



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

RENATO AKIO IKEOKA

**ANÁLISE DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DO  
SAMBAQUI DO BACANGA (SÃO LUÍS, MA) POR EDXRF  
PORTÁTIL.**

RENATO AKIO IKEOKA

**ANÁLISE DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DO  
SAMBAQUI DO BACANGA (SÃO LUÍS, MA) POR EDXRF  
PORTÁTIL.**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Parreira

Londrina  
2009

RENATO AKIO IKEOKA

**ANÁLISE DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DO SAMBAQUI DO  
BACANGA (SÃO LUÍS, MA) POR EDXRF PORTÁTIL**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Nemitala Added  
Universidade de São Paulo

---

Prof. Dr. Otávio Portezan Filho  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2009.

*Dedico a Deus, aos meus pais  
Sérgio Ikeoka e Kazue  
Kamimura Ikeoka e a minha  
namorada Vivian Sayuri  
Nonaka.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Dr. Carlos Roberto Appoloni por ter aceitado me orientar no programa de mestrado. Também serei eternamente grato por seus ensinamentos, dedicação, confiança, amizade, paciência e conselhos que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, além de permitirem a conclusão de todas as etapas do presente trabalho.

Ao Professor Dr. Paulo Sérgio Parreira pela orientação, conhecimentos transmitidos, empenho, confiança, paciência, amizade e parceria que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e também para o meu desempenho acadêmico.

Em especial ao arqueólogo 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 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.

Ao Fábio Lopes pela amizade e ajuda na análise multivariada dos fragmentos cerâmicos.

Ao Fábio Luiz Melquiades e ao Wisley Dueli da Silva pela colaboração nas medidas das amostras.

A todos os amigos e companheiros do Laboratório de Física Nuclear Aplicada pelo convívio e parceria durante esse período.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física/UEL, pela colaboração durante esses seis anos de permanência na UEL.

À minha namorada, Vivian Sayuri Nonaka, pelo apoio, incentivo, companheirismo, força, paciência, compreensão, torcida e amor que foram de grande importância nesse período.

Ao CNPq pela bolsa concedida na vigência do Mestrado.

IKEOKA, Renato Akio. **Análise de cerâmicas arqueológicas do Sambaqui do Bacanga (São Luís, MA) por EDXRF portátil**. 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina - PR.

## RESUMO

O presente trabalho refere-se à análise de fragmentos cerâmicos oriundos de escavações arqueológicas realizadas no Sambaqui do Bacanga, localizado na Ilha de São Luís do Maranhão. Foram realizadas coletas estratificadas de 78 fragmentos cerâmicos nos anos de 2005 e 2006, para fazer a análise qualitativa dos elementos químicos utilizando-se de um Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (PXRF). Os objetivos deste trabalho são: verificar a existência de vestígio de pintura nos fragmentos; verificar se existe algum tipo de tratamento diferente nas faces (côncava e convexa) em relação à pasta cerâmica dos fragmentos; utilizar a análise de agrupamento para verificar a similaridade entre os elementos químicos identificados nos fragmentos de mesma estratigrafia e de estratigrafias diferentes. O sistema portátil, PXRF-LFNA-02, consiste de um minitubo de Raios X (alvo de Ag, filtro de Ag de 50  $\mu\text{m}$  e 4 W), um detector de Si-PIN (FWHM de 221 eV para a linha do Mn de 5,9 keV e janela de Be de 25  $\mu\text{m}$ ), um módulo de posicionamento do sistema de excitação-deteção com graus de liberdade XYZ e rotação com respeito à amostra analisada, eletrônica padrão e um notebook para aquisição dos dados. Para a análise dos espectros foi utilizado o software Quantitative X-Ray Analysis (WinQXAS), distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Pb foram identificados nos diferentes fragmentos, sendo que apenas os elementos Fe, Ca, Sr, Zr, Mn, Ti e Zn apareceram em todos, indicando que esses elementos estão presentes na composição da argila utilizada na fabricação das mesmas. Analisando a amostra 3, que é o único fragmento em que podemos visualizar uma pintura em ambos os lados do fragmento, nota-se uma maior concentração de Fe nesta região em relação às regiões sem a pintura. Isto indica o uso de material com óxido de ferro para fazer a pintura. Os elementos Fe, Sr, Mn, Ti, e Zn apresentam sistematicamente intensidades maiores nos lados côncavo e convexo em relação à pasta cerâmica em 43 dos 68 fragmentos analisados, indicando que existe um tratamento superficial diferenciado em relação à pasta que conduz a um enriquecimento para esses elementos. Aplicando-se a análise de agrupamento para o estudo dos fragmentos cerâmicos das estratigrafias 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm, observou-se a formação de três grupos distintos para os fragmentos das três estratigrafias, com exceção de dois fragmentos da estratigrafia de 132 cm, que ficaram no mesmo grupo dos fragmentos da estratigrafia de 10 a 20 cm. Esse resultado indica que os fragmentos analisados foram confeccionados com argilas de três diferentes proveniências.

