Porco 60-65 cm	Externa	*	*	*	*	*	0.266	0.00	45.7	0.45	7	0.241	0.00	49.5	0.45	13
	Melo	*	*	*	*	*	0.231	0.00	45.7	0.45	3	0.252	0.00	49.5	0.45	8
	Interna	*	*	*	*	*	0.229	0.00	45.5	0.45	8	0.263	0.00	48.9	0.45	19

Analisando os valores da área relativa (A) nas tabelas acima, nota-se que os fragmentos Panaquatira 145 – 150 cm e Rabo de Porco 60 – 65 cm foram submetidos a uma queima oxidante, pois existe apenas a espécie de Fe^{3+} . Já os outros fragmentos foram submetidos ao dois tipos de atmosferas de queima, pois existem as duas espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

5.3 EDXRF

Observou-se os elementos Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Br, Zr e Nb nas diferentes pastas cerâmicas dos fragmentos analisados, indicando que estes elementos estão presentes na composição da argila utilizada na fabricação destas cerâmicas. O anexo I contém espectros representativos para cada sítio arqueológico estudado.

Para a análise de agrupamento, utilizaram-se as médias das concentrações (geradas pelo modelo quali-quantitativo do software do equipamento) dos elementos químicos obtidos na pasta cerâmica de todos os fragmentos analisados, pois a pasta caracteriza a fonte de argila utilizada para a fabricação das cerâmicas, ou seja, com a pasta cerâmica é possível agrupar os fragmentos que foram manufaturados com a mesma fonte de argila. Para construir o PCA e o dendograma utilizou-se o software MATLAB 2009a. Os valores médios das concentrações relativas das amostras estão ilustrados no anexo II.

O PCA e dendograma dos fragmentos dos quatro sítios arqueológicos estão ilustrados nas Figuras 69 a 70 a seguir.

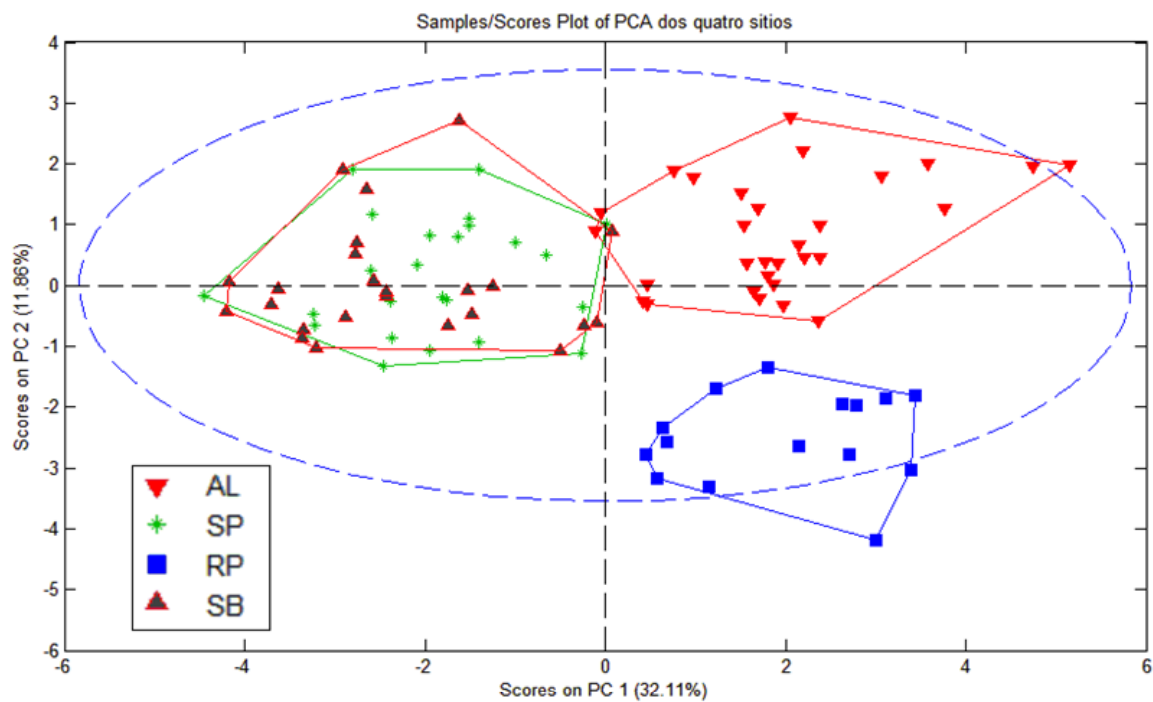


Figura 69 – PCA com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Água Limpa (AL), Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).

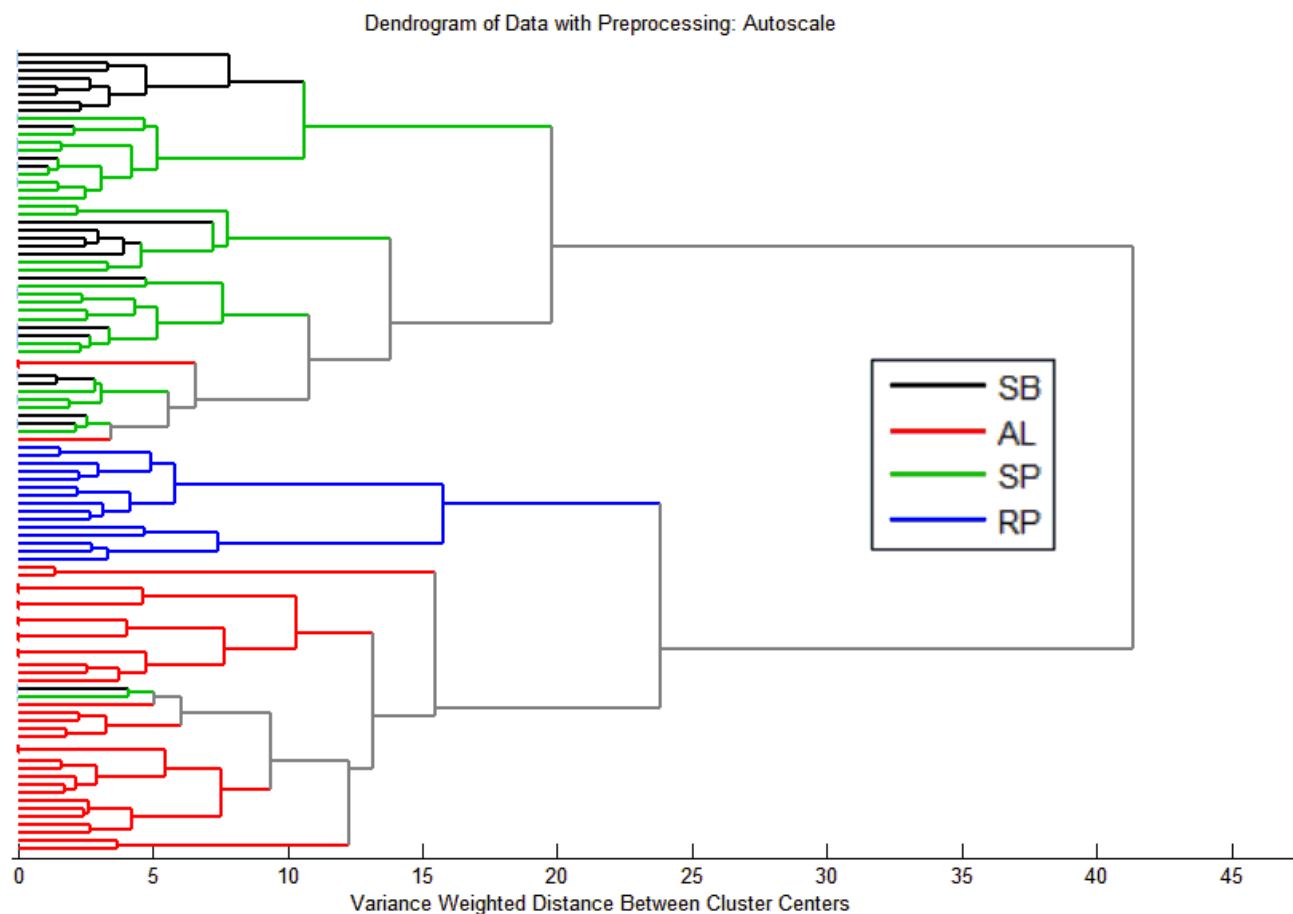


Figura 70 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Água Limpa (AL), Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB), usando a concentração relativa de todos os elementos.

Analisando o PCA acima, nota-se que houve a formação de três grupos, o primeiro é composto pelas amostras dos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira, o segundo é composto pelas amostras de Água Limpa, e o terceiro é composto pelas amostras do Rabo de Porco. Esse resultado também é observado no dendrograma, com exceção de duas amostras (uma do SB e outra do SP) que ficaram agrupadas com os fragmentos de AL.

A separação entre esses grupos de amostras indica que cada grupo de fragmentos foi manufaturado com argila diferente, e que os fragmentos de SB e SP são provenientes de uma mesma fonte de argila.

O gráfico de loading das variáveis do PCA está ilustrado na figura 71.

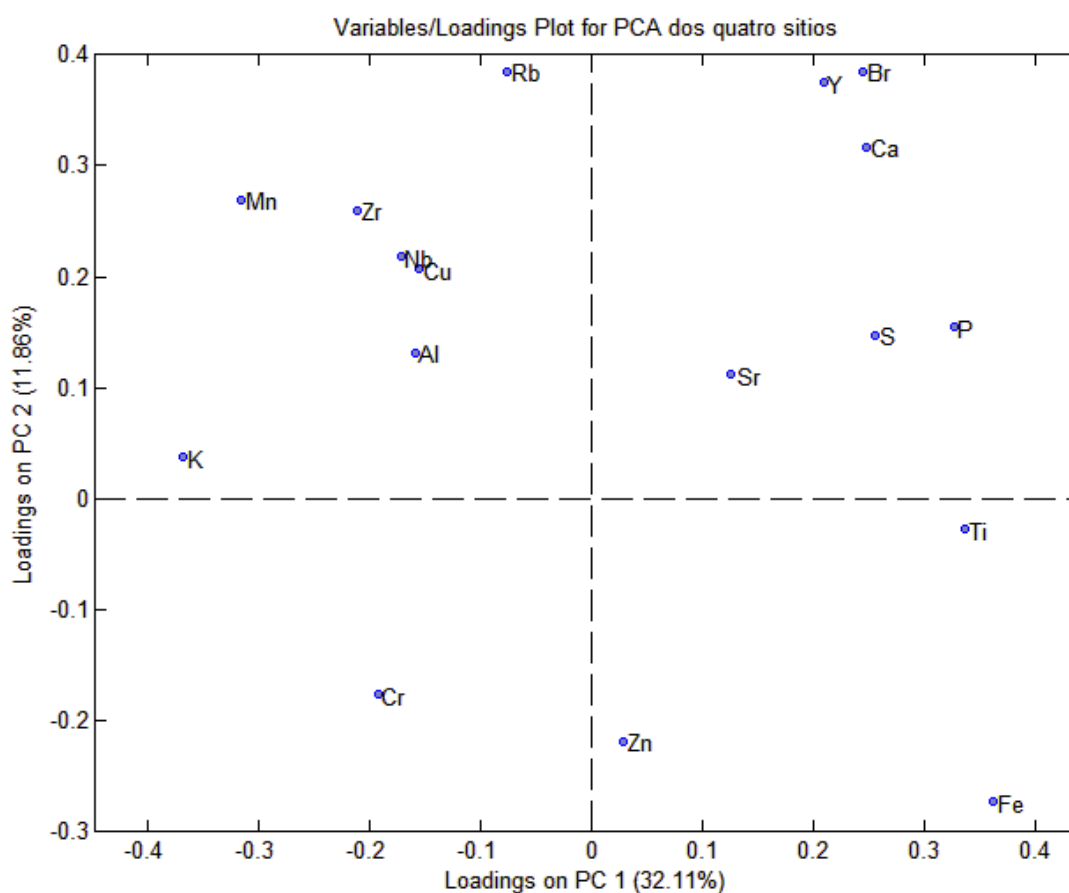


Figura 71 – Loading das variáveis dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Água Limpa (AL), Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).

Analisando o gráfico acima e comparando-o com o PCA da figura 69, nota-se que o agrupamento dos fragmentos de AL é explicado pela alta concentração dos elementos que estão no primeiro quadrante do gráfico de Loading, o agrupamento dos fragmentos de SB e SP são justificados pela alta concentração dos elementos do segundo quadrante, e o agrupamento dos fragmentos de RB é explicado pela alta concentração dos elementos do quarto quadrante e pela baixa concentração dos outros elementos que compõem o primeiro e segundo quadrante.

Para analisar o agrupamento entre os três sítios do Maranhão, as figuras 72 e 73 ilustram o PCA e o dendograma destes fragmentos.

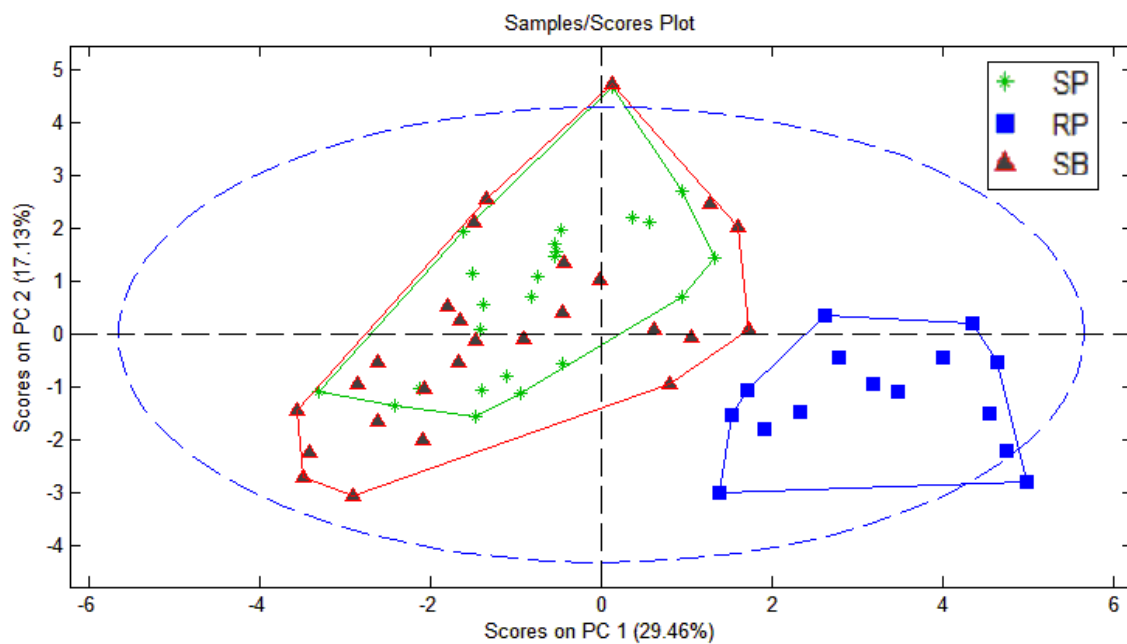


Figura 72 – PCA com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).

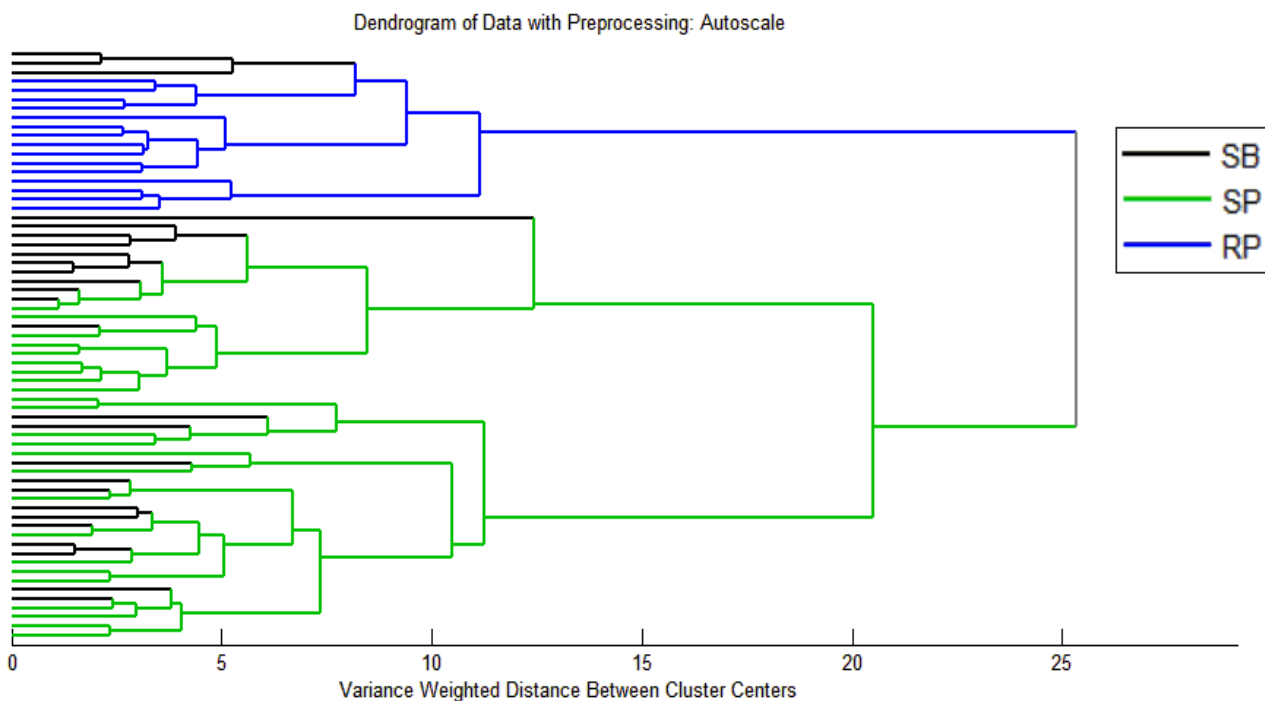


Figura 73 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).

Analisando o dendograma acima, nota-se que houve a formação de dois grupos, o primeiro é composto pelas amostras dos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira e o segundo é composto pelas amostras do Rabo de Porco. Esse resultado também é observado no dendograma, com exceção de três amostras do SB que ficaram agrupadas com os fragmentos do RB.

Esse agrupamento está em concordância com a análise realizada com os quatro sítios arqueológicos, dessa forma, a separação entre esses grupos de amostras indica que cada grupo de fragmentos foi manufaturado com argila diferente, e que os fragmentos de SB e SP são provenientes de uma mesma fonte de argila.

O gráfico de loading das variáveis do PCA está ilustrado na figura 74.