**Palavras-chave:** EDXRF. Fluorescência de raios X portátil. Cerâmicas arqueológicas. Arqueometria.

IKEOKA, Renato Akio. **Analysis of archaeological pottery from Sambaqui do Bacanga (São Luís, MA) by portable EDXRF**. 2009. 132f. Dissertation (Master in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina - PR.

### ABSTRACT

“Sambaqui do Bacanga” archaeological site is located in the Island of São Luis - Maranhão – Brazil, in the region bathed by the Bacanga River. A stratigraphic collection of 78 ceramic fragments was collected during the years 2005 and 2006, to perform a qualitative analysis of the chemical elements employing a Portable System of Energy Dispersive X-ray Fluorescence (PXRF). The aims of the work were: verify the existence of painting vestiges in the fragments; verify if there is some kind of treatment in the concave and convex sides in relation to the ceramic paste of the fragments and use the grouping analysis to verify the similarity among the chemical elements identified in the fragments of the same stratigraphic level and different levels. The portable system (PXRF-LFNA-02) [1] consists of a X-ray tube (Ag target, 50  $\mu\text{m}$  Ag filter, 4 W) to excite the samples, a Si-PIN detector (221 eV FWHM at 5.9 keV and 25  $\mu\text{m}$  Be window), a specially designed holder for the excitation-detection system and samples positioning, with the standard electronics and a notebook for the data acquisition. The Quantitative X-Ray Analysis software (WinQXAS), distributed by the International Atomic Energy Agency (IAEA), was used for the spectra analysis. The elements K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Pb were identified in the different fragments and only Fe, Ca, Sr, Zr, Mn, Ti e Zn were common elements for all of them, indicating that these elements are present in the raw material used in the manufacture of the fragments. Only one fragment presented the remaining of painting. It was observed a larger concentration of Fe in this region in relation to areas without painting in the same side. This indicates that a material with iron oxide was used to make the painting. The elements Fe, Sr, Mn, Ti and Zn are present, systematically, with larger intensities on concave and convex sides in relation to the ceramic paste for 43 among the 68 analyzed fragments, indicating a different surface treatment that leads to an enrichment of those elements. Cluster analysis of the Ward Method type was performed with the ceramic fragments from the 10-20 cm, 132 cm and 144 cm levels. The fragments were grouped in three different clusters, except for two fragments from the 132 cm level, which grouped in the same group of the fragments from 10-20 cm level. This result indicates three different sources of clay for the studied pottery fragments.

**Keywords:** EDXRF. Portable X-rays fluorescence. Archaeological. Ceramics. Archaeometry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Diagrama esquemático do Efeito Fotoelétrico.....	30
<b>Figura 2</b> – Diagrama esquemático do Espalhamento Compton. ....	32
<b>Figura 3</b> – Diagrama esquemático do Efeito Rayleigh.....	33
<b>Figura 4</b> – Diagrama esquemático da Produção de Pares. ....	35
<b>Figura 5</b> – Seção de choque para formação de pares por átomo como função da energia do fóton. ....	35
<b>Figura 6</b> – Importância relativa dos três tipos principais de interação da radiação eletromagnética com a matéria (BURCHAM, 1974). ....	36
<b>Figura 7</b> – Diagrama esquemático da emissão de raios X característicos e algumas das possíveis transições. ....	39
<b>Figura 8</b> – Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer (BIRKS, 1969).....	41
<b>Figura 9</b> – Espectro de energia de uma amostra de fragmento cerâmico. ....	42
<b>Figura 10</b> – Diagrama esquemático do processo de emissão dos Elétrons Aug .....	43
<b>Figura 11</b> – 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). ....	44
<b>Figura 12</b> – Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M para alvo fino, em função do número atômico dos elementos. (TERTIAN, 1982). ....	45
<b>Figura 13</b> – Mapa do Brasil e da Ilha de São Luís do Maranhão.....	51
<b>Figura 14</b> – Parque Estadual do Bacanga. ....	52
<b>Figura 15</b> – Sítio arqueológico do Sambaquil do Bacanga. Fonte: Google Earth. ....	52
<b>Figura 16</b> – Amostra 03 coletada no setor Trincheira Exploratória.....	55
<b>Figura 17</b> – Amostra 06 coletada no setor Perfil 1.....	55
<b>Figura 18</b> – Foto da reconstrução de um prato (6 cm de altura e 27 cm de diâmetro) (BANDEIRA, 2008). ....	56

<b>Figura 19</b> – Foto da reconstrução de um vaso (34 cm de altura e 41 cm de abertura) (BANDEIRA, 2008).....	56
<b>Figura 20</b> – Fotos da escavação do setor Trincheira Exploratória. (foto Arkley Bandeira) .....	57
<b>Figura 21</b> – Foto da escavação do setor Perfil 1. (foto Arkley Bandeira).....	57
<b>Figura 22</b> – Foto da escavação do setor Perfil 2. (foto Arkley Bandeira).....	58
<b>Figura 23</b> – Foto da escavação do setor Área de Escavação 1. (foto Arkley Bandeira) .....	58
<b>Figura 24</b> – Sistema portátil de Fluorescência de Raios X: (1) Porta amostra, (2) Mini tubo de Raios X, (3) Detector de Raios X, (4) Eletrônica padrão e (5) Notebook. ....	59
<b>Figura 25</b> – Foto mostrando os pontos que foram medidos num dos fragmentos cerâmicos. ....	60
<b>Figura 26</b> – Espectro de calibração utilizando padrões de Fe e Zn, no software PMCA.....	61
<b>Figura 27</b> – Exemplo da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos, juntamente com o ajuste utilizado, onde foram utilizadas as linhas KA de cada elemento. ....	62
<b>Figura 28</b> – Curva de calibração para o elemento K. ....	66
<b>Figura 29</b> – Intensidade de ferro nas faces da amostra 3. ....	68
<b>Figura 30</b> – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}. ....	69
<b>Figura 31</b> – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}. ....	70

- Figura 32** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}. .....70
- Figura 33** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}. .....71
- Figura 34** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}. .....71
- Figura 35** – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}. .....72
- Figura 36** – Gráfico da intensidade de Ca para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....73
- Figura 37** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....74

<b>Figura 38</b> – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....	74
<b>Figura 39</b> – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....	75
<b>Figura 40</b> – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....	75
<b>Figura 41</b> – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....	76
<b>Figura 42</b> – Gráfico da intensidade de Br para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....	76
<b>Figura 43</b> – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície. ....	77
<b>Figura 44</b> – Gráfico da intensidade de Ca para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....	78
<b>Figura 45</b> – Gráfico da intensidade de Br para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....	79
<b>Figura 46</b> – Gráfico da intensidade de Rb para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm,	

amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra  
19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....79