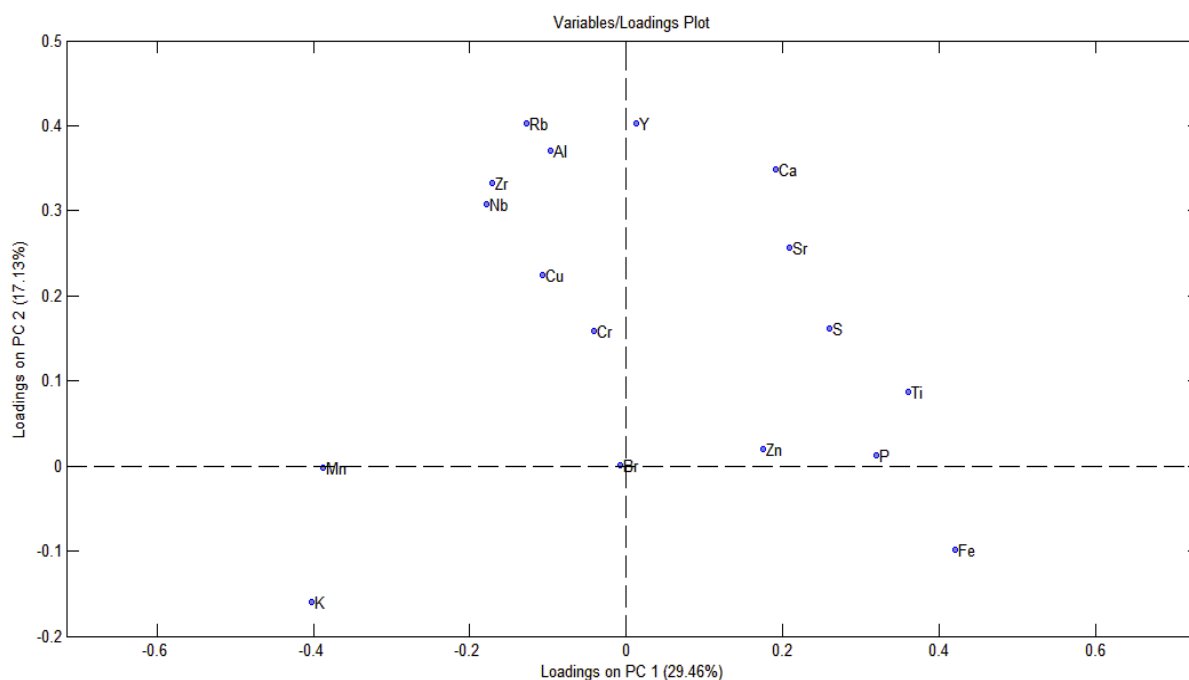


Figura 74 – Loading das variáveis dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Rabo de Porco (RP) e Sambaqui do Bacanga (SB).

Analisando o gráfico acima e comparando-o com o PCA da figura 72, nota-se que o agrupamento dos fragmentos de SB e SP são explicados pela alta concentração dos elementos que estão no segundo e terceiro quadrante do gráfico

de loading, e o agrupamento dos fragmentos de RB é explicado pela alta concentração dos elementos do primeiro e quarto quadrante.

5.4 PIXE

Observou-se os elementos Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn nas diferentes pastas cerâmicas dos fragmentos analisados, indicando que estes elementos estão presentes na composição da argila utilizada na fabricação destas cerâmicas. As figuras 75 a 77 ilustram um espectro representativo para cada sítio arqueológico estudado.

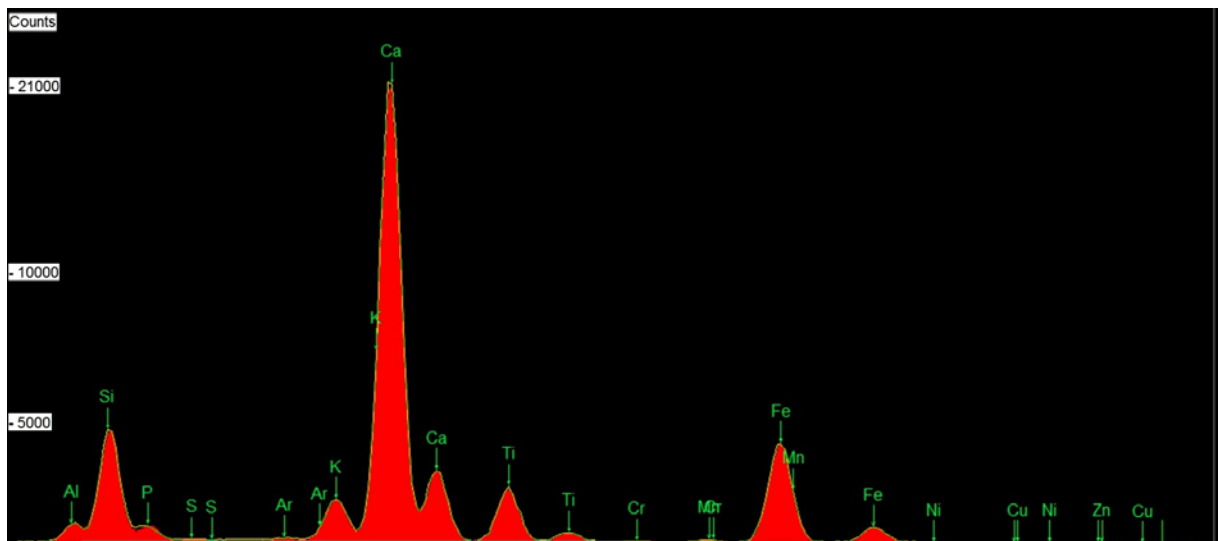


Figura 75 – Espectro de PIXE da amostra AL1-10 da primeira campanha do sítio Água Limpa.

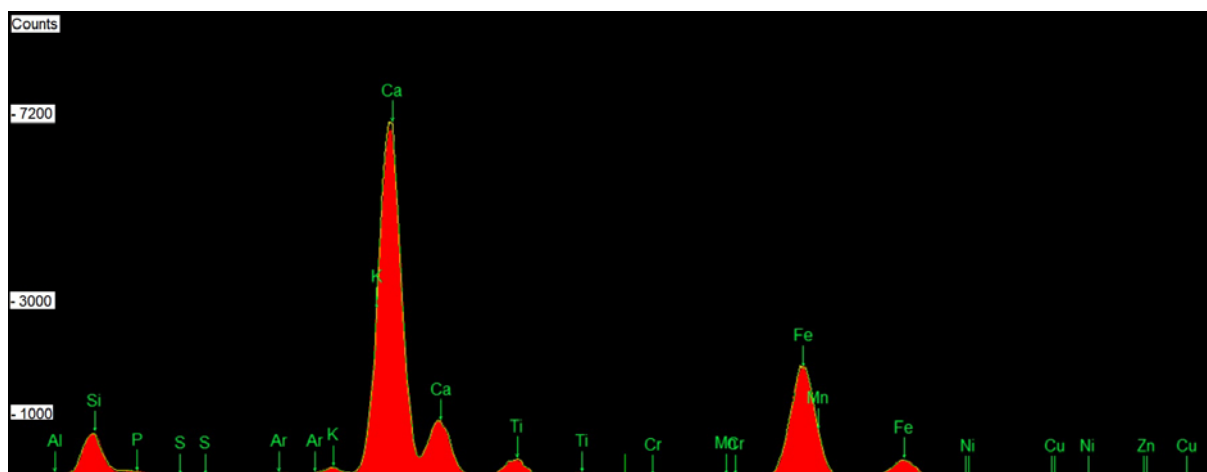


Figura 76 – Espectro de PIXE da amostra SB3 do sítio Sambaqui do Bacanga.

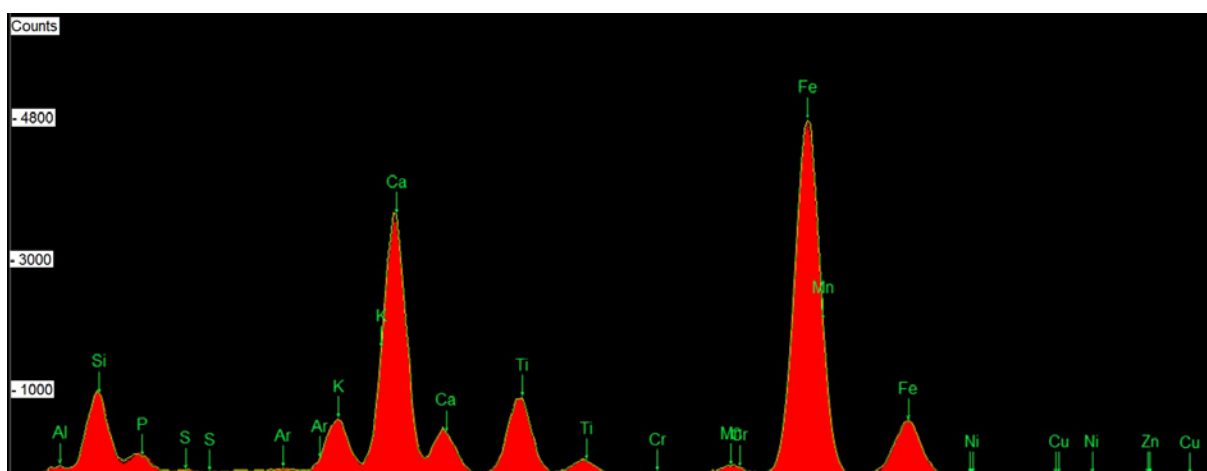


Figura 77 – Espectro de PIXE da amostra SP4 do sítio Sambaqui da Panaquatira.

Para a análise de agrupamento, utilizaram-se as médias das contagens das áreas dos elementos químicos obtidos na pasta cerâmica de todos os fragmentos analisados, pois a pasta caracteriza a fonte de argila utilizada para a fabricação das cerâmicas, ou seja, com a pasta cerâmica é possível agrupar os fragmentos que foram manufaturados com a mesma fonte de argila. Para construir o PCA e o dendograma utilizou-se o software MATLAB 2009a.

O PCA e dendograma dos fragmentos de três sítios arqueológicos (SP, SB e AL) estão ilustrados nas Figuras 78 e 79 a seguir.

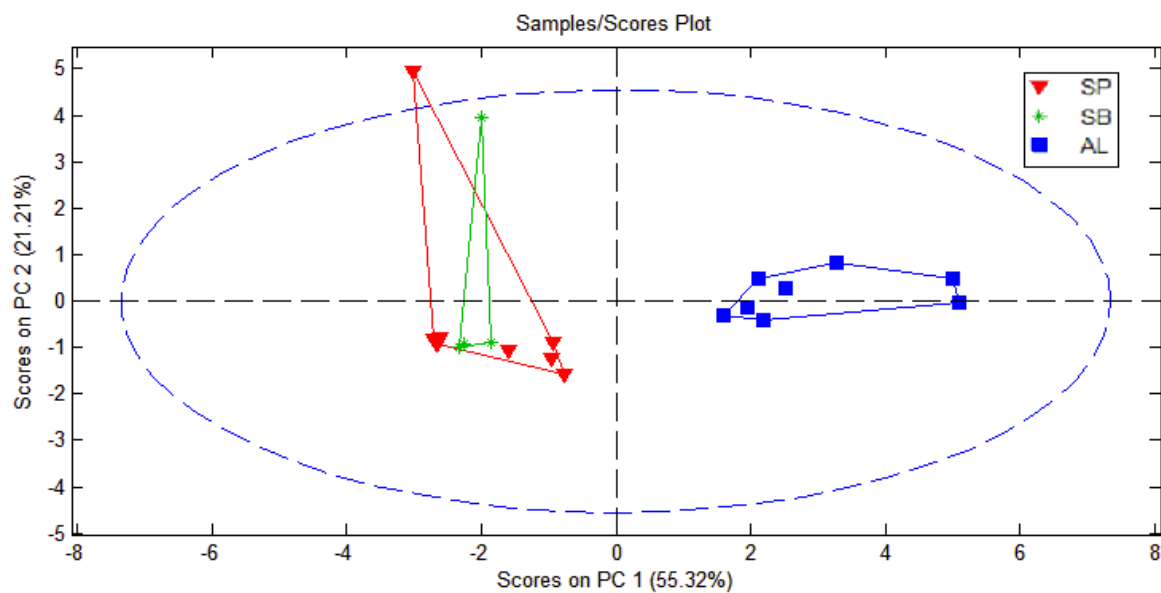


Figura 78 – PCA com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Água Limpa (AL).

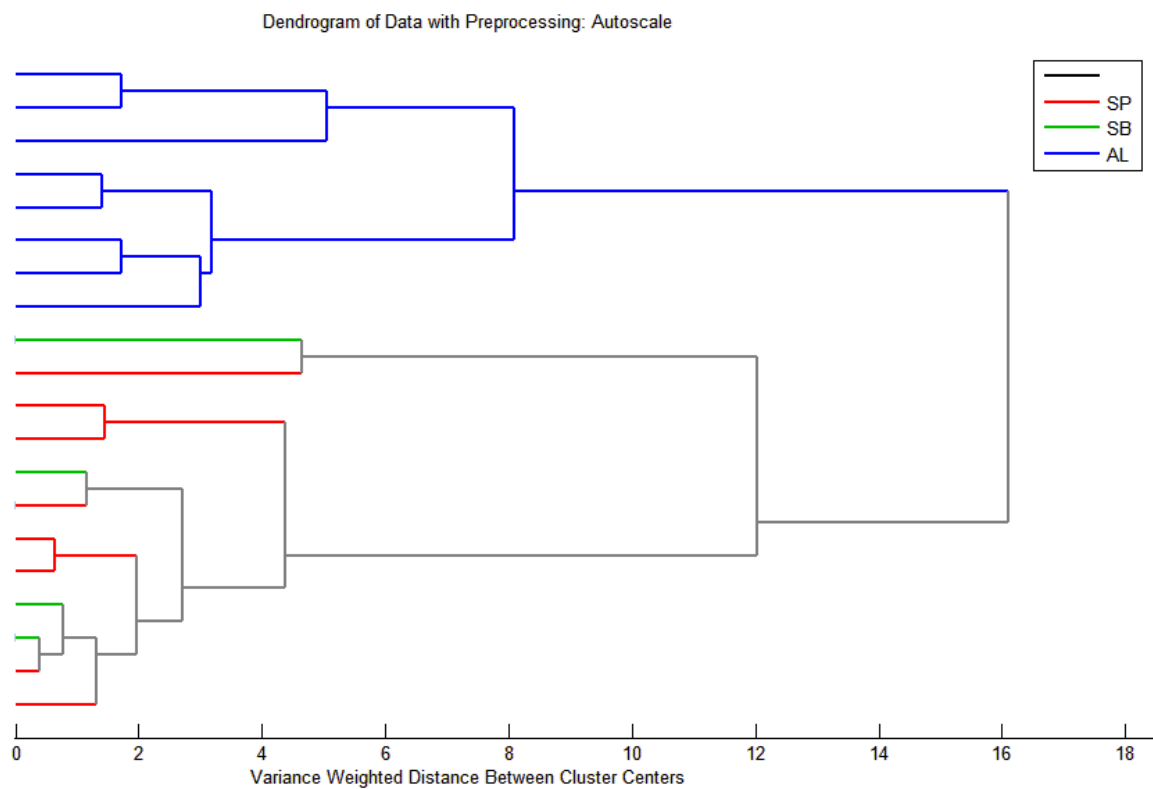


Figura 79 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Água Limpa (AL).

Analisando o PCA acima, nota-se que houve a formação de dois grupos, o primeiro é composto pelas amostras dos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira, e o segundo é composto pelas amostras de Água Limpa. Esse resultado também é observado no dendograma.

Esse agrupamento está em concordância com às análises realizadas por EDXRF, dessa forma, a separação entre esses grupos de amostras indica que cada grupo de fragmentos foi manufacturado com argila diferente, e que os fragmentos de SB e SP são provenientes de uma mesma fonte de argila.

O gráfico de loading das variáveis do PCA está ilustrado na figura 80.

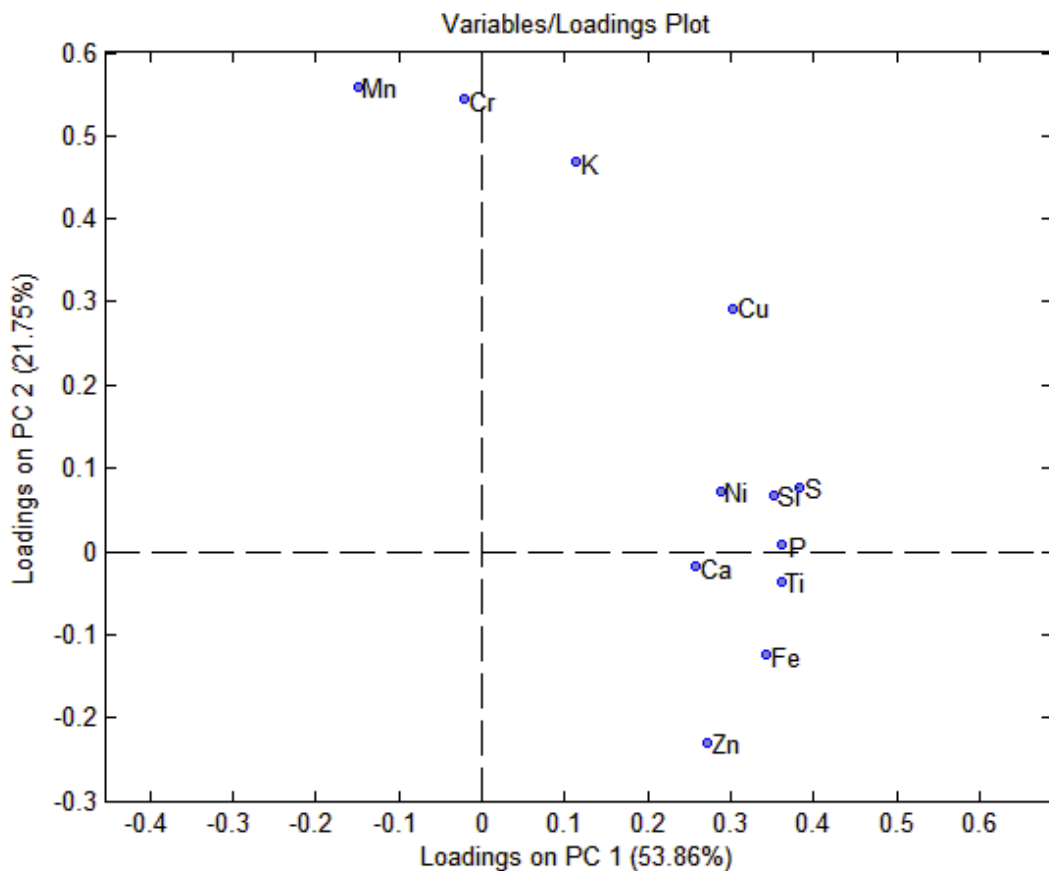


Figura 80 – Loading das variáveis dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos Sambaqui do Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Água Limpa (AL).

Analisando o gráfico acima e comparando-o com o PCA da figura 78, nota-se que o agrupamento dos fragmentos de SB e SP são explicados pela alta concentração dos elementos que estão no segundo e terceiro quadrante do gráfico de loading, e o agrupamento dos fragmentos de AL é explicado pela alta concentração dos elementos do primeiro e quarto quadrante.

5.5 RADIOGRAFIA DIGITAL

Em geral, os softwares de análise de imagens digitais trabalham com tons de cinza que variam de 0 a 255, onde 0 corresponde ao preto e 255 corresponde ao branco. A Figura 81 mostra a comparação entre uma imagem colorida e em tons de cinza.