**Figura 47** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....80

**Figura 48** – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....80

**Figura 49** – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....81

**Figura 50** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....81

**Figura 51** – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....82

- Figura 52** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....82
- Figura 53** – Gráfico da intensidade de Y para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....84
- Figura 54** – Gráfico da intensidade de Pb para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.....84
- Figura 55** – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm. ....85
- Figura 56** – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm. ....86
- Figura 57** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm. ....86
- Figura 58** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm. ....87

<b>Figura 59</b> – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm. ....	87
<b>Figura 60</b> – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm. ....	88
<b>Figura 61</b> – Gráfico das intensidades (cps) de Ca e Zn para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses. ....	89
<b>Figura 62</b> – Gráfico das razões das intensidades de Ca/Fe e Zr/Fe para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses. ....	90
<b>Figura 63</b> – Gráfico das razões das intensidades de (Ti+Zr)/Fe e (Ca+Sr)/Fe para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses. ....	90
<b>Figura 64</b> – Gráfico das razões das intensidades de Ca/Fe e Ti/Fe para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses. ....	91
<b>Figura 65</b> – Gráfico das intensidades (cps) de Fe e Sr para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses. ....	91
<b>Figura 66</b> – Gráfico das intensidades (cps) de Sr e Zr para as estratigrafias 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses. ....	92
<b>Figura 67</b> – Dendograma com os fragmentos cerâmicos escavados de três estratigrafias, 10 a 20 cm (que está representada como 20 cm), 132 cm e 144 cm, o último algarismo da esquerda para a direita do código da amostra representa o número da amostra. ....	93
<b>Figura 68</b> – Dendograma com os sete elementos químicos (Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr e Zr) que compõem a argila dos 68 fragmentos cerâmicos escavados no Sambaqui do Bacanga. ....	94

<b>Figura 69</b> – Curva de calibração para o elemento K. ....	95
<b>Figura 70</b> – Curva de calibração para o elemento Ti.....	96
<b>Figura 71</b> – Curva de calibração para o elemento Fe.....	96
<b>Figura 72</b> – Gráfico da intensidade de Fe para a amostra 1 do setor Trincheira Exploratória.....	128

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Setores escavados no Sambaqui do Bacanga. ....	53
<b>Tabela 2</b> – Informações dos fragmentos do setor Área de Escavação 1.....	53
<b>Tabela 3</b> – Informações dos fragmentos do setor Trincheira Exploratória.....	54
<b>Tabela 4</b> – Informações dos fragmentos do setor Perfil 1.....	54
<b>Tabela 5</b> – Informações dos fragmentos do setor Perfil 2.....	54
<b>Tabela 6</b> – Valores obtidos dos elementos K e Fe para a amostra de referência Argila Plástica, com 95% de confiabilidade. ....	97
<b>Tabela 7</b> – Valores obtidos do elemento Ti para a amostra de referência SARM 69, com 95% de confiabilidade.....	97
<b>Tabela 8</b> – Valores das concentrações dos elementos K, Ti e Fe nos fragmentos cerâmicos. ....	98
<b>Tabela 9</b> – Valor médio do LD e LQ dos elementos K, Ti, Fe para os 15 fragmentos analisados.....	99
<b>Tabela 10</b> – Valores das concentrações corrigidas dos elementos K, Ti e Fe nos fragmentos cerâmicos.....	100
<b>Tabela 11</b> – Valor médio corrigido do LD e LQ dos elementos K, Ti, Fe para os 15 fragmentos analisados. ....	100
<b>Tabela 12</b> – Comparação entre as concentrações obtidas no presente trabalho com os obtidos por outros autores, para os elementos K, Ti e Fe.....	101
<b>Tabela 13</b> – Valores das densidades para os quatro padrões utilizados no trabalho.....	130
<b>Tabela 14</b> – Valores das densidades para os 15 fragmentos cerâmicos.....	130
<b>Tabela 15</b> – Valores do coeficiente de atenuação de massa ( $\mu$ ) para os elementos K, Ti e Fe.....	131
<b>Tabela 16</b> – Distância (d) que o feixe transmitido percorreu na amostra para cada linha de energia. ....	131
<b>Tabela 17</b> – Fator de correção dos elementos K, Ti e Fe para os 15 fragmentos cerâmicos.....	132
<b>Tabela 18</b> – Fator de correção médio para as 15 amostras.....	132

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	19
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	21
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	29
3.1 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA .....	29
3.1.1 Efeito Fotoelétrico .....	30
3.1.2 Espalhamento Compton .....	31
3.1.3 Espalhamento Rayleigh.....	33
3.1.4 Produção de Pares.....	34
3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA.....	36
3.2.1 Excitação dos Elementos .....	37
3.2.2 Linhas dos Raios X Característicos.....	38
3.2.3 Linhas Espectrais .....	40
3.2.4 Elétrons Auger.....	42
3.2.5 Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência.....	43
3.2.6 Detecção dos Raios X Característicos .....	46
3.3 LIMITE DE DETECÇÃO.....	46
3.4 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO .....	47
3.5 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO (CLUSTER ANALYSIS) .....	47
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
4.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS .....	50
4.1.1 Sambaqui do Bacanga .....	50
4.1.2 Coleta Estratificada dos Fragmentos.....	53
4.1.3 Fotos das Cerâmicas.....	54
4.1.4 Fotos das Escavações .....	56
4.2 SISTEMA PORTÁTIL DE EDXRF .....	58
4.3 AMOSTRAS CERTIFICADAS.....	59
4.4 METODOLOGIA DE ANÁLISE .....	60
4.4.1 Análise Qualitativa.....	63

4.4.2 Análise Quantitativa.....	63
4.4.3 Análise de Agrupamento .....	67
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
5.1 ANÁLISE QUALITATIVA.....	67
5.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO .....	88
5.3 ANÁLISE QUANTITATIVA.....	95
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>109</b>
ANEXO I Fotos dos 68 Fragmentos Analisados.....	110
ANEXO II Gráfico com todos os pontos medidos da amostra 1 .....	128
ANEXO III Cálculo do fator de correção das concentrações.....	129

## 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 sócio-culturais 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 e também não são muito realistas, pois a maioria dessas documentações foi produzida a partir de uma visão fundamentalmente européia, ou seja, os europeus tinham intenção de diminuir e subjugar as populações tradicionais.

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, está sendo desenvolvido o primeiro projeto de pesquisa, intitulado de “O Sambaqui do Bacanga na Ilha de São Luís-Maranhão: um estudo sobre a ocorrência cerâmica no registro arqueológico” (BANDEIRA, 2008).

Nas escavações arqueológicas no Sambaqui do Bacanga, 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.

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).

A produção de cerâmica constitui-se 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 um ramo multidisciplinar 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).

Uma técnica que já contribuiu e continua sendo muito utilizada no ramo da arqueometria é a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF). A técnica de EDXRF vem assumindo uma grande importância para o estudo de objetos de arte, artefatos arqueológicos e de patrimônio cultural em geral, pois permite fazer uma análise da composição química elementar das amostras, de forma não destrutiva, multi-elementar, rápida e simultânea. A não destrutividade da técnica de EDXRF é um fator muito importante, principalmente quando se trata de análise de objetos de arte, arqueológicos e de patrimônio cultural em geral.

A partir do grande avanço na fabricação de detectores semicondutores, foi possível a construção de detectores semicondutores não-criogênicos, como o Si-PIN, ou seja, detectores que são resfriados por efeito Peltier, e que se diferenciam dos detectores criogênicos, pois esses precisam ser resfriados com nitrogênio líquido. Com a evolução desses detectores não-criogênicos, foi possível fabricar detectores menores, leves e que funcionam à temperatura ambiente. Isso tudo favoreceu o desenvolvimento de sistemas portáteis de EDXRF. Esse equipamento nos possibilita fazer medidas “in situ” com uma alta velocidade analítica, sem precisar que o objeto do museu seja levado para o laboratório, além

isso, em muitos casos possui um desempenho similar a outros equipamentos que tem um custo mais elevado e/ou a análise é realizada por técnica destrutiva.