Figura 81 – Imagem colorida (a) em tons de cinza (b).

A imagem em tons de cinza pode ser processada para a realização da análise ou pode ser analisada diretamente. Existem muitas ferramentas de filtragem que permitem eliminar ruídos que atrapalhem a análise da imagem.

O primeiro passo da análise propriamente dita é a escolha de uma região de interesse, uma área retangular da imagem em tons de cinza. É necessário tomar

cuidado com a escolha da região de interesse, “aproveitando” o máximo possível da amostra sem selecionar regiões que não pertencem à amostra. Após essa escolha é utilizada a ferramenta “recortar” para gerar uma imagem apenas com a área selecionada. Isso é mostrado na Figura 82.



Figura 82 – Seleção de uma região de interesse (esquerda) e imagem recortada (direita).

Na sequência é realizada a etapa mais importante da análise de imagens, que é a segmentação de imagens. O processo de segmentação de imagens consiste em separar cada fase da amostra escolhendo um limiar, um tom de cinza limite entre duas fases.

Para que seja realizada a segmentação é usado um histograma de níveis de cinza, no qual é possível ver a frequência com que cada nível de cinza aparece na imagem. Um exemplo de histograma de níveis de cinza é mostrado na abaixo.

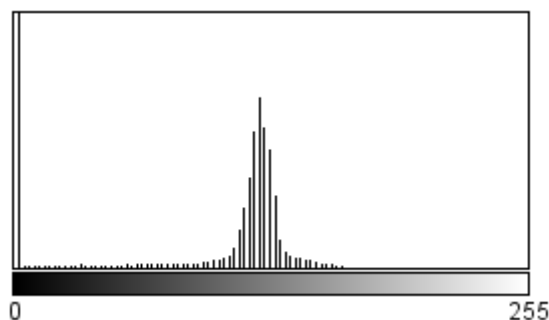


Figura 83 – Histograma de níveis de cinza.

O sistema de segmentação mais utilizado é chamado segmentação binária, no qual a imagem é segmentada em apenas duas fases. Uma dessas fases terá a

cor preta e a outra fase terá a cor branca. Esse tipo de segmentação também é chamado de binarização.

A binarização é normalmente utilizada para separar uma determinada fase que se quer analisar da matriz da amostra. Ela deve ser realizada com muito cuidado e atenção, pois ela vai gerar a imagem binária da qual serão extraídos os parâmetros estruturais.

Para as imagens abaixo, o histograma, à direita, representa a área dentro da região de interesse da radiografia demarcada pelo retângulo amarelo, à esquerda. Para todas as imagens foi feita uma normalização tendo como referência a peça padrão de alumínio com diferentes espessuras, de modo que o tom de cinza da maior atenuação foi ajustado para ficar próximo de 255.

As análises foram feitas com o software ImageJ, que é um software livre que pode ser facilmente encontrado na internet.

Na figura 84 foi feita uma normalização em que o tom de cinza 110 foi ajustado para 255.

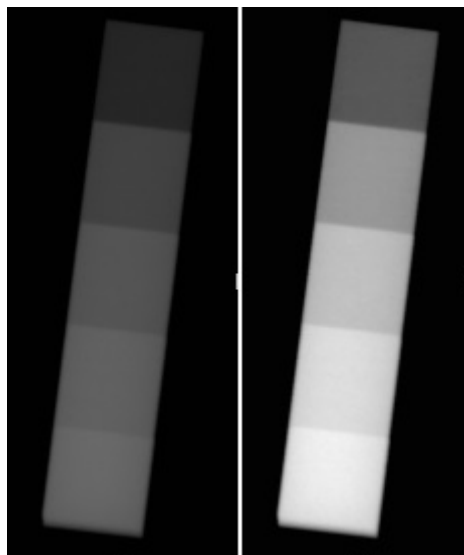


Figura 84 – Exemplo de normalização

Na Figura 85 existe uma pequena calda no lado direito do histograma. Ela representa os pontos de maior densidade visíveis na amostra.

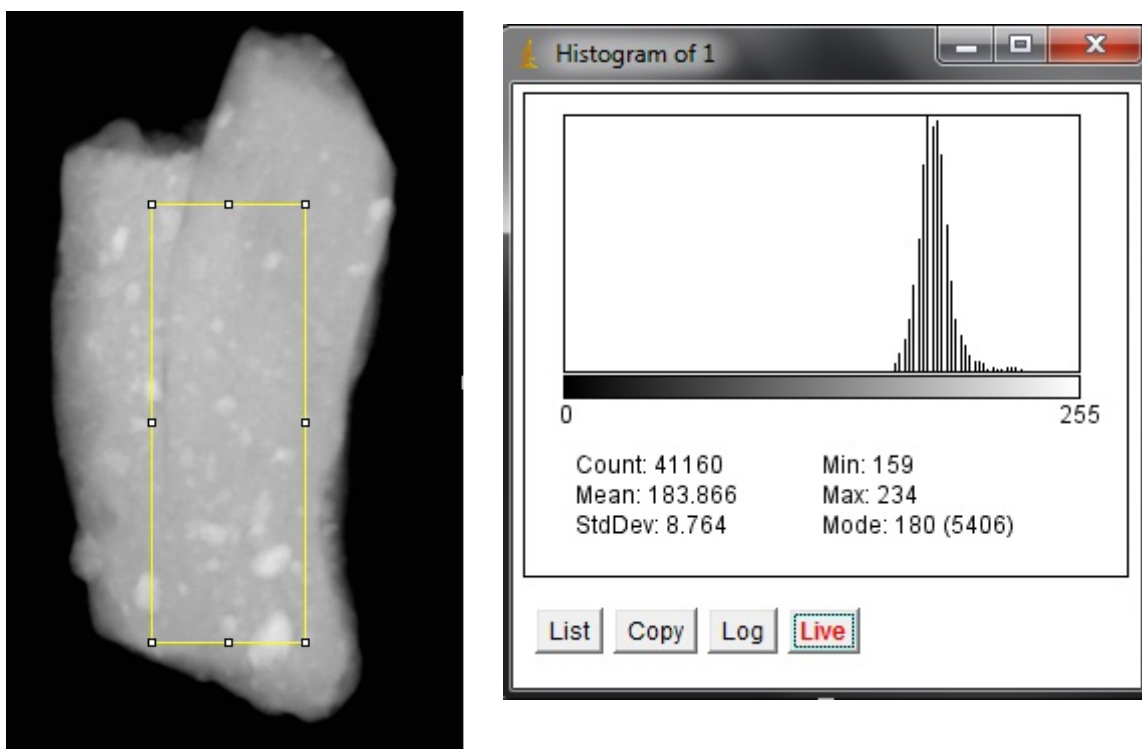


Figura 85 – Amostra com tempero.

Na figura 86 a distribuição é mais ampla, causada por diferenças de densidade ou espessura na amostra ou presença de poros ou fissuras.



Figura 86 – Amostra com fissura.

Na figura 87 a distribuição fica mais fina quando a fissura é removida da região de interesse.

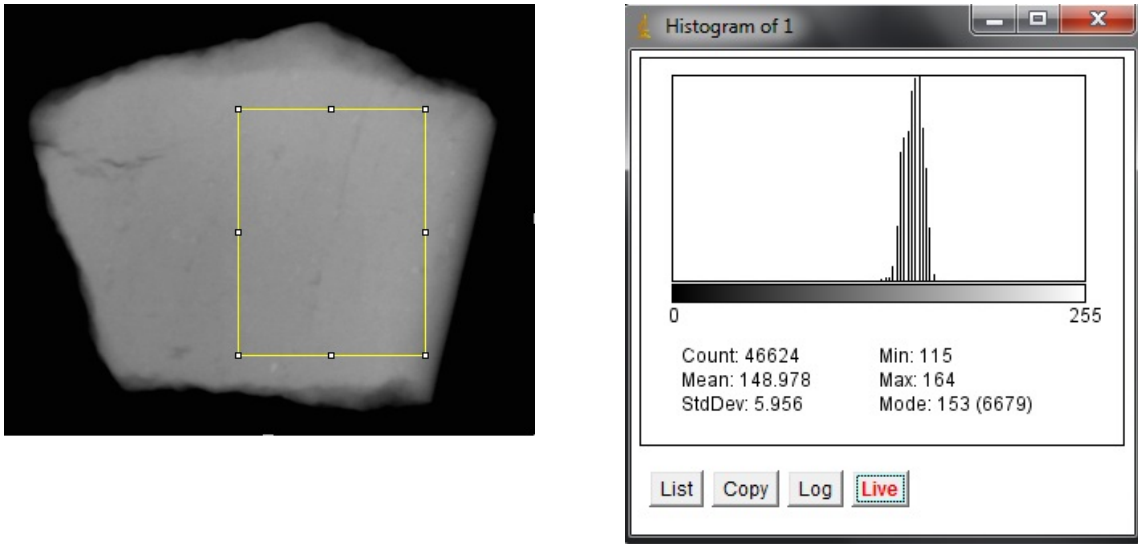


Figura 87 –Região de interesse sem a fissura.

Na figura 88 as estruturas de maior densidade são representadas pela cauda no lado direito do histograma.

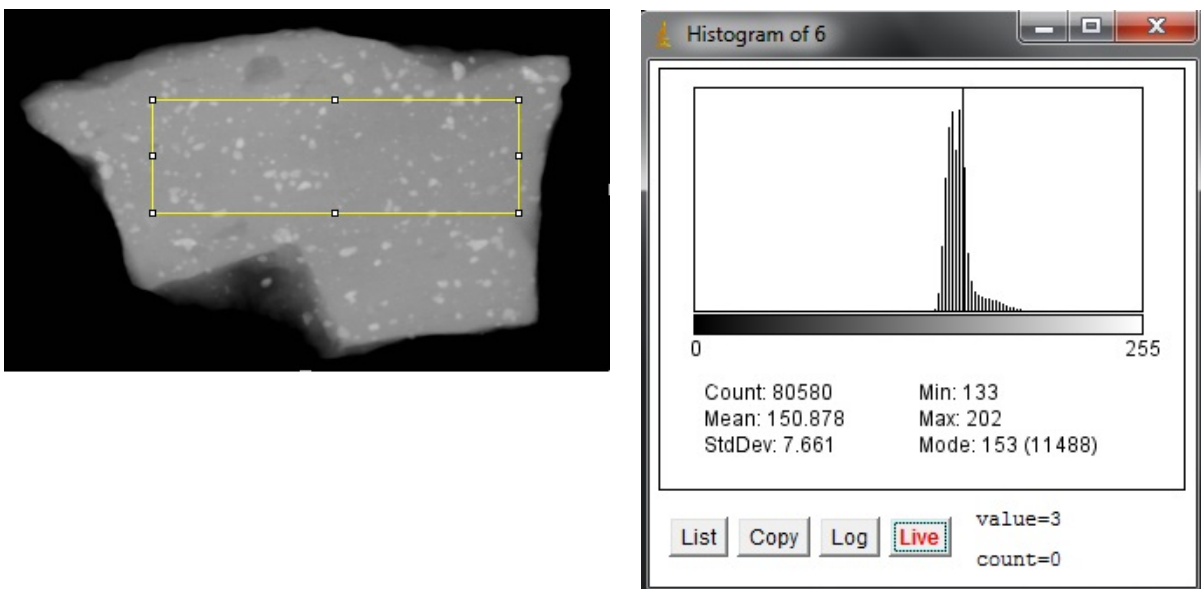


Figura 88 – Amostra com maior percentual de tempo.

Na figura 89 surge uma cauda no lado esquerdo da distribuição quando o poro é adicionado à região de interesse.

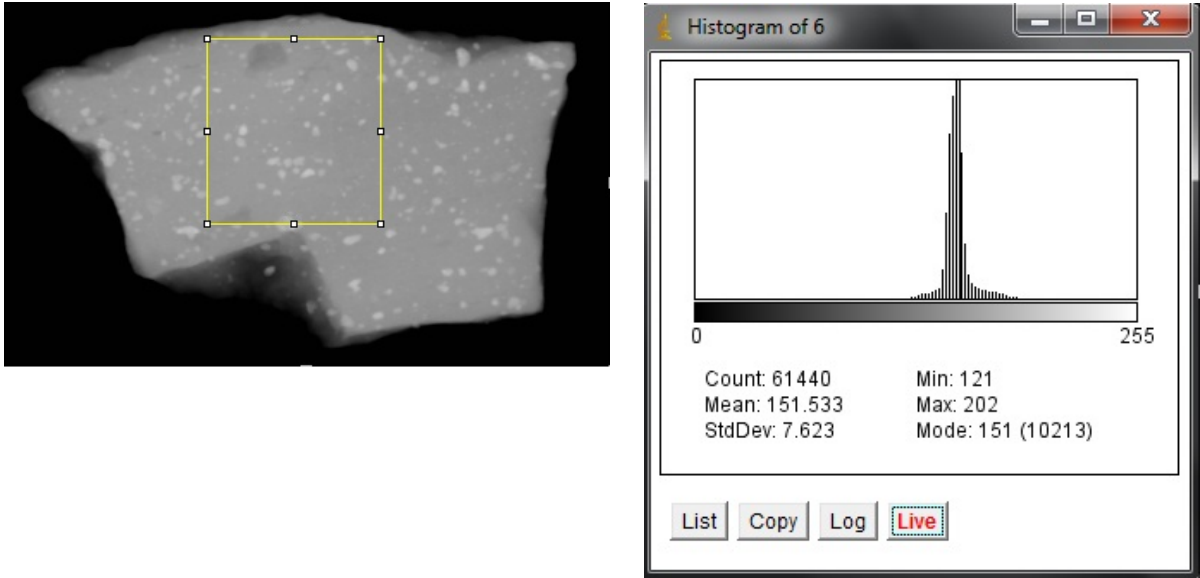


Figura 89 – Poro sendo adicionado à região de interesse.

Na Figura 90 as estruturas de maior densidade são representadas pela cauda no lado direito do histograma. Os dois picos no histograma mostram uma diferença de densidade e/ou espessura quase imperceptível na imagem.

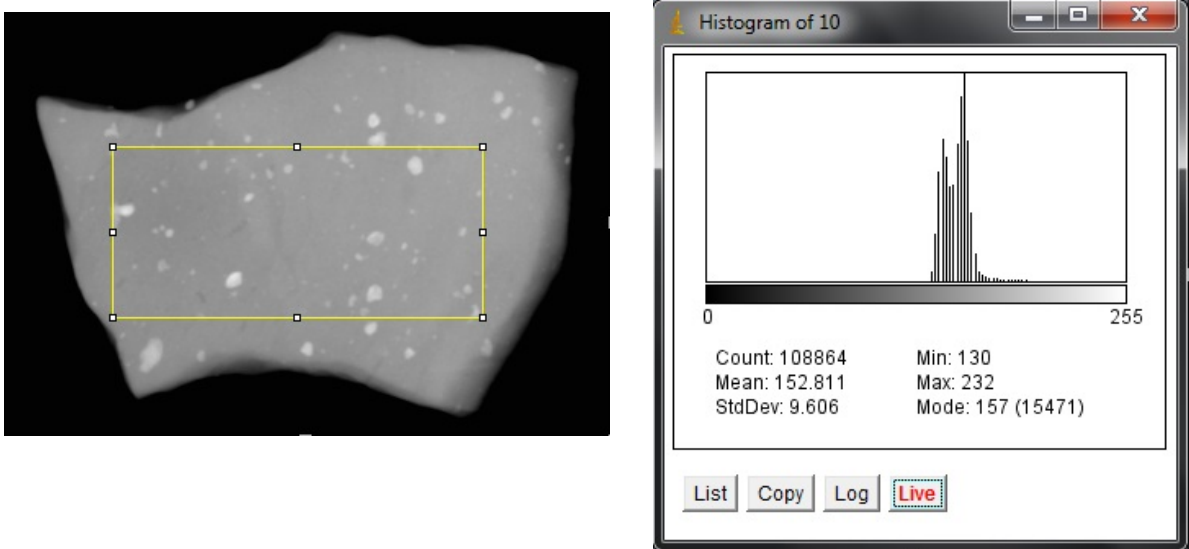


Figura 90 – Amostra com diferenças de densidade e/ou espessura.

Na figura 91 a mudança na região de interesse mostra um histograma mais estreito, o que indica que a nova região escolhida é mais homogênea com relação à espessura/densidade. A cauda do lado direito permanece.

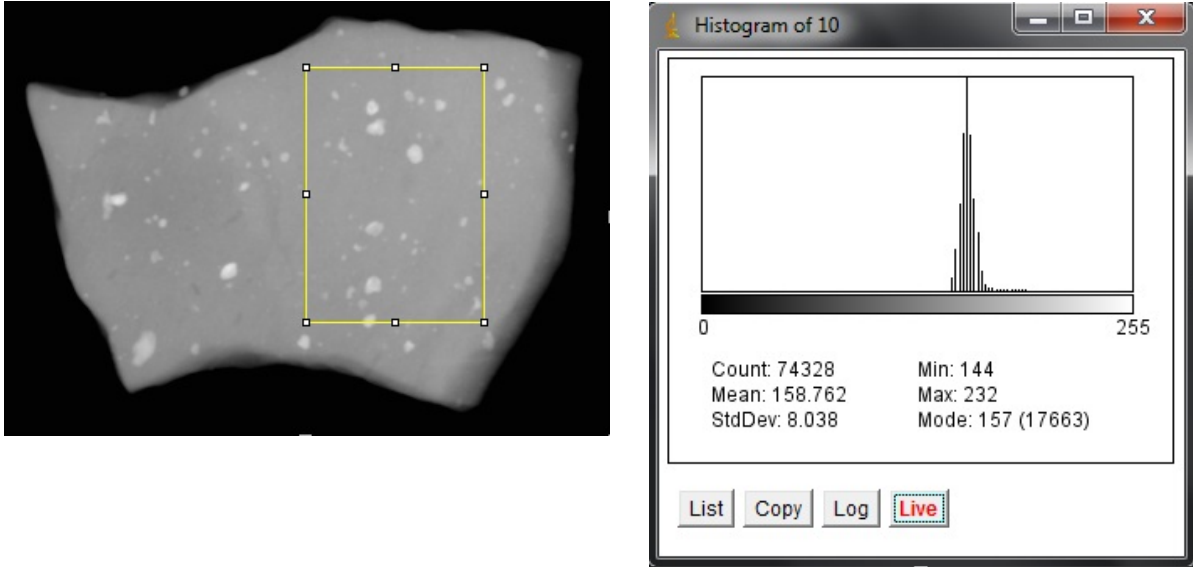


Figura 91 – Região de interesse mais homogênea em relação à figura 90.

Na Figura 92, apesar de ser quase imperceptível na imagem, o histograma mostra que há diferenças de espessura/densidade na amostra, de forma similar à figura 87.



Figura 92 – Região de interesse com diferenças de densidade e/ou espessura.

A mudança da região de interesse mostra um histograma mais estreito, o que representa maior homogeneidade nessa parte da amostra. Isso é mostrado na figura 93.

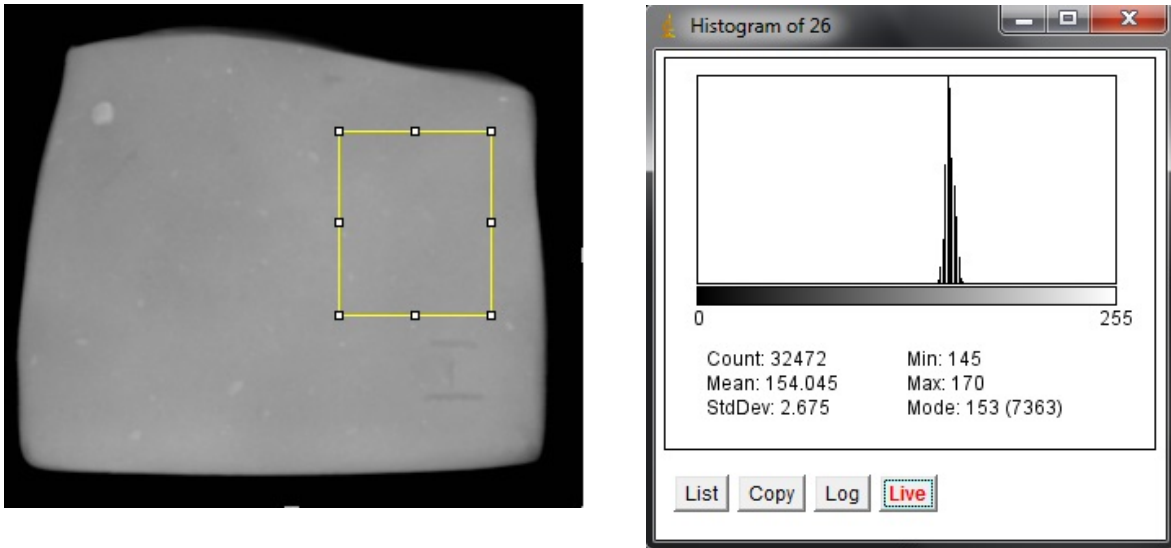


Figura 93 – Região de interesse mais homogênea.

Na figura 94 o histograma mostra uma cauda à direita que representa as estruturas mais densas da região de interesse. O pico é alargado, mostrando pequenas diferenças de espessura/densidade.



Figura 94 – Região de interesse com estruturas mais densas e pequenas diferenças de espessura e/ou densidade.

Na figura 95 o aumento da região de interesse deixa clara a diferença de espessura/densidade. A cauda do lado direito permanece como no histograma anterior.

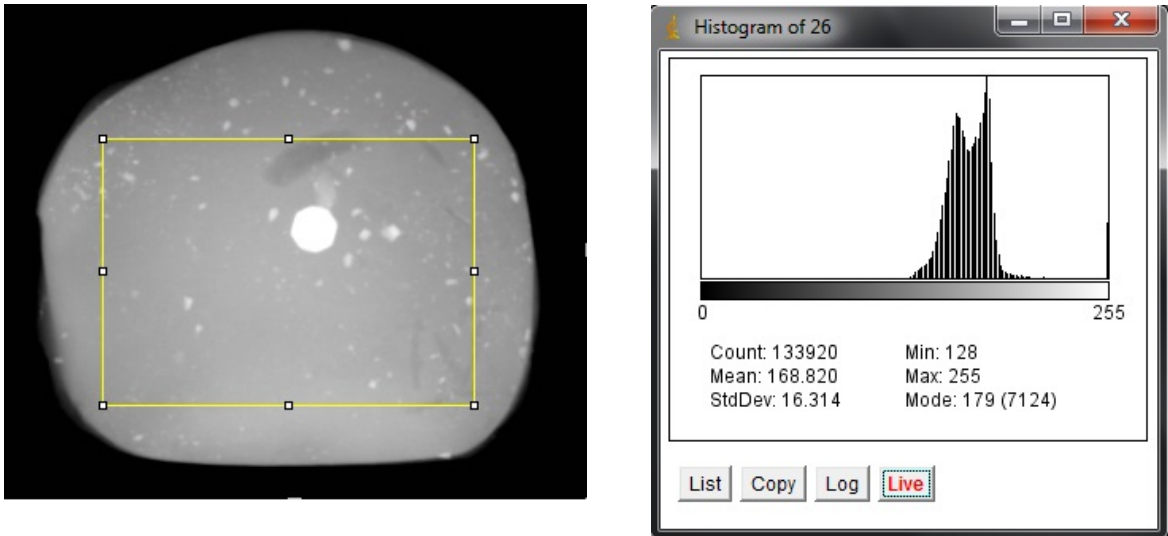


Figura 95 – Região de interesse maior, mostrando a heterogeneidade da amostra.

Na figura 96 o histograma mostra que a região de interesse é mais homogênea. A cauda do lado direito não aparece.

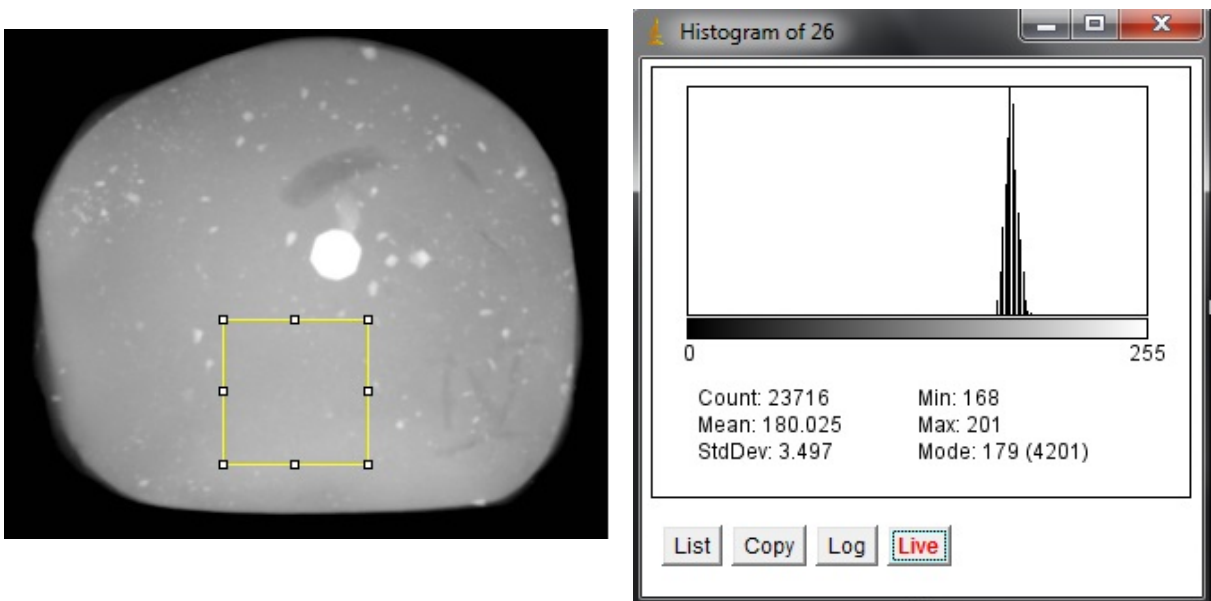


Figura 96 – Região de interesse mais homogênea

Na figura 97 o histograma retrata bem as duas regiões da amostra. Uma bastante poroso e outra mais densa/espessa.

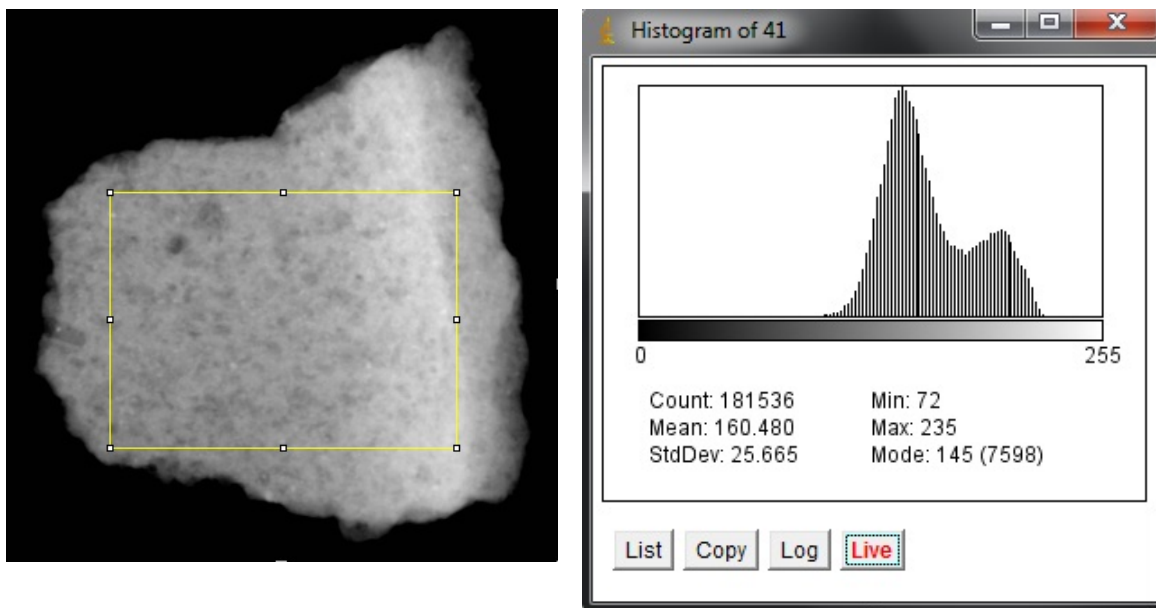


Figura 97 – Amostra com duas regiões bem heterogêneas.

Na figura 98, o histograma para a região mais porosa é bem alargado.

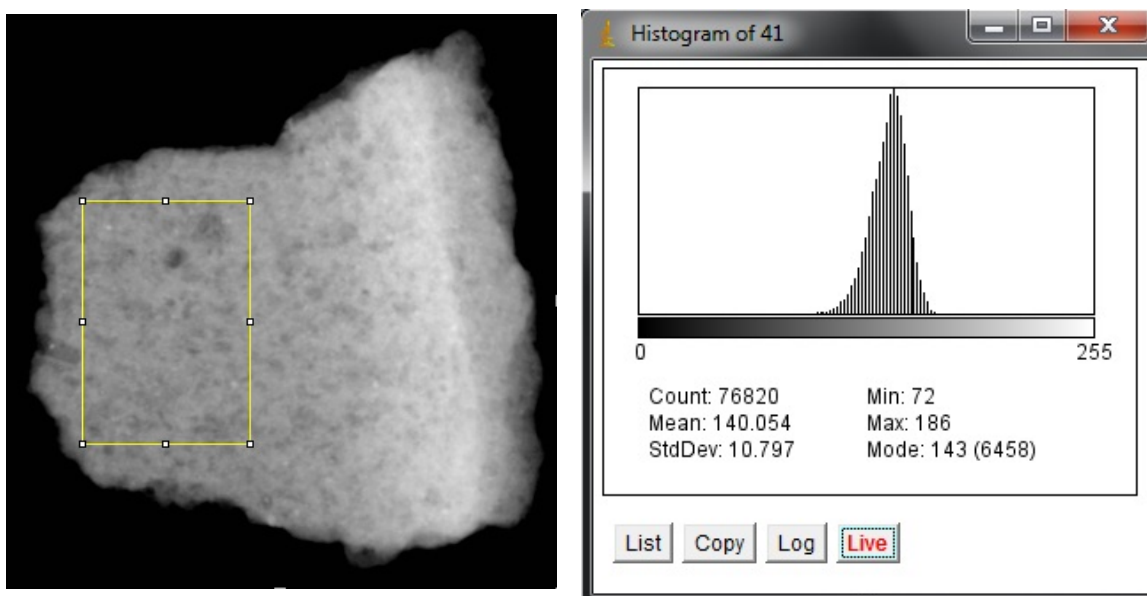


Figura 98 – Região de interesse mais porosa.

Na figura 99 o pico para a região mais densa/espessa também é alargado.

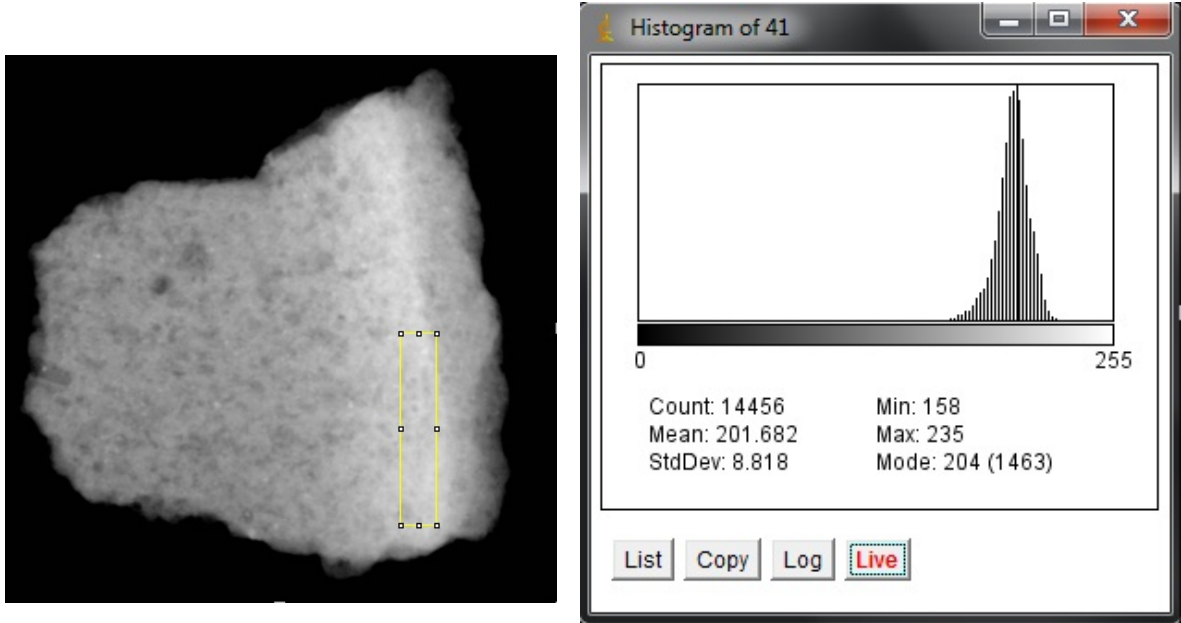


Figura 99 - Região de interesse da região mais densa.

Na figura 100 a matriz da amostra aparenta ser mais porosa que as demais. A presença de mais estruturas de maior densidade faz com que a cauda à direita tenha amplitude maior.

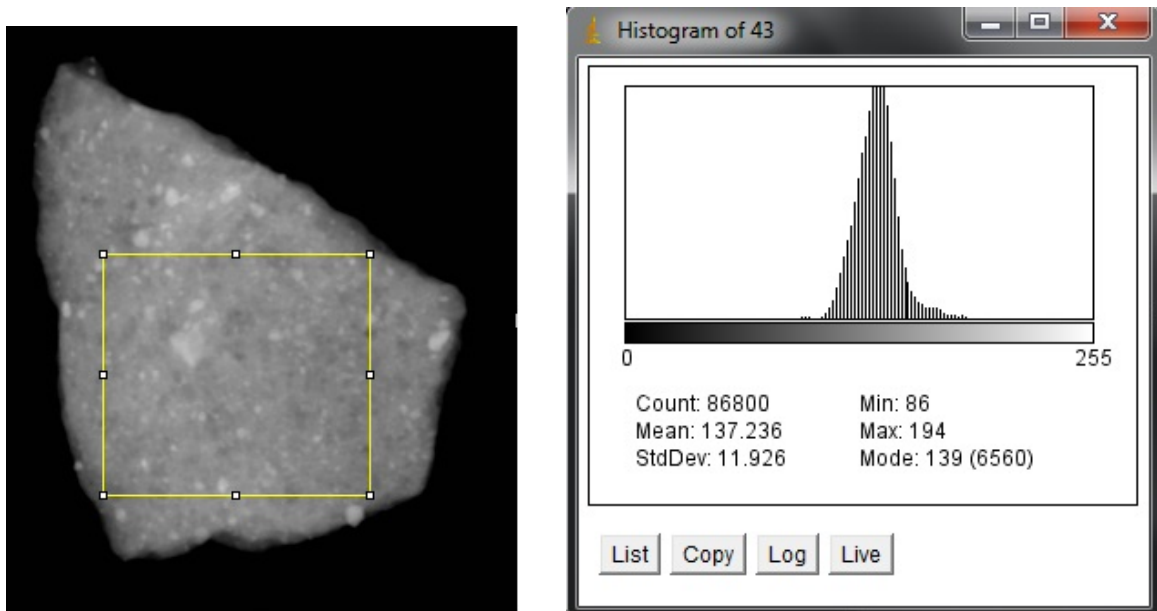


Figura 100 – Amostra porosa, com a presença de tempero.

Na Figura 101 a cauda à esquerda representa uma mistura dos poros com regiões de menor densidade.

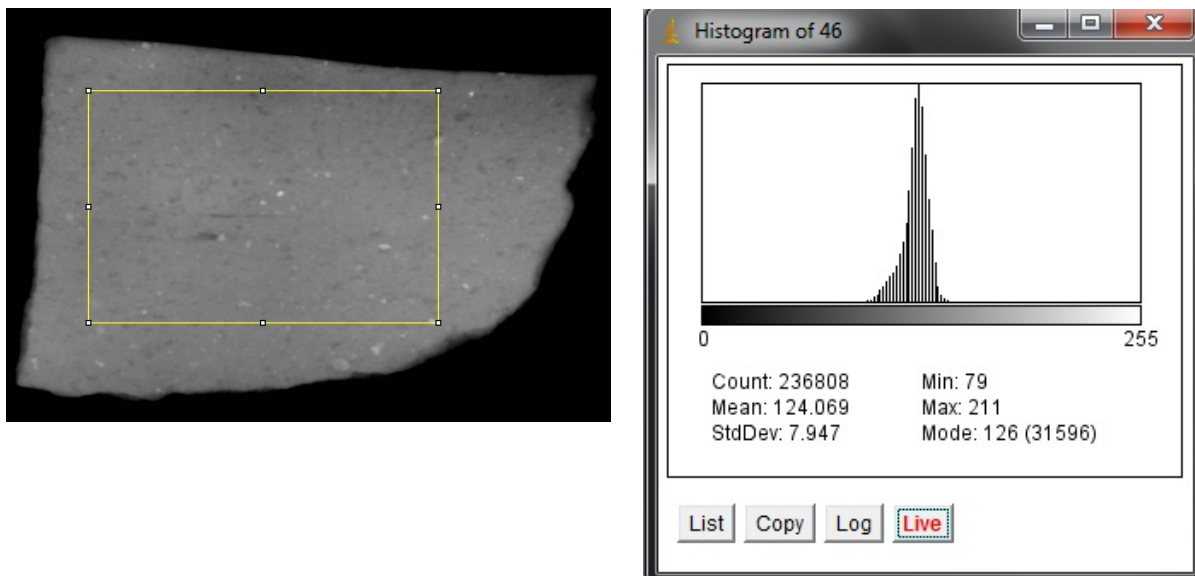


Figura 101 – Região de interesse mais porosa.