Dessa forma, neste trabalho utilizou-se um Sistema Portátil de EDXRF para estudar os fragmentos cerâmicos coletados no sítio arqueológico do Sambaqui do Bacanga, localizado em São Luís do Maranhão, com os objetivos de:

- i. Identificar e analisar qualitativamente os elementos químicos que constituem os fragmentos cerâmicos,
- ii. Verificar a existência de vestígio de pintura nos fragmentos,
- iii. Verificar se existe algum tipo de tratamento diferente nas faces (côncava e convexa) em relação à pasta cerâmica dos fragmentos, ou seja, estudar a técnica de fabricação destas cerâmicas.
- iv. Utilizar a análise de agrupamento 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 manufaturados com a mesma fonte de argila.
- v. Quantificar alguns elementos químicos que compõem a pasta dos fragmentos cerâmicos.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

A técnica de EDXRF é uma ferramenta muito importante para o estudo de objetos de arte, artefatos arqueológicos e de patrimônio cultural em geral, pois permite fazer uma análise da composição química elementar das amostras, de forma não destrutiva, rápida, multi-elementar e simultânea. Devido a essas características, essa técnica vem sendo utilizada para vários estudos arqueométricos. Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram consultados diversos artigos que tratam de aplicações de técnicas analíticas nucleares, em especial a técnica de EDXRF, no estudo de cerâmicas arqueológicas.

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  $^{109}\text{Cd}$  (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 que foi possível fazer 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 foi possível observar 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 ( $\mu$ -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<sub>α</sub>, 17,44 keV) e detector semiconductor de Si(Li); μ-XRF: energia de 4 keV, capilar de quartzo, geometria cônica com diâmetro de 20 μm no feixe de saída, detector semiconductor de HPGe com janela de berílio de 25 μm; 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 foi possível determinar 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  $^{109}\text{Cd}$  (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  $^{109}\text{Cd}$  (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 foi possível verificar 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  $^{109}\text{Cd}$ , 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 foi possível observar 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. Foi possível identificar 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  $^{236}\text{Pu}$  e  $^{55}\text{Fe}$ , 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  $^{241}\text{Am}$  e  $^{153}\text{Gd}$ , 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. Foi possível identificar 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 (PXRD), 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, foi possível determinar 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 foi possível determinar 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  $^{109}\text{Cd}$  (12 mm de diâmetro), um detector de Si(Li) com janela de 25  $\mu\text{m}$  de espessura, um computador com uma placa multicanal para a aquisição e armazenamento dos dados. Com a técnica de EDXRF foi possível determinar 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 Dalmacia 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 ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{109}\text{Cd}$ ), um detector de Si(Li) (30  $\text{mm}^2$ , 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, foi possível

caracterizar 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 Tupiguarani”. 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  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{109}\text{Cd}$ , 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  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ , 120 minutos para a fonte de  $^{109}\text{Cd}$  e 200 segundos para o Tubo de Raios X; Densitometria por Transmissão: fontes de  $^{241}\text{Am}$  e de  $^{153}\text{Gd}$ , 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 foi possível identificar 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  $\gamma$  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  $\gamma$  ser maior quando comparado com as partículas carregadas, pois a seção de choque dos Raios X e Raios  $\gamma$  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  $\gamma$  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. Por completeza, embora acima da faixa de energia usada, também será apresentada a Produção de Pares.