Na figura 102 o histograma mostra que a nova região de interesse é mais homogênea.

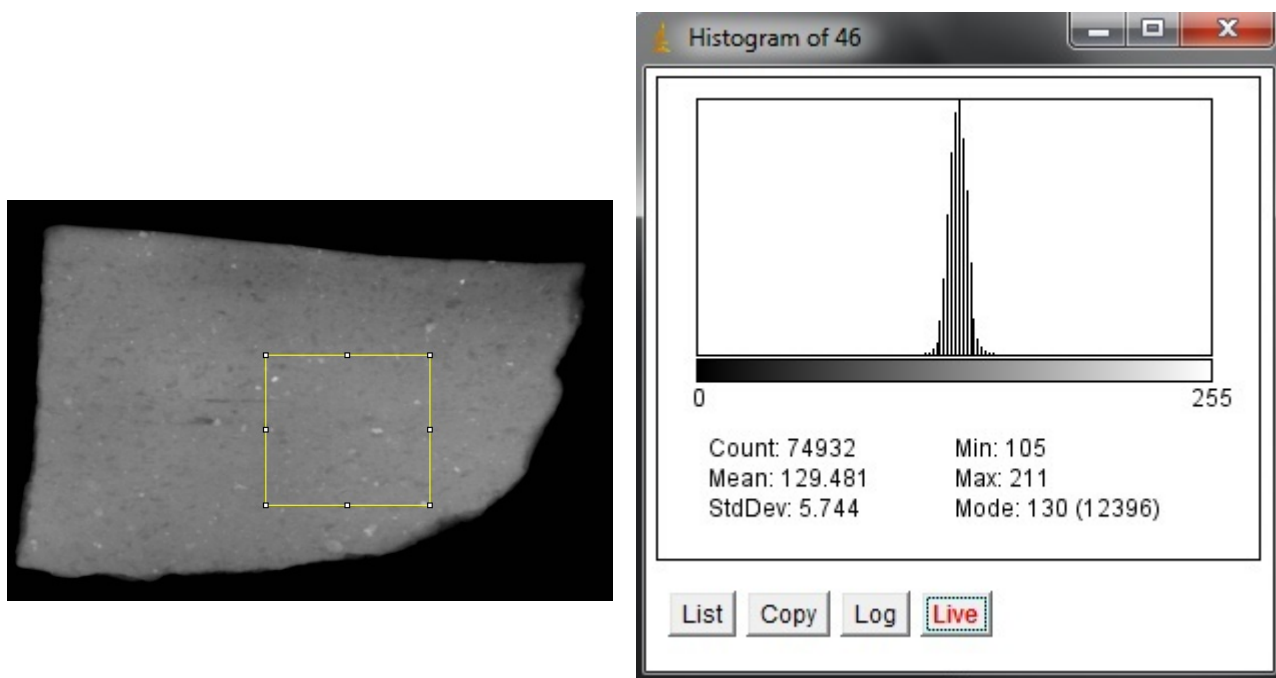


Figura 102 – Região de interesse mais homogênea.

Na figura 103 o histograma é bastante alargado, mostrando a heterogeneidade da amostra.

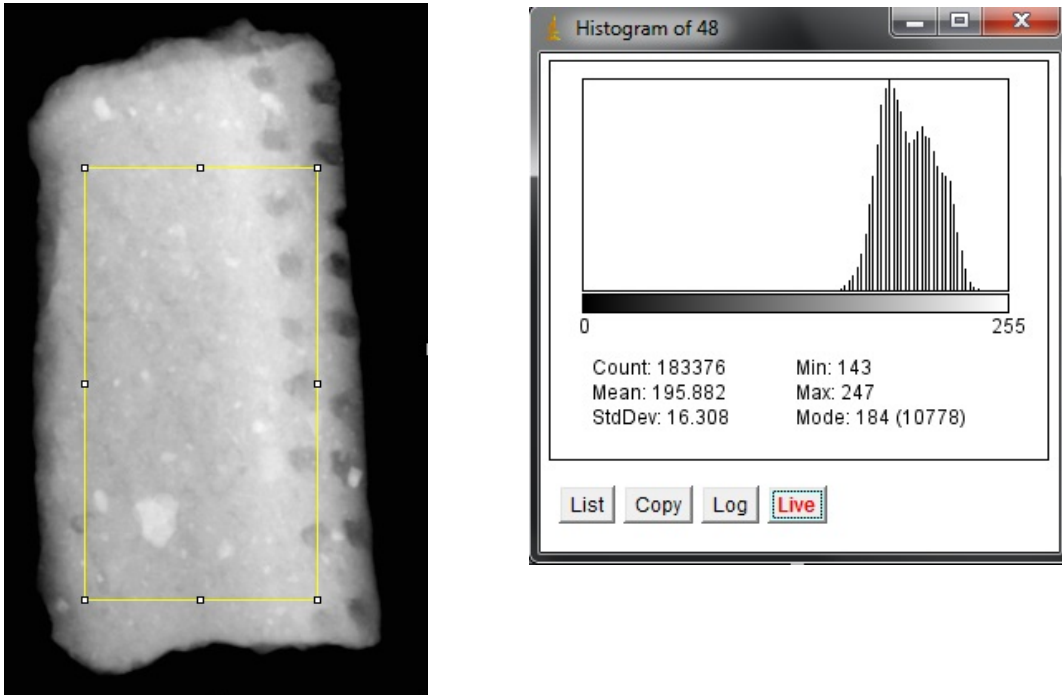


Figura 103 – Amostra bastante heterogênea.

A figura 104 mostra uma predominância da região da fase de menor espessura, com um leve ombro representando a região mais espessa na parte superior direita de região de interesse uma leve cauda representando o tempero.

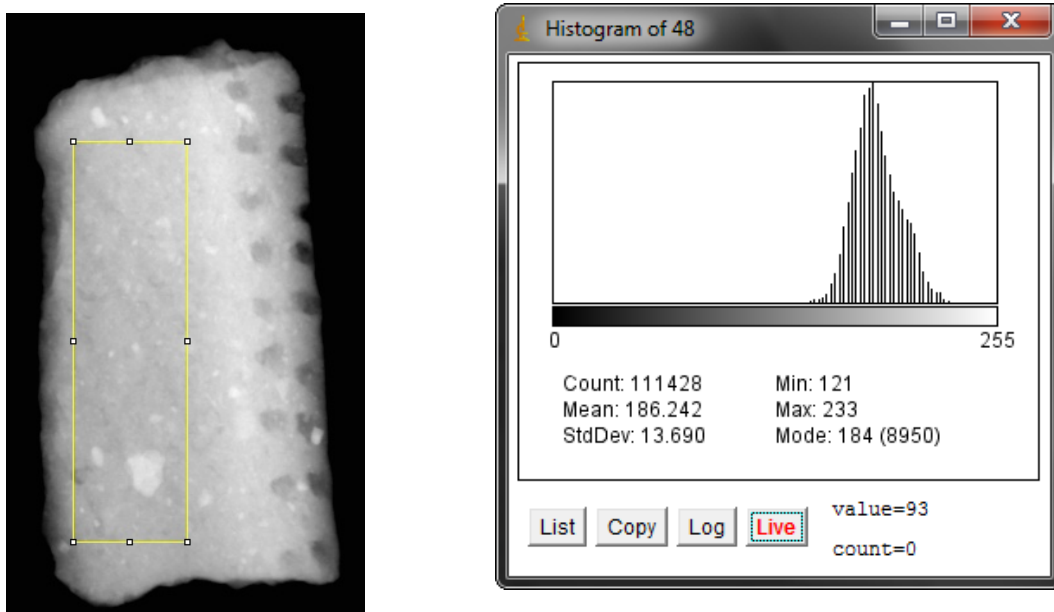


Figura 104 – Região de interesse com predominância da região menos densa/espessa.

Na figura 105 a região de interesse contém a região mais densa da amostra, bem como orifícios que fazem com que apareça um “ombro” no lado esquerdo do histograma.

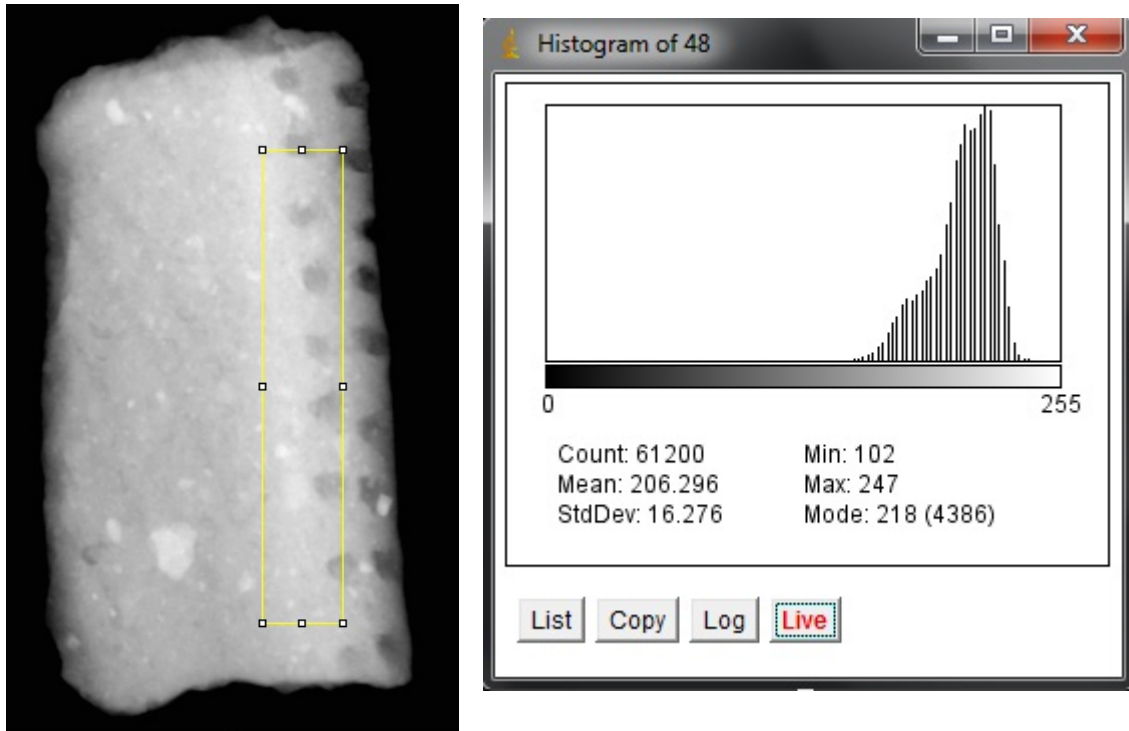


Figura 105 – Região de interesse englobando a região mais densa e alguns orifícios presentes na amostra.

Na figura 106 é mostrada uma a região de interesse bastante pequena, comportando uma região mais homogênea da amostra. Isso faz com que o histograma seja mais estreito.



Figura 106 – Região de interesse pequena, comportando uma região homogênea.

A partir das radiografias digitais também calculou-se o percentual de tempero de algumas amostras. Uma vez que os temperos são os objetos mais densos nas amostras, eles têm tons cinza maiores que a matriz. Isso permite que seja realizada uma segmentação binária na imagem. Nessa operação os tons de cinza maiores que o limiar escolhido, referentes ao tempero, são transformados em pixels brancos e os que estão abaixo são transformados em pixels pretos. A razão entre os pixels brancos e o total de pixels na imagem binária fornece o percentual de tempero na amostra.

A figura 107 mostra o exemplo de uma imagem em tons de cinza e após a binarização.

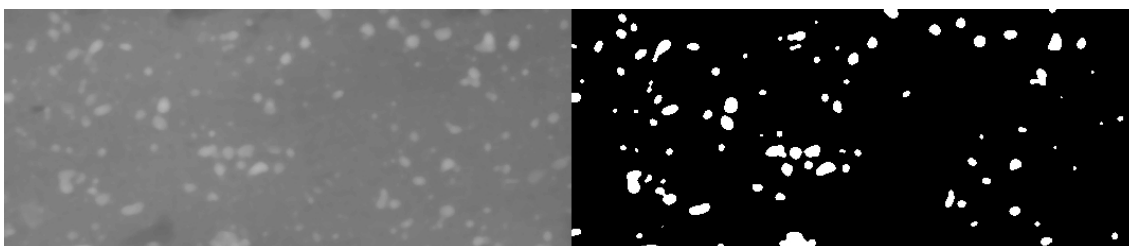


Figura 107 – Imagem em tons de cinza (esquerda) e após a segmentação binária (direita).

Em algumas amostras não se calculou o percentual de tempero. Isso ocorreu devido ao fato que as amostras são muito irregulares, com diferenças de espessura, o que faz com que tons cinza referentes aos temperos tenham valores muito próximos à matriz em áreas diferentes da amostra. Um exemplo é dado na figura 108.

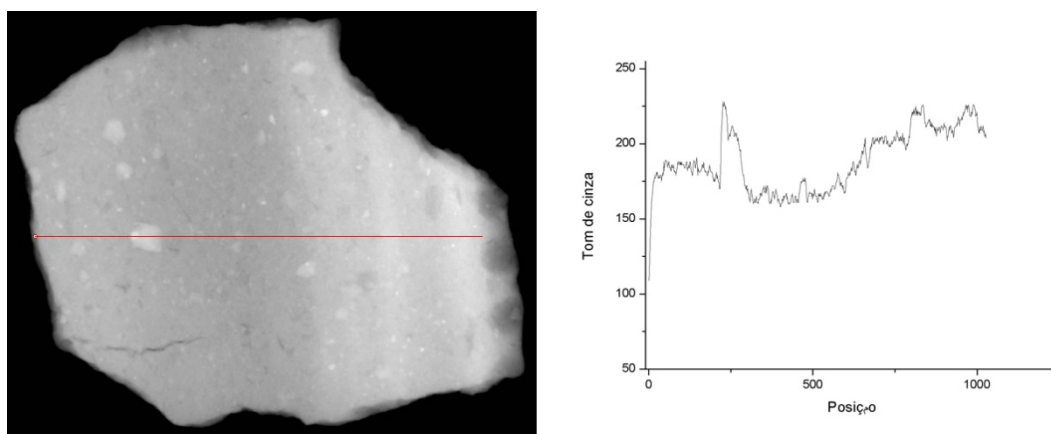


Figura 108 – Radiografia digital de uma amostra de cerâmica (esquerda) e perfil de tons de cinza (direita).

A tabela 15 dá os valores de percentual de tempero para as amostras em que esta análise foi possível. As letras indicam as amostras na figura 109.

Tabela 15. Percentual de tempero nas amostras analisadas.

Amostra	Percentual de tempero (%)
A (água limpa)	7,26
B (água limpa)	3,42
C (água limpa)	7,94
D (água limpa)	4,70
E (água limpa)	2,60
F (Bacanga)	4,23
G (Panaquatira)	2,39
H (Panaquatira)	0,64
I (Rabo de Porco)	0,34
J (Panaquatira)	0,56
K (Panaquatira)	0,24

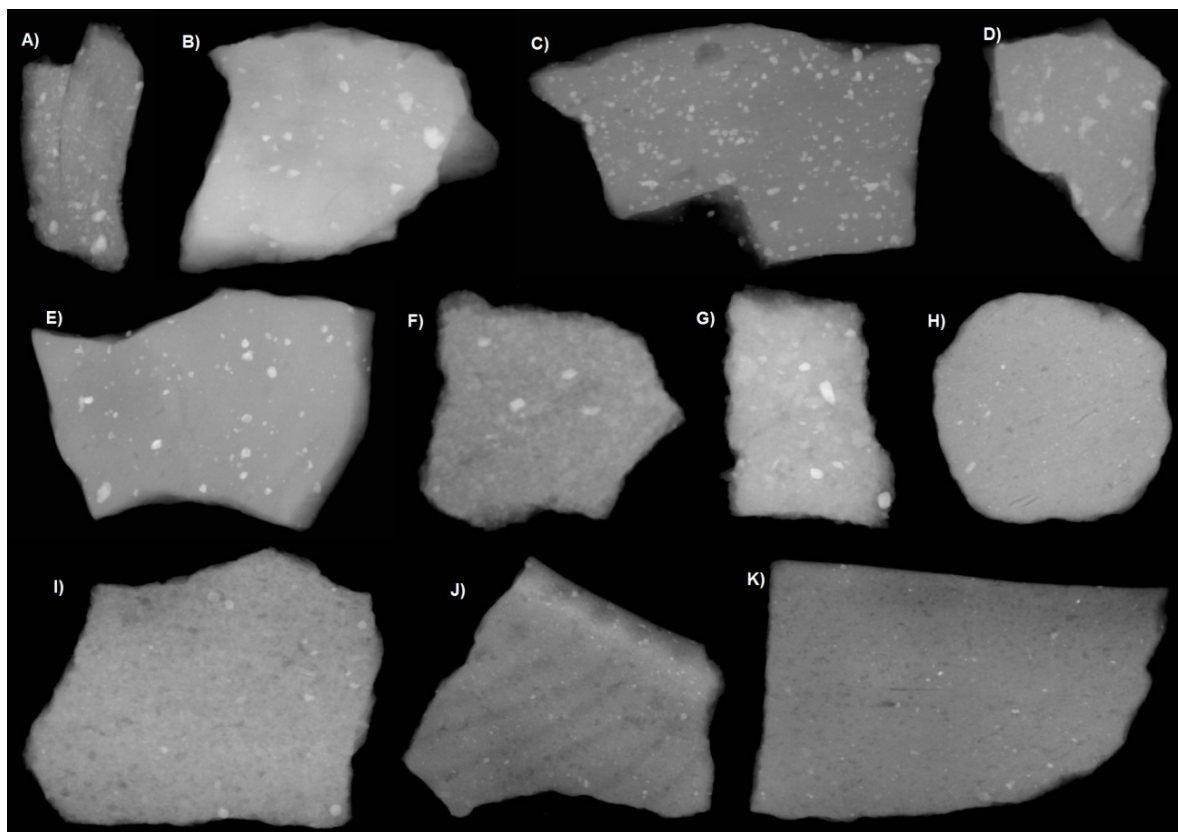


Figura 109 – Amostras que tiveram o percentual de tempero analisado.

Os valores médios do percentual de tempero dos fragmentos dos sítios Água Limpa (AL), Sambaqui da Panaquatira (SP), Sambaqui do Bacanga (SB) e Rabo de Porco (RP) são 5,18 %, 0,96 %, 4,23% e 0,34 %, respectivamente. Nota-se que as amostras de AL possuem mais tempero do que os demais fragmentos, seguido dos fragmentos do SB e com menor percentual o SP. Esses resultados mostram que os fragmentos de AL são mais acabados e resistentes, e as amostras de RP são mais rudimentares e menos resistentes.

6 CONCLUSÕES

Através da análise por espectroscopia Raman foram detectadas diversas fases minerais presentes nas amostras analisadas, apesar das bandas não identificadas. Nos 13 fragmentos analisados por espectroscopia Raman foram detectados hematita, quartzo, wollastonita e albita. Os resultados deram indícios de que podem estar presentes a magnetita, a fase rutilo do dióxido de titânio, a ilmenita e a apatita.

A hematita indica que a atmosfera de queima foi oxidante. O quartzo é um mineral comumente presente em cerâmicas antigas cujas matérias primas são ricas em sílica. A wollastonita aponta que a temperatura de queima atingiu 950 °C, e a presença da albita indica temperaturas de queima abaixo de 950 °C. Isso permitiu definir um intervalo para a temperatura de queima máxima (900-1000 °C). As fases do dióxido de titânio foram de difícil identificação, mas a presença de rutilo é reforçada pela alta temperatura de queima. A ilmenita indica matérias primas ricas em Fe e Ti. A presença da apatita é sugerida e aponta que os fragmentos podem fazer parte de uma peça cerâmica utilizada como utensílio culinário.

Através das análises por espectroscopia Mössbauer e DRX, determinou-se a temperatura e atmosfera de queima dos fragmentos cerâmicos. A presença do Fe^{3+} , associado com hematita, e do Fe^{2+} , sugerem que diferentes atmosferas prevaleceu durante a queima das amostras estudadas. Comparando os valores de QS do Fe^{3+} dos fragmentos cerâmicos com a curva de calibração, o intervalo de queima dos fragmentos foi de 800 - 900 °C. Esse limiar de temperatura de queima mostrou coerência com os dados obtidos por DRX observando a presença ou ausência da mica.

Através das análises por Radiografia Digital, classificou-se os fragmentos em: sem tempero, com tempero, porosos e heterogêneos com tempero. E possibilitou a quantificação dos temperos dos mesmos, indicando diferenças nas técnicas de manufatura dos fragmentos dos diferentes sítios.

Pelas análises por EDXRF e Estatística Multivariada, agrupou-se os fragmentos dos quatro sítios arqueológicos em três, o primeiro é composto pelas amostras dos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira, o segundo é composto pelas amostras de Água Limpa, e o terceiro é composto pelas amostras do Rabo de Porco.

Pelas análises por PIXE e Estatística Multivariada, nota-se que houve a formação de dois grupos, o primeiro é composto pelas amostras dos Sambaquis do Bacanga e Panaquatira, e o segundo é composto pelas amostras de Água Limpa.

Os agrupamentos obtidos pelas técnicas de EDXRF e PIXE estão em concordância, indicando que cada grupo de fragmentos foi manufaturado com argila diferente, e que os fragmentos de SB e SP são provenientes de fontes de argilas semelhantes.

É importante ressaltar que será feita uma análise de proveniência para os fragmentos cerâmicos do Maranhão estudados neste trabalho. Para isso já foram selecionadas e coletadas possíveis fontes de argilas localizadas próximas aos sítios. Estas argilas serão queimadas de acordo com as mesmas condições de atmosfera e temperatura determinadas no trabalho, em seguida medidas por EDXRF e finalizando com a análise multivariada.

REFERÊNCIAS

AGHA-ALIGOL, D. et al. Provenance study of ancient Iranian luster pottery using PIXE multivariate statistical analysis. **Journal of Cultural Heritage**, v. 10, p. 487-492, 2009.

ALVES, M. A. **Assentamentos e cultura material indígena anteriores ao Contato no Sertão da Farinha Podre, MG, e Monte Alto, SP**. 2010. Livre-docência em Arqueologia, Universidade de São Paulo, Brasil.

APPOLONI, C. R. Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria. **Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear** – Universidade Estadual de Londrina PR, Etapa 1, Item1, 2006.

APPOLONI, C. R. et al. EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 61, p. 711–712, 2001.

APPOLONI, C. R. et al. Estudo de cerâmicas arqueológicas do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. **Rev. Do Museu de Arqueologia de Etnologia**, São Paulo, suplemento 2, p. 135-149, 1997.

BANDEIRA, A. M. O Sambaqui do Bacanga na Ilha de São Luís-Maranhão: Inserção na paisagem e levantamento extensivo. **Rev. do Museu de Arqueologia de Xingó**, No. 8, p. 123-138, 2006.

BANDEIRA, A. M. A produção do conhecimento em arqueologia: hipóteses sobre o povoamento pré-colonial na Ilha de São Luís a partir das campanhas arqueológicas de Mário Ferreira Simões. **Rev. Outros Tempos**, Vol. 3, p.18-36, 2006.

BANDEIRA, A. M. et al. A arqueofauna de vertebrados do Sambaqui do Bacanga - São Luís - Maranhão: áreas de captação de recursos de identificação preliminar dos TAXA. **Rev. do Museu de Arqueologia de Xingó**, No. 10, p. 143-168, 2007.

BANDEIRA, A. M. **OCUPAÇÕES HUMANAS PRÉ-HISTÓRICAS NO LITORAL MARANHENSE: um estudo arqueológico sobre o sambaqui do Bacanga na Ilha de São Luís- Maranhão.** 2008. Dissertação, Mestrado em Arqueologia, Universidade de São Paulo, Brasil.

BANDEIRA, A. M. **Ocupações humanas pré-coloniais na Ilha de São Luís – MA: inserção dos sítios arqueológicos na paisagem, cronologia e cultura material cerâmica.** 2012. Tese, Doutorado em Arqueologia, Universidade de São Paulo, Brasil.

BELLOT-GURLET, L.; PAGÈS-CAMAGNA, S.; COUPRY, C. Raman Spectroscopy in Art and Archeology. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 962-965, 2006.

BIRKS, L. S. **X-Ray Spectrochemical Analysis.** In: ELVING, P. J. & KOLTHOFF, I. M. – Chemical Analysis – A series of monographs on Analytical Chemistry and its applications. New York, **Interscience Publishers**, vol. 11, p. 143, 1969.

BITELLI, T. **Dosimetria e higiene das radiações.** Ed. Grêmio Politécnico, cap. II, p. 68-236.

BONA, I. A. T. et al. Análise arqueométrica de cerâmicas tupiguarani da região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando a Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 4, 785-790, 2007.

BONIZZONI, L.; GALLI, A.; MILAZZO, M. XRF analysis without sampling of Etruscan *depurata* pottery for provenance classification. **X-Ray Spectrometry**, v. 39, p. 346-352, 2010.

BURCHAM, E M. **Física Nuclear.** Editorial Reverté, S.A, 1974.

BOUCHARD, M.; SMITH, D. Catalogue of 45 reference Raman spectra minerals concerning research in art history or archeology, especially on corroded metals and coloured glass. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 2247-2266, 2003.

BUZGAR, N.; APOPEI, A.; BUZATU, A. **Romanian Database of Raman Spectroscopy**. 2009. Disponível em <rdrs.uaic.ro>. Acesso em 14 de agosto de 2012.

CALZA, C. et al. Fluorescência de Raios X aplicada à arqueometria. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v.1, nº.6, p. 338 – 342, 2007.

CECHÁK T. et al. X-ray fluorescence as a tool for investigating archaeological finds. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 580, p. 717–720, 2007.

CIVICI, N. Analysis of Illyrian terracotta figurines of Aphrodite and other ceramic objects using EDXRF spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 36, p. 92–98, 2007.

CULLITY, B. D. 1977. **Elements of X-Ray Diffraction**. EUA: Addison-Wesley Publishing Company.

CUNHA E SILVA, R M; NASCIMENTO FILHO, V F; APPOLONI, C R. **Publicação técnica – PT 01/04 LFNA UEL - Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia**, 2004.

CURIE, L. A. et al. Limits for quantitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**, v.40, p.586-593, 1968.

DAVISSON, C. M. Interaction of gama-radiation with matter. In: K. Siegbahn, **Alpha-, Beta-, and Gamma Ray Spectroscopy** (5 ed., Vol. 1). New York: American Elsevier. 1979.

DOWNS, R. **The RRUFF Project**: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. 2006. Disponível em <ruff.info>

DYAR M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A. e Sklute E. C. 2006. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. **Annual Review of Earth and Planetary Science** 34: 83-125.

EISBERG, R. M. **Fundamentos da Física Moderna**. Ed. Guanabara Dois S.A., cap. 14, p. 428-462.

FELICISSIMO, M. P. et al. PIXE and PIGE analysis of pre-colonial pottery from Patanal – MS, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 267, nº.1, p. 209–217, 2006.

FELICISSIMO, M. P. **Estudos arqueométricos de Cerâmicas Indígenas Pré-Coloniais das lagoas do Castelo e Vermelha, localizadas no Pantanal Sul-matogrossense: Um resgate da História da Ciência de Materiais no Brasil**. 2004. Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (São Carlos), Universidade de São Paulo, Brasil.

FERRARO, J.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed. Elsevier, 2003. 434 p.

FORSTER, N. et al. Non-destructive analysis using PXRF: methodology and application to archaeological ceramics. **X-Ray Spectrometry**, v. 40, p. 389-398, 2011.

GAJIC-KVASCEV, M. D. et al. Non-destructive characterisation and classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition. **Chemistry Central Journal**, v. 6, p. 2-9, 2012.

GERWARD, N. G. et al. X-ray absorption in matter. **Reengineering XCOM – Radiation Phys. And Chem.** v. 60, p. 23-24, 2001.

GIANNOTTA, C. et al. Medieval Islamic-type pottery from Siponto (Italy): an integrated physical–chemical and mineralogical investigation. **X-Ray Spectrometry**, v. 35, p. 338–346, 2006.

GREENWOOD N. N. e Gibb T. C. 1971. **Mössbauer spectroscopy**. Londres: Chapman and Hall Ltd.

GUIMARÃES A. P. 2009. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

GÜTLICH P. 1975. Mössbauer Spectroscopy in Chemistry. In: **Topics in Applied Physics** vol. 5. U. Gonser (Ed). New York, Springer-Verlag: 54 - 96.

HÄUSLER, W. Firing of Clays Studied by X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 154, p. 121-141, 2004.

HAWTHORNE F. C. 1995. Nuclear Gamma Resonance (Mössbauer) Spectroscopy. In: **Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments** vol. 2. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag: 273 - 279.

HOOPEES, J. W. Ford revisited: a critical review of the chronology and relationships of the earliest ceramic complexes in the New World, 6000-1500 B. C. **Journal of World Prehistory**, Vol. 8, N° 4, 1994.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), **Orientação sobre a validação de métodos de ensaios químicos**. Revisão 02, JUNHO/2007.

IKEOKA, R. **Análise de cerâmicas arqueológicas do Sambaqui do Bacanga (São Luís, MA) por EDXRF portátil**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

KAISER, Optical Systems, Inc. **Raman Tutorial**. 2012. Disponível em <http://161.58.205.25/Raman_Spectroscopy/rtr-ramantutorial.php?ss=800>.

KAPLAN, I. **Física Nuclear**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S.A. cap. 15, p. 327-358, 1972.

KITTEL C. 2005. **Introduction to Solid State Physics**. 8^a ed. EUA: John Wiley & Sons.

KNOLL, G F.. **Radiation Detection and Measurement**. 3. ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC, 2000.

KRANE, K. **Introductory nuclear physics**. 2. ed. John Wiley & Sons, 1987. 864 p.

LABRECQUE, J. J. et al. Provenance Study of Venezuelan Pre-Columbian Ceramics Employing Radioisotope X-Ray Fluorescence. **Applied Spectroscopy**, v. 8, p. 1482-1487, 1988.

LABRECQUE, J. J. et al. Non-destructive analysis of Venezuelan artifacts of different sizes and shapes for provenance studies. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 34, p. 307-312, 1991.

LABRECQUE, J. J. et al. A simple radioisotope X-ray fluorescence method for provenance studies of archaeological ceramics employing principal component analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v.53, p. 95-100, 1998.

LATINI, R. M. et al. Classificação de cerâmicas arqueológicas das Bacia Amazônica. **Quim. Nova**, v. 24, n^o. 6, p. 724-729, 2001.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. Ed. Second Revised, 1994.

LIMA, S. C. et al. Pre-Hispanic ceramics analyzed using PIXE and radiographic techniques. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 269, p. 3025-3031, 2011.

Lipkin H. J. 1973. **Quantum Mechanics**: New Approaches to Selected Topics. Holanda: Elsevier Science Publishers.

LOPES, F. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – pinturas rupestres**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo.

MANTLER, M. et al. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. **X-Ray Spectrometry**. Chichester. n° 29, p. 3-17, 2000.

MILAZZO, M. Radiation applications in art and archaeometry X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining non-destructive quantitative analyses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 213**, p. 683–692, 2004.

MOITA NETO, J. M. et al. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quím. Nova**, v.21, n° 4, 1998.

MUNAYCO, P.; SCORZELLI, R. B., Characterization of the firing conditions of archaeological marajoara pottery by Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. **Hyperfine Interact.** V. 222, 2012.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares na Pesquisa Agrapecuária : Fluorescência de Raios X e Ativação Neutrônica**. Seção de Metodologia de Radioisótopos/ CENA – Depto de Física e Meteorologia – ESALQ – USP, 1993.

OLIVARES, M. et al. Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 1543-1549, 2010.

OLIVEIRA I. S. e De Jesus V. L. B. 2005. **Introdução à Física do Estado Sólido**. São Paulo: Editora Livraria da Física.

OLIVEIRA I. S. E GUIMARÃES A. P. 2000. INTERAÇÕES HIPERFINAS. **REVISTA BRASILEIRA DE ENSINO DE FÍSICA** 22: 353 - 359.

PADILLA, R. et al. The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 283–289, 2006.

PAPACHRISTODOULOU, C. et al. A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 573–574, p. 347–353, 2006.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de ED-XRF e aplicações com um sistema portátil**. Publicação técnica, 2007. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

PILLAY, A. E. et al. Analysis of Ancient Pottery and Ceramic Objects Using X-Ray Fluorescence Spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 29, p. 53–62, 2000.

RANCOURT D. G. 1998. Mössbauer spectroscopy in clay Science. **Hyperfine Interactions** 117: 3-38.

RASKOVSKA, A. et al. Characterization of pottery from Republic of Macedonia II. Raman and infrared analyses of glazed pottery finds from Skopsko Kale. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 431-439, 2010.

RIBEIRO, F. A. L. **Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2001. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Unicamp, Campinas.

RIETVELD H. M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography** 2: 65-71.

RIETVELD H. M. 2001. **Rietveld refinement from powder diffraction data**. Commission for Powder Diffraction (CPD) Newsletter.

ROUSSEAU, R. M. et al. Concept of the influence coefficient. **THE RIGAKU JOURNAL**, v. 18, n^o.1, 2001.

ROUSSEAU, R. M. et al. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. **THE RIGAKU JOURNAL**, v. 18, n^o.2, 2001.

SÁNCHEZ, R. N. Cerámica y etnicidad: una aproximación al estudio de las formas culturales como expresión de lo étnico. **Boletín de Antropología Americana**. n. 22, 1990.

SERWAY, R.; MOSES, C.; MOYER, C. **Modern Physics**. 3. ed. Thomson Learning, 2005. 681 p.

SCHIFFER, M. B. et al. Theory and experiment study of technological. **Current Anthropology**, v. 28, n. 5, 1987.

SCHWEDT, A. et al. Post-depositional elemental alterations in pottery: neutron activation analyses of surface and core samples. **Archaeometry**, v. 46, p. 85–101, 2004.

SHIMADZU, **Energy dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer**.

SILVA, F. A. et al. A arqueometria e a análise de artefatos cerâmicos: um estudo de fragmentos cerâmicos etnográficos e arqueológicos por fluorescência de Raios X (EDXRF) e transmissão Gama. **Revista de Arqueologia**, v. 17, p. 41-61, 2004.

SILVA, R. M. C. et al. Fluorescência de Raios X aplicada a amostras arqueológicas. **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, São Paulo, p. 371-382, 2005-2006.

SILVA, R. M. C. – **Desenvolvimento da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras de interesse agropecuário, agroindustrial, ambiental e arqueológico**. CENA/USP, 1998-1999.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. Instituto de radioproteção e dosimetria, Comissão nacional de energia nuclear, Rio de Janeiro, 2003.

TERTIAN, R. & CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis**. London. Heyden & Son Ltd., cap. 1, p. 3-15, 1982.

YAP, C. T. et al. Principal Component Analysis of Trace Elements from EDXRF Studies. **Applied Spectroscopy**, v. 6, p. 1080-1083, 1990.

YOUNG R. A. (Ed) 1995. **Introduction to the Rietveld method**. In: The Rietveld Method.

WERTHEIM, G. K. 1964. **Mössbauer Effect: Principles and Applications**. Londres: Academic Press.

WILSON JUNIOR, E.; DECIUS, J.; CROSS, P. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. Dover Publications, 1980. 388 p.

ANEXOS

ANEXO A

Espectros representativos de EDXRF para cada sítio arqueológico estudado.

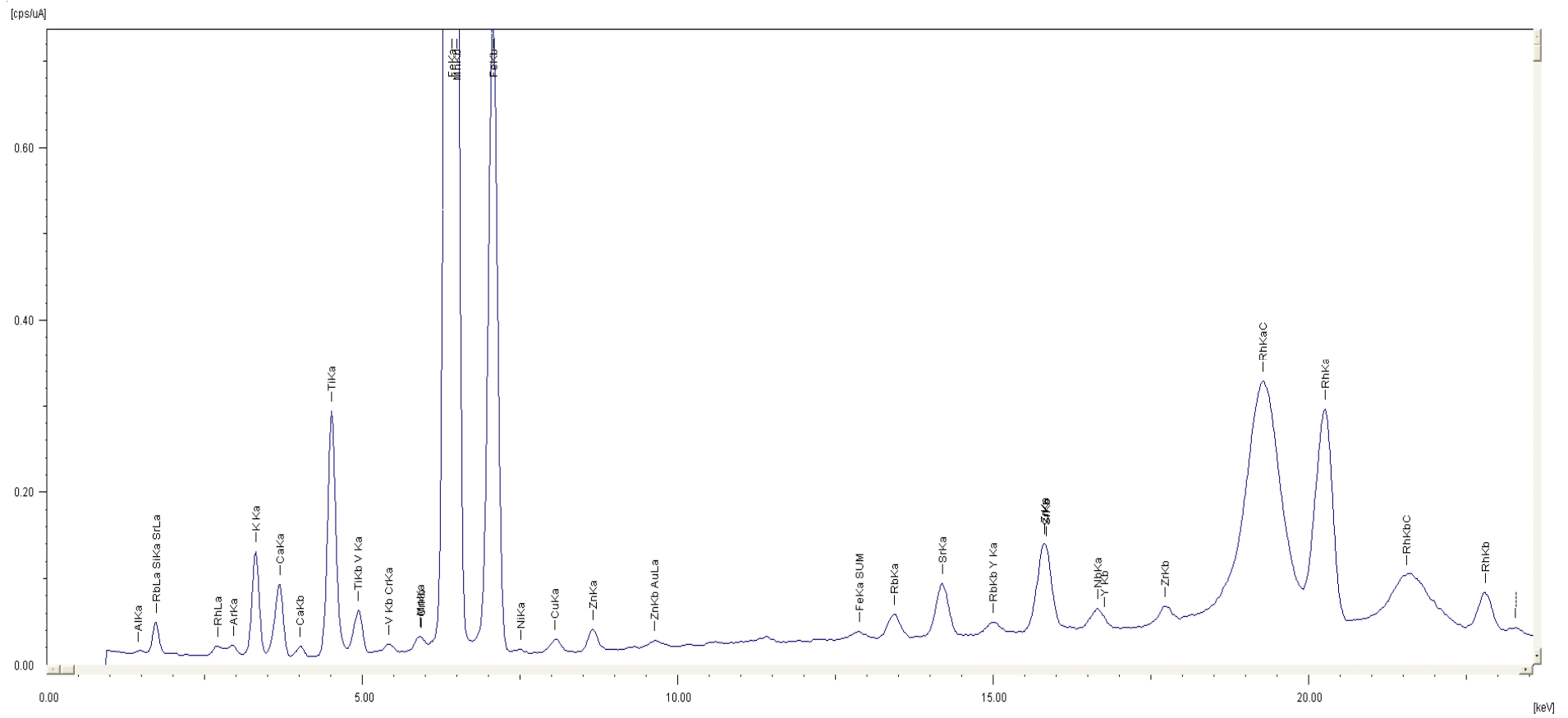


Figura 110 – Espectro de EDXRF da amostra AL2-5 do sítio Água Limpa.