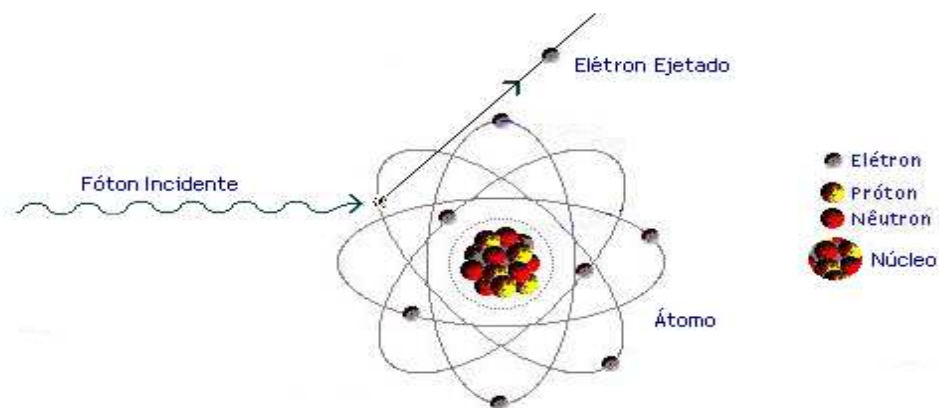
### 3.1.1 Efeito Fotoelétrico

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,  $E_\gamma$  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 esta 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  $1/E^{3,5}$ .

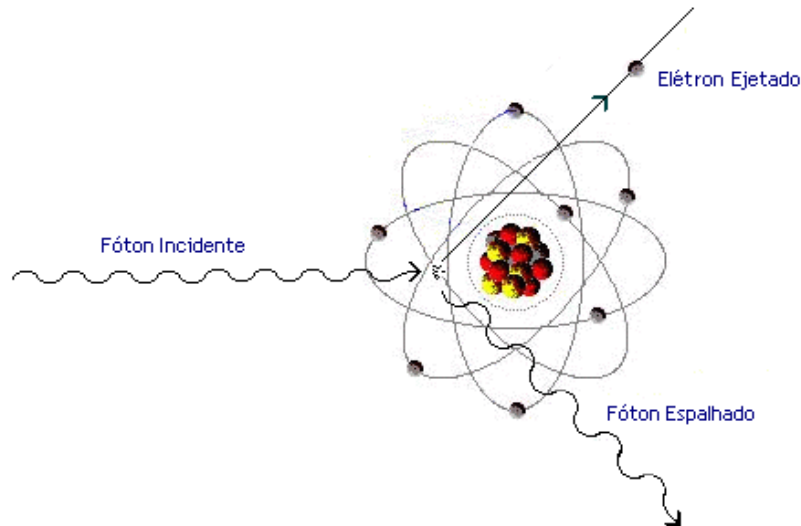
Depois que ocorre o Efeito Fotoelétrico, uma vacância é criada na camada onde o fotoelétron foi ejetado, e essa vacância é preenchida por um elétron de uma camada mais energética, ou seja, uma camada mais externa. Com isso, ocorre a emissão de Raios X característicos ou de elétrons Auger (esses dois 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 esta 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  $\theta$  é o ângulo com que o fóton incidente foi espalhado com relação a sua direção original. Para pequenos ângulos  $\theta$  de espalhamento, pouca energia é transferida (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,

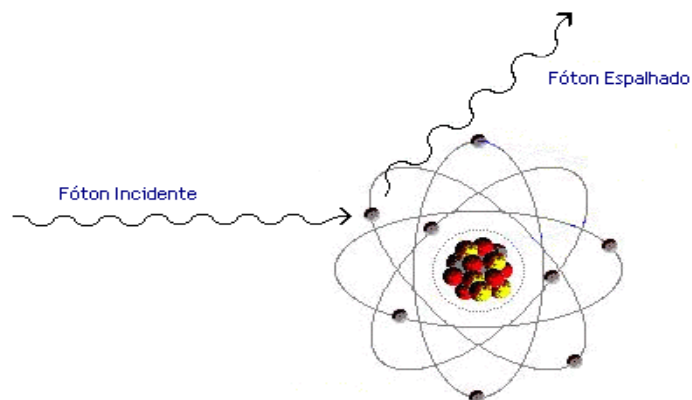
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left( \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \right) \left( 1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + \alpha(1 - \cos\theta)]} \right) \quad (4)$$

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. Para o carbono, o Espalhamento Rayleigh ocorre na região de aproximadamente 20 keV de energia para os fótons incidente, e contribui com um máximo de 15% de participação na atenuação total (TAUHATA, 2003).