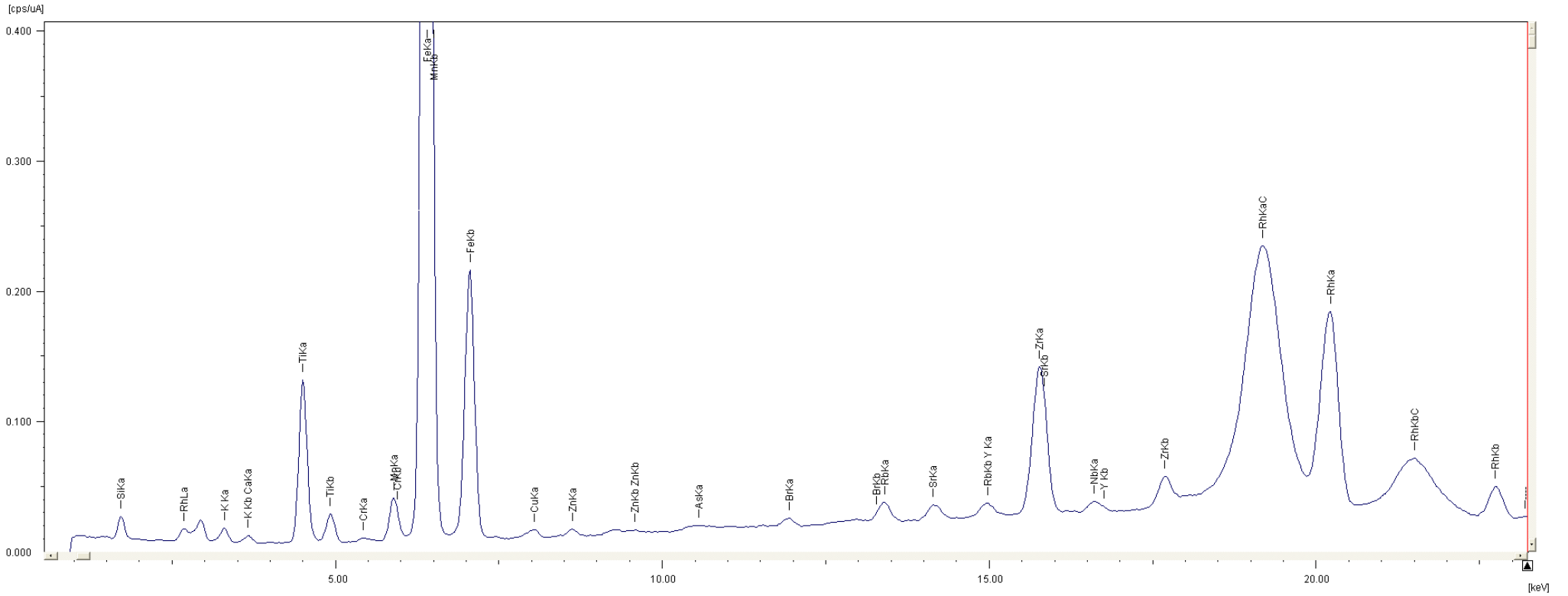


Figura 111 – Espectro de EDXRF da amostra RP-10_20 do sítio Rabo de Porco.

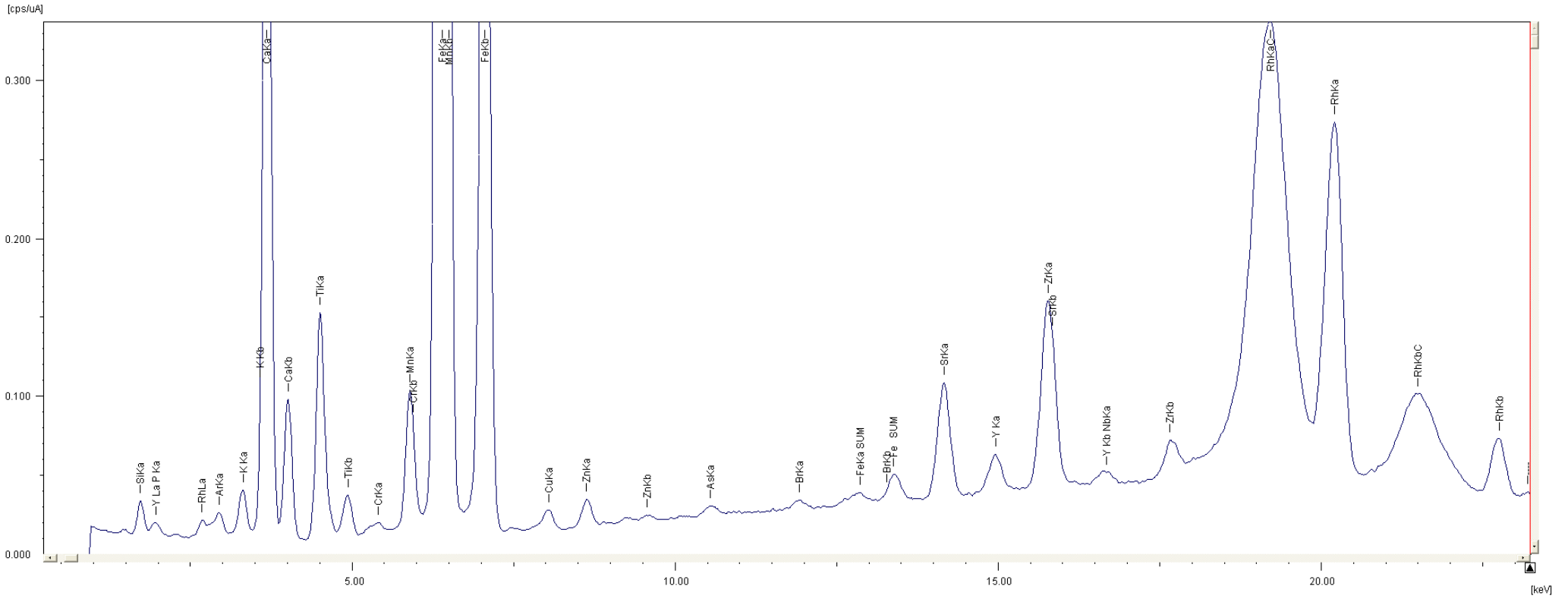


Figura 112 – Espectro de EDXRF da amostra SB-15_20 do sítio Sambaqui do Bacanga.

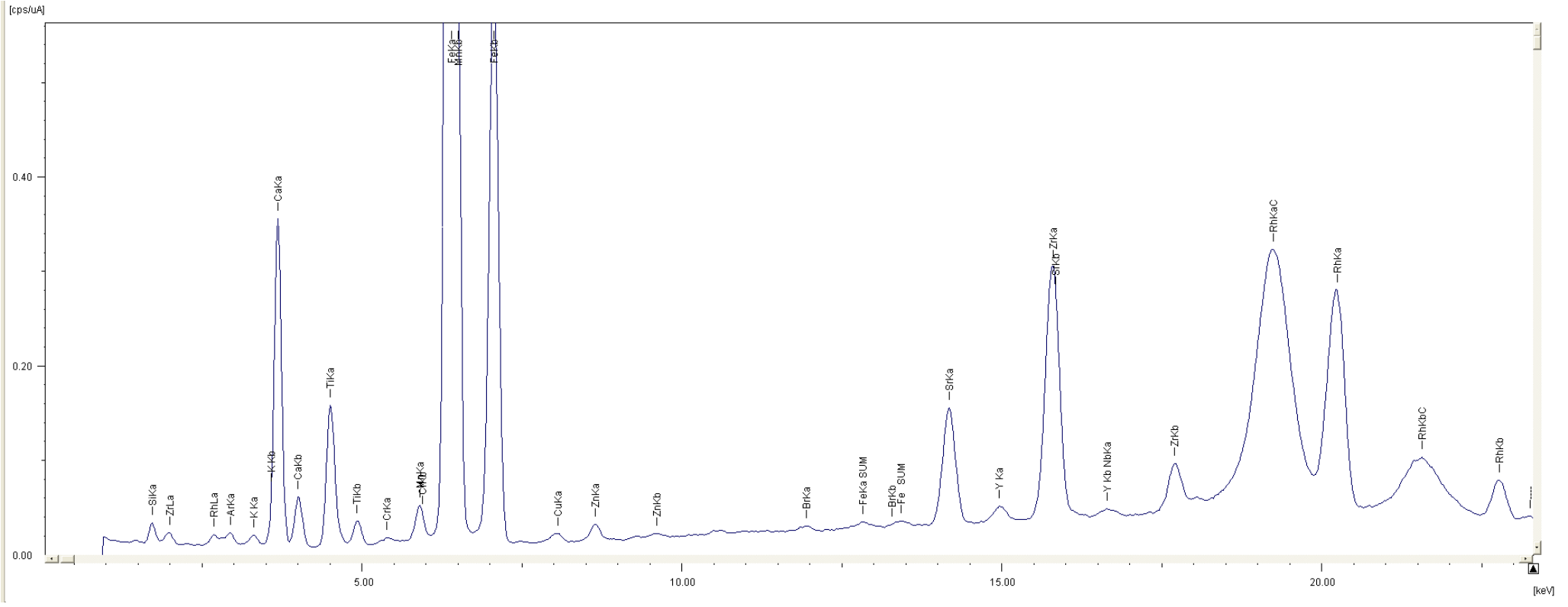


Figura 113 – Espectro de EDXRF da amostra SP-30_35 do sítio Sambaqui da Panaquatira.

ANEXO B

Observou-se os elementos Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Br, Zr e Nb nas diferentes pastas cerâmicas dos fragmentos medidos por EDXRF. Os desvios estatísticos destas determinações foram em geral de 0,0001% para o Fe; 0,001% para o Si e Ti; 0,01% para o Al; 0,5% para o Zn; 0,1 a 5% para o K, P, Sr e Mn; 1% para o Ca; 3% para o Cu, Zn e Rb; e 5% para o S, Cr, Y, Nb e Br.

A tabela 16 mostra os valores das concentrações relativas médias da pasta cerâmica que foram utilizadas no PCA e dendograma.

Tabela 16. Concentrações relativas médias das amostras para os elementos Si, Fe, Al, Ti, Ca, K, P, Zr, Sr e Mn.

Amostra	Si (%)	Fe (%)	Al (%)	Ti (%)	Ca (%)	K (%)	P (%)	Zr (%)	Sr (%)	Mn (%)
AL-1C-1	36722,67	20085,33	22542,00	11330,67	3599,67	2586,33	1639,33	0,28	0,13	0,28
AL-1C-2	37286,00	21359,33	20379,00	5577,00	9145,67	3466,67	2115,00	0,32	0,24	0,20
AL-1C-3	39733,67	19537,67	22730,67	5525,33	5128,00	4728,33	1229,00	0,32	0,24	0,27
AL-1C-4	37723,00	23498,33	24992,67	4222,00	3527,33	3566,00	343,28	0,31	0,17	0,34
AL-1C-5	44231,67	17460,33	20706,67	5072,33	4723,00	4931,33	1021,97	0,30	0,17	0,36
AL-1C-6	42497,00	17009,00	20441,00	6211,00	4856,00	5393,67	1963,67	0,24	0,20	0,48
AL-1C-7	34723,33	28925,00	22984,00	3892,33	2534,33	5054,00	0,87	0,23	0,12	0,14
AL-1C-8	35453,67	24923,00	25193,00	4208,00	3377,33	3700,00	1375,97	0,25	0,21	0,38
AL-2C-1	24236,00	17193,33	19014,00	6660,00	22238,67	2686,67	3161,33	0,38	0,27	0,39
AL-2C-2	41766,33	19660,33	22713,67	6471,67	2521,67	4175,00	0,82	0,38	0,13	0,16
AL-2C-3	35431,00	27840,50	22363,50	4076,50	3327,00	4691,00	0,71	0,29	0,17	0,31
AL-2C-4	49622,33	7203,00	22263,67	8998,00	4974,33	2513,33	425,97	0,36	0,18	0,10
AL-2C-5	49042,00	6729,33	21109,67	9175,33	6324,00	2638,33	1380,00	0,33	0,20	0,06
AL-2C-6	34557,67	17183,67	21926,67	15018,67	5685,67	2176,67	1466,00	0,46	0,19	0,24
AL-2C-7	30513,67	35126,33	19926,00	3283,00	3005,67	3847,67	1462,33	0,26	0,19	0,17
AL-2C-8	32646,67	22444,33	24694,00	4010,67	6904,00	3799,33	2770,00	0,21	0,14	0,24

AL-2C-9	22630,50	18553,00	19182,00	2981,50	26795,50	2422,00	3906,00	0,19	0,32	0,36
AL-3C-1	18259,67	18168,67	12747,00	3862,33	36171,00	3439,33	4424,67	0,25	0,32	0,67
AL-3C-2	30809,33	25074,67	24580,00	3438,00	7359,33	3486,33	2354,00	0,17	0,21	0,42
AL-3C-3	32057,33	22214,33	11929,00	5219,67	18232,33	2984,00	3084,33	350,58	0,27	0,23
AL-3C-4	24159,33	29476,67	14272,00	3465,33	17020,67	4389,00	4043,67	0,26	0,26	0,18
AL-3C-5	28079,00	26705,00	20635,00	4363,00	10176,00	4485,33	2590,33	0,27	0,29	0,34
AL-3C-6	30932,00	24462,67	22082,33	4760,33	5907,00	4985,33	2537,33	0,24	0,22	362,27
AL-3C-7	31596,67	23308,67	20314,00	5600,00	5778,00	5997,33	3204,33	0,35	0,23	0,64
AL-3C-8	37295,67	19463,00	20212,33	7475,67	4141,00	8308,00	1423,00	0,41	0,18	0,39
AL-3C-9	29467,00	27116,33	24437,33	4660,33	5106,00	2914,00	1969,00	0,35	0,41	0,26
AL-3C-10	39228,33	18116,00	21100,67	6213,00	4628,67	5843,00	1393,33	0,36	0,23	0,33
AL-4C-1	30070,50	28569,50	24038,00	3819,50	3586,50	4762,00	1366,00	0,34	0,28	1199,66
AL-4C-2	30809,33	25074,67	24580,00	3438,00	7359,33	3486,33	2354,00	0,17	0,21	0,42
AL-4C-3	32057,33	22214,33	11929,00	5219,67	18232,33	2984,00	3084,33	350,58	0,27	0,23
AL-4C-4	24159,33	29476,67	14272,00	3465,33	17020,67	4389,00	4043,67	0,26	0,26	0,18
AL-4C-5	29419,33	27341,33	17880,67	4225,00	10049,67	5132,67	3274,00	0,27	0,26	0,31
AL-4C-6	30932,00	24462,67	22082,33	4760,33	5907,00	4985,33	2537,33	0,24	0,22	362,27
AL-4C-7	31596,67	23308,67	20314,00	5600,00	5778,00	5997,33	3204,33	0,35	0,23	0,64
AL-4C-8	37295,67	19463,00	20212,33	7475,67	4141,00	8308,00	1423,00	0,41	0,18	0,39
AL-4C-9	29467,00	27116,33	24437,33	4660,33	5106,00	2914,00	1969,00	0,35	0,41	0,26
AL-4C-10	39228,33	18116,00	21100,67	6213,00	4628,67	5843,00	1393,33	0,36	0,23	0,33
AL-5C-1	34624,67	24306,33	19623,00	3496,67	3444,33	4701,33	0,00	0,40	0,24	0,09
AL-5C-2	32552,00	24662,67	18509,67	4290,33	7453,67	5911,33	2889,67	0,28	0,28	0,49
AL-6C-1	27410,67	26346,00	19709,00	6005,00	5094,67	6460,33	4587,00	0,33	0,32	0,28
AL-6C-2	33042,00	28988,00	21662,00	4460,50	3093,50	4833,00	0,00	0,29	0,18	0,37
SP-10_15	23965,33	29989,00	17905,67	3094,33	13183,33	351,06	6911,67	0,47	0,35	0,36
SP-10_15	23731,33	20683,67	15792,33	3839,00	25809,33	0,65	7302,00	0,31	0,45	383,16
SP-10_15	30800,00	22787,33	16428,00	2896,00	20808,33	0,86	3454,00	0,29	0,17	0,85
SP-10_15	27422,00	29181,00	19593,67	2865,00	12233,67	917,98	4752,33	0,30	0,37	1168,95
SP-30_35	30826,67	26288,33	20218,33	4393,00	7964,00	1395,33	7222,00	0,32	0,16	0,64

SP-30_35	24163,67	28081,00	17892,67	3147,33	15787,33	1474,33	7441,00	0,28	0,32	0,76
SP-40_45	23161,33	19816,00	14658,33	2757,00	32709,67	338,51	4269,00	0,23	0,30	339,80
SP-40_45	18507,00	20184,33	12571,00	2536,33	39221,00	0,62	4649,67	0,21	0,36	0,70
SP-40_45	16797,67	18984,67	11751,00	2983,00	40464,00	0,57	6343,67	0,35	0,49	0,60
SP-50_60	31752,67	28898,00	18141,33	3999,00	11236,67	342,63	3217,33	0,34	0,16	379,23
SP-60_65	23562,00	32541,00	17724,00	3565,00	10097,67	872,62	10002,67	0,35	0,23	0,34
SP-60_65	24247,00	26772,33	15227,00	2657,00	24719,00	1626,33	3723,00	0,23	0,36	0,10
SP-70_75	30320,00	23346,33	20369,00	3951,00	11233,33	1970,67	5649,67	0,31	0,21	1313,50
SP-75_80	26211,67	28489,33	18962,33	3178,67	13701,67	1336,00	6860,67	0,25	0,28	0,23
SP-75_80	25051,33	27687,00	16430,67	3207,67	18620,00	1085,97	6117,67	0,31	0,42	0,21
SP-100_110	16175,67	16507,67	12737,67	2880,00	40948,33	0,69	7785,00	0,18	0,71	387,43
SP-110_115	32727,33	31961,33	18258,67	3586,33	6711,67	2512,00	2606,33	0,26	0,16	0,40
SP-110_115	24955,67	35645,33	12585,67	5040,00	11505,67	3184,00	3965,00	0,36	0,39	0,67
SP-115_120	27574,67	15276,33	14708,00	2481,67	37514,33	0,63	4779,00	0,38	0,23	427,80
SP-115_120	23347,33	28916,33	15507,00	3229,67	22388,67	0,66	4660,00	0,34	0,21	0,29
SP-115_120	23816,33	13683,67	13110,67	2637,00	39431,00	0,66	4941,33	0,29	0,28	351,69
SP-120_130	21987,33	22358,33	14436,67	3338,00	30920,67	424,84	4600,33	0,26	0,28	0,35
SP-160_170	26767,67	28077,33	18983,67	3800,00	12730,33	1375,00	5859,00	0,47	0,24	353,10
SP-160_170	18176,00	26081,33	17674,00	2543,67	22794,33	467,20	9416,67	0,31	0,51	480,02
RP-Sup	46885,33	20240,00	19094,33	3065,00	0,16	6231,00	0,00	0,46	0,05	1689,04
RP-Sup	54736,00	14861,00	18615,33	2879,00	0,00	7398,67	0,00	0,47	0,05	0,20
RP-Sup	54840,00	13816,00	17436,67	2618,67	0,00	6853,33	0,00	0,37	0,04	2363,38
RP-Sup	52592,67	15590,00	17895,00	2530,33	0,57	7173,33	0,00	0,37	0,04	1568,71
RP-Sup	54454,00	18567,33	19170,67	3543,67	437,13	0,62	0,71	0,27	0,14	490,38
RP-Sup	52440,00	17383,67	21627,33	4721,33	0,72	1610,00	0,00	0,37	0,03	0,25
RP-0_10	45403,33	19586,00	25020,00	4304,00	1237,61	1464,33	1504,00	0,39	0,25	0,35
RP-0_10	43029,00	21638,67	24952,67	4001,67	1497,00	2467,67	1195,00	0,28	0,20	0,18
RP-0_10	42488,67	29728,00	21257,67	3245,67	501,92	0,39	0,00	0,24	0,17	0,39
RP-0_10	39560,33	29595,33	23511,00	2151,33	2406,67	1535,67	0,00	0,20	0,20	0,25
RP-0_10	45131,67	26330,00	21982,00	2599,33	1160,67	1811,00	0,00	0,21	0,07	0,10

RP-10_20	45707,00	18595,00	25587,67	4577,33	0,61	2201,33	0,87	0,48	0,06	0,42
RP-10_20	50525,33	21867,67	20667,33	3441,00	0,46	0,69	0,84	0,29	0,07	0,23
RP-20_30	41911,00	22006,33	27866,33	3308,67	0,52	1483,00	0,00	0,36	0,04	0,06
RP-20_30	45918,67	20904,00	25396,67	3666,00	364,56	1301,67	0,00	0,26	0,03	0,06
SB-Sup	23739,33	32918,33	19381,67	3509,67	11743,67	2249,67	3487,00	0,40	0,31	1138,33
SB-10_15	29306,67	27877,33	17262,33	2296,67	15966,33	1778,67	2274,00	0,37	0,16	433,16
SB-10_15	22410,00	21628,00	13125,00	2461,67	36221,33	349,91	0,00	0,27	0,44	0,19
SB-10_15	22320,67	35867,33	17547,00	3150,33	15559,33	0,88	2684,67	0,36	0,20	348,27
SB-15_20	28206,67	29312,33	17166,00	2839,33	16898,00	0,78	0,78	0,33	0,28	701,73
SB-15_20	21536,33	34177,67	12604,67	2967,67	21907,00	1104,67	3094,67	0,35	0,21	0,73
SB-15_20	21749,50	28812,00	13742,00	2463,50	28219,00	1353,00	3257,00	0,31	0,35	0,37
SB-20_30	17931,00	24319,00	10710,67	2825,67	37004,00	772,31	4511,33	0,26	0,47	0,35
SB-20_30	18688,33	36047,00	16058,67	2874,67	20223,00	0,76	3760,00	0,24	0,18	0,55
SB-20_30	22481,33	30108,33	17612,67	2694,00	19128,67	1594,67	3379,67	0,34	0,23	807,28
SB-50_60	18715,33	21954,67	12223,00	2446,00	42354,00	0,85	0,00	0,23	0,51	0,14
SB-50_60	13170,67	19838,00	10405,33	2091,67	52053,33	0,75	0,00	0,23	0,52	0,22
SB-60_70	15030,00	23666,67	9450,33	2138,00	47514,33	0,72	0,00	0,18	0,54	0,23
SB-60_70	18080,67	21616,33	12402,00	2628,67	43316,00	0,56	0,00	0,37	0,43	0,08
SB-80_90	20964,00	25586,67	13088,00	3079,00	32667,00	0,62	3738,00	0,37	0,42	0,11
SB-100_110	13121,00	23216,33	10152,33	2102,33	47636,67	0,61	0,00	0,24	0,60	0,21
SB-100_110	12836,00	24949,67	13034,00	2311,33	41207,00	0,65	4549,00	0,21	0,38	0,69
SB-100_110	14797,33	23636,33	10906,00	1932,67	44497,00	0,66	0,00	0,25	0,57	0,14
SB-100_110	21920,00	26075,00	14529,67	4188,00	22309,67	433,62	7921,00	0,49	0,50	0,35
SB-100_110	33544,00	25991,67	18808,67	4067,67	8094,67	2097,33	5169,00	0,49	0,30	0,50
SB-100_110	21836,33	27870,00	13309,33	2994,67	26496,67	1100,61	4510,67	0,34	0,50	0,29
SB-110_120	18950,00	26368,00	12238,33	2819,00	35261,00	1406,67	0,00	0,20	0,44	0,50
SB-160_170	27524,67	32516,67	19286,00	3306,67	11931,33	1130,33	3043,00	0,32	0,18	0,35
SB-160_170	30627,33	31890,67	20103,67	3061,33	5061,00	2461,67	3544,00	0,36	0,21	1483,92
SB-160_170	36886,33	20361,67	16777,33	2485,67	15832,33	3018,33	2586,67	0,37	0,21	0,54
SB-160_170	38616,33	23433,67	19535,33	2383,00	8038,67	4474,00	1355,96	0,32	0,25	0,38

Tabela 17. Concentrações relativas médias das amostras para os elementos Zn, Rb, S, Cr, Y, Cu, Nb e Br.

Amostra	Zn (%)	Rb (%)	S (%)	Cr (%)	Y (%)	Cu (%)	Nb (%)	Br (%)
AL-1C-1	0,12	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09	0,03	0,00
AL-1C-2	0,09	0,00	0,16	0,05	0,02	0,08	0,03	0,00
AL-1C-3	0,18	0,06	0,10	0,08	0,02	0,03	0,05	0,00
AL-1C-4	0,16	0,07	0,14	0,07	0,02	0,06	0,04	0,00
AL-1C-5	0,08	0,06	0,24	0,07	0,03	0,07	0,05	0,00
AL-1C-6	0,10	0,05	0,00	0,10	0,02	0,06	0,05	0,00
AL-1C-7	0,11	0,07	0,00	0,07	0,02	0,07	0,03	0,00
AL-1C-8	0,12	0,05	0,00	0,12	0,02	0,05	0,03	0,00
AL-2C-1	0,12	0,00	0,21	0,11	0,03	0,07	0,05	0,00
AL-2C-2	0,06	0,06	0,00	0,17	0,03	0,05	0,10	0,00
AL-2C-3	0,09	0,07	0,15	0,06	0,03	0,06	0,05	0,00
AL-2C-4	0,03	0,04	0,00	0,31	0,02	0,00	0,11	0,00
AL-2C-5	0,03	0,03	0,00	0,35	0,02	0,00	0,09	0,00
AL-2C-6	0,14	0,00	0,12	0,07	0,03	0,11	0,05	0,00
AL-2C-7	0,10	0,00	0,00	0,09	0,03	0,04	0,03	0,00
AL-2C-8	0,07	0,06	0,00	0,09	0,03	0,04	0,04	0,00
AL-2C-9	0,11	0,04	0,20	0,07	0,02	0,04	0,03	0,00
AL-3C-1	0,13	0,06	0,15	0,06	0,02	0,09	0,05	0,00
AL-3C-2	0,15	0,00	0,09	0,07	0,02	0,04	0,03	0,00
AL-3C-3	0,12	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
AL-3C-4	0,08	0,06	0,00	0,09	0,02	0,05	0,04	0,00
AL-3C-5	0,22	0,08	0,16	0,14	0,03	0,05	0,04	0,00
AL-3C-6	0,10	0,05	0,00	0,14	0,03	0,00	0,03	0,00
AL-3C-7	0,08	0,07	0,00	0,14	0,03	0,00	0,05	0,00
AL-3C-8	0,15	0,07	0,00	0,14	0,03	0,03	0,06	0,00
AL-3C-9	0,06	0,06	0,00	0,13	0,04	0,05	0,07	0,00
AL-3C-10	0,23	0,07	0,00	0,12	0,03	0,00	0,07	0,00
AL-4C-1	0,19	0,08	0,00	0,08	0,03	0,07	0,04	0,00

AL-4C-2	0,15	0,00	0,09	0,07	0,02	0,04	0,03	0,00
AL-4C-3	0,12	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
AL-4C-4	0,08	0,06	0,00	0,09	0,02	0,05	0,04	0,00
AL-4C-5	0,18	0,08	0,00	0,12	0,02	0,05	0,04	0,00
AL-4C-6	0,10	0,05	0,00	0,14	0,03	0,00	0,03	0,00
AL-4C-7	0,08	0,07	0,00	0,14	0,03	0,00	0,05	0,00
AL-4C-8	0,15	0,07	0,00	0,14	0,03	0,03	0,06	0,00
AL-4C-9	0,06	0,06	0,00	0,13	0,04	0,05	0,07	0,00
AL-4C-10	0,23	0,07	0,00	0,12	0,03	0,00	0,07	0,00
AL-5C-1	0,05	0,07	0,00	0,11	0,04	0,04	0,06	0,00
AL-5C-2	0,18	0,09	0,00	0,09	0,02	0,00	0,05	0,00
AL-6C-1	0,18	0,07	0,00	0,16	0,03	0,00	0,07	0,00
AL-6C-2	0,00	0,07	0,00	0,08	0,03	0,00	0,05	0,00
SP-10_15	0,12	0,00	0,00	0,07	0,04	0,06	0,01	0,02
SP-10_15	0,11	0,00	0,21	0,05	0,04	0,07	0,02	0,00
SP-10_15	0,13	0,00	0,16	0,04	0,04	0,05	0,01	0,00
SP-10_15	0,19	0,00	0,16	0,07	0,17	0,05	0,00	0,00
SP-30_35	0,14	0,00	0,16	0,08	0,06	0,06	0,02	0,00
SP-30_35	0,15	0,06	0,25	0,07	0,04	0,06	0,02	0,00
SP-40_45	0,10	0,00	0,17	0,05	0,05	0,04	0,01	0,00
SP-40_45	0,08	0,00	0,21	0,05	0,02	0,06	0,01	0,01
SP-40_45	0,08	0,00	0,23	0,06	0,02	0,00	0,00	0,02
SP-50_60	0,09	0,00	0,19	0,09	0,03	0,00	0,01	0,00
SP-60_65	0,09	0,00	0,00	0,08	0,06	0,06	0,02	0,00
SP-60_65	0,06	0,00	0,00	0,08	0,04	0,05	0,01	0,00
SP-70_75	0,16	0,05	0,19	0,07	0,07	0,04	0,01	0,00
SP-75_80	0,10	0,00	0,00	0,07	0,22	0,04	0,00	0,00
SP-75_80	0,16	0,00	0,00	0,07	0,25	0,07	0,00	0,00
SP-100_110	0,09	0,00	0,30	0,05	0,02	0,05	0,00	0,02
SP-110_115	0,27	0,10	0,25	0,08	0,03	0,06	0,02	0,00

SP-110_115	0,17	0,10	0,53	0,12	0,04	0,10	0,02	0,00
SP-115_120	0,09	0,00	0,19	0,05	0,02	0,06	0,01	0,00
SP-115_120	0,09	0,00	0,18	0,08	0,03	0,05	0,01	0,00
SP-115_120	0,06	0,00	0,23	0,06	0,02	0,05	0,01	0,01
SP-120_130	0,11	0,00	0,24	0,07	0,03	0,06	0,01	0,02
SP-160_170	0,16	0,00	0,17	0,07	0,07	0,06	0,02	0,00
SP-160_170	0,13	0,06	0,15	0,06	0,05	0,06	0,01	0,00
RP-Sup	0,05	0,09	0,33	0,05	0,03	0,01	0,02	0,03
RP-Sup	0,03	0,08	0,00	0,05	0,03	0,04	0,01	0,00
RP-Sup	0,04	0,07	0,19	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00
RP-Sup	0,03	0,07	0,00	0,05	0,03	0,00	0,01	0,00
RP-Sup	0,06	0,00	0,22	0,07	0,01	0,00	0,00	0,02
RP-Sup	0,05	0,06	0,00	0,08	0,03	0,00	0,02	0,02
RP-0_10	0,10	0,00	0,27	0,08	0,02	0,00	0,00	0,03
RP-0_10	0,12	0,04	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,02
RP-0_10	0,06	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00	0,03
RP-0_10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
RP-0_10	0,06	0,00	0,22	0,07	0,01	0,05	0,00	0,00
RP-10_20	0,05	0,08	0,37	0,05	0,03	0,00	0,03	0,04
RP-10_20	0,05	0,00	0,22	0,00	0,00	0,06	0,00	0,02
RP-20_30	0,03	0,04	0,00	0,06	0,05	0,00	0,02	0,00
RP-20_30	0,03	0,04	0,23	0,08	0,02	0,00	0,02	0,03
SB-Sup	0,34	0,09	0,16	0,08	0,27	0,08	0,00	0,00
SB-10_15	0,14	0,06	0,13	0,00	0,08	0,00	0,01	0,00
SB-10_15	0,10	0,00	0,22	0,00	0,08	0,06	0,00	0,02
SB-10_15	0,12	0,00	0,19	0,07	0,05	0,06	0,02	0,02
SB-15_20	0,19	0,00	0,13	0,05	0,05	0,07	0,01	0,00
SB-15_20	0,25	0,00	0,40	0,07	0,09	0,05	0,01	0,02
SB-15_20	0,12	0,00	0,20	0,07	0,05	0,07	0,01	0,02
SB-20_30	0,08	0,00	0,23	0,05	0,04	0,07	0,01	0,03

SB-20_30	0,09	0,00	0,15	0,07	0,03	0,00	0,02	0,03
SB-20_30	0,10	0,06	0,19	0,06	0,07	0,08	0,02	0,02
SB-50_60	0,09	0,00	0,18	0,06	0,04	0,05	0,00	0,01
SB-50_60	0,09	0,00	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00	0,01
SB-60_70	0,12	0,00	0,24	0,06	0,03	0,07	0,00	0,00
SB-60_70	0,09	0,00	0,23	0,06	0,02	0,06	0,01	0,02
SB-80_90	0,11	0,00	0,20	0,08	0,04	0,00	0,01	0,03
SB-100_110	0,13	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,14	0,02
SB-100_110	0,08	0,00	0,22	0,06	0,04	0,06	0,01	0,02
SB-100_110	0,13	0,00	0,00	0,00	0,14	0,05	0,00	0,02
SB-100_110	0,11	0,00	0,24	0,09	0,05	0,09	0,02	0,03
SB-100_110	0,11	0,05	0,17	0,10	0,04	0,07	0,02	0,00
SB-100_110	0,09	0,00	0,19	0,07	0,04	0,07	0,01	0,00
SB-110_120	0,12	0,06	0,17	0,07	0,03	0,05	0,00	0,00
SB-160_170	0,08	0,00	0,00	0,08	0,03	0,00	0,01	0,00
SB-160_170	0,16	0,09	0,00	0,07	0,07	0,09	0,03	0,00
SB-160_170	0,12	0,09	0,20	0,04	0,02	0,09	0,00	0,00
SB-160_170	0,12	0,10	0,12	0,06	0,02	0,08	0,01	0,00

ANEXO C

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

➤ **Artigos publicados em periódicos:**

"PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil" **X-Ray Spectrometry**, v.41, p.12 - 15, 2012.

"Preliminary analysis of Brazilian archaeological ceramics by non-destructive analytical technique" **AIP Conference Proceedings**, v.1351, p.326 - 331, 2011.

"Caracterização de cerâmicas do sítio arqueológico Sambaqui do Bacanga (MA - Brasil) por PXRF" **Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X**, v.XV, p.373 - 376, 2010.

➤ **Capítulo de livro publicado:**

"ANÁLISE DE FRAGMENTOS CERÂMICOS DO SAMBAQUI DO BACANGA (MA) ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (ED-XRF)" **La arqueometría en Argentina y Latinoamérica**. 2010, v.único, p. 61-66.

➤ **Trabalho completo publicado em anais de eventos:**

"ARCHAEOLOGICAL POTTERY FRAGMENTS ANALYSIS FROM SAMBAQUI DO BACANGA (MA-BRAZIL) WITH A PORTABLE EDXRF SYSTEM" **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**, 2009.

➤ **Resumos publicados em anais de eventos:**

“Mössbauer and Raman Spectroscopy analysis of archaeological pottery from Maranhão, Brazil”, **XXXVII Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil (XXXVII RTFNB)**, 2014.

“Analysis of archaeological pottery from Maranhão (Brazil) by six atomic and nuclear analytical methods”, **International Symposium on Archaeometry (ISA)**, 2014.

“PIXE analysis of pre-colonial pottery from Sambaqui do Panaquatira”, **13th International Conference on Particle Induced X-Ray Emission**, 2013.

“EDX, RAMAN AND COMPUTED RADIOGRAPHY ANALYSIS OF PRE-COLONIAL POTTERY FROM SAMBAQUI DA PANAQUATIRA”, **International Symposium on radiation Physics – ISRP**, 2012.

“PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil”, **European Conference on X-ray Spectrometry**, 2010.

“PIXE and PXRF comparison analysis of a standard canvas painting”, **European Conference on X-ray Spectrometry**, 2010.

“Study of Brazilian archaeological ceramics by non-destructive analytical technique”, **XXXIII Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil**, 2010.

“ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE FRAGMENTOS CERÂMICOS DO SAMBAQUI DO BACANGA (MA, BRASIL) ATRAVÉS DE UM SISTEMA PORTÁTIL DE EDXRF”, **Escola Temática Interdisciplinar - Caracterização e Datação de Materiais do Patrimônio Cultural (CADAPAC)**, 2009.

“ARCHAEOLOGICAL POTTERY FRAGMENTS ANALYSIS FROM SAMBAQUI DO BACANGA (MA-BRAZIL) WITH A PORTABLE EDXRF SYSTEM”, **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**, 2009.

“ANÁLISE DE FRAGMENTOS CERÂMICOS DO SAMBAQUI DO BACANGA (MA) ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (ED-XRF)”, **3º Congresso Argentino de Arqueometria**, 2009.

“QUALI-QUANTITATIVE ANALYSIS OF ARCHAEOLOGICAL POTTERY FRAGMENTS FROM SAMBAQUI DO BACANGA (MA-BRAZIL) WITH A PORTABLE ED-XRF SYSTEM”, **XVIII International Materials Research Congress (LASMAC)**, 2009.