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

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

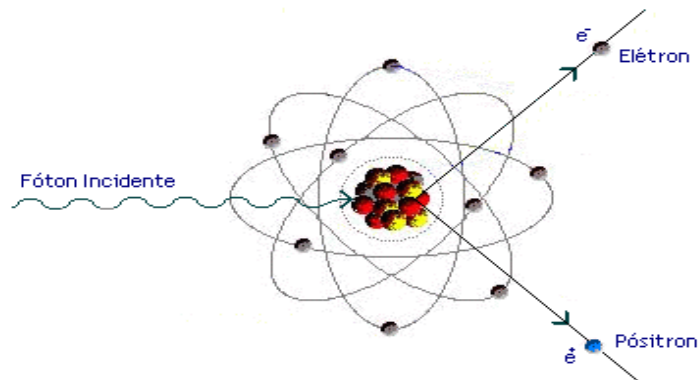
onde,  $f_{(\theta)}$  é o fator de espalhamento atômico,  $\theta$  é o ângulo do espalhamento e  $d\Omega$  é o ângulo sólido na direção de  $\theta$  e  $f_{(\theta)}$  (APPOLONI, 2006).

De acordo com a equação 5, para  $\lambda$  grande,  $f_{\theta} \rightarrow Z$ , e para  $\lambda$  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 (APPOLONI, 2006).

### 3.1.4 Produção de Pares

Uma das formas predominantes de absorção de radiação eletromagnética de alta energia é a produção de par elétron – pósitron. Este fenômeno ocorre quando fótons de energia superior a  $E = 2m_0c^2 = 1,02MeV$ , que é a energia mínima para a produção de pares, incidem em materiais absorvedores de número atômico elevado, e conseqüentemente interagem com o forte campo elétrico nuclear. Nesta interação, o fóton desaparece, e a energia é convertida para a formação de um par elétron – pósitron (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006; KAPLAN, 1978; TAUHATA, 2003).

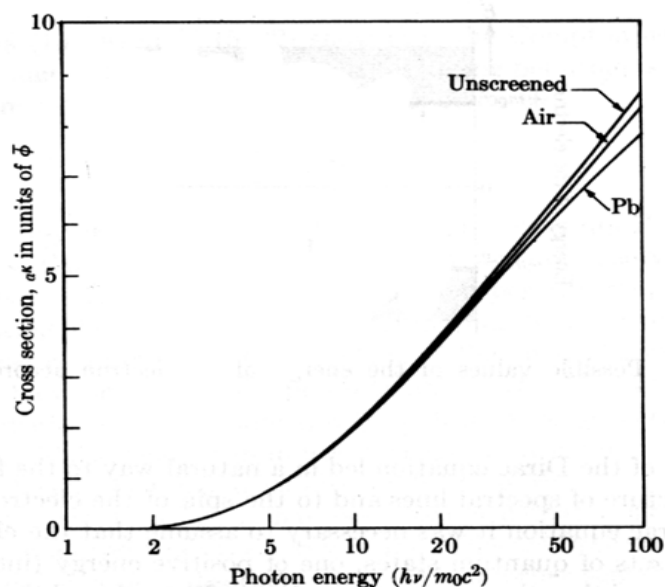
A representação esquemática da Produção de Pares esta ilustrada na Figura 4.



**Figura 4** – Diagrama esquemático da Produção de Pares.

As duas partículas resultantes transferem a sua energia cinética para o meio material, sendo que o pósitron volta a se combinar com um elétron do meio e dá origem a 2 fótons de direções opostas, cada um com energia de 511 keV que é igual à energia de repouso de um elétron, esse fenômeno é chamado de reação de aniquilação (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006; KAPLAN, 1978; TAUHATA, 2003).

A seção de choque para a Produção de Pares pelo campo do núcleo é zero para fótons de energia menores que 1,02 MeV, e aumenta rapidamente para fótons de energia maiores, e ela também é proporcional a  $Z^2$ , como pode ser visto na Figura 5.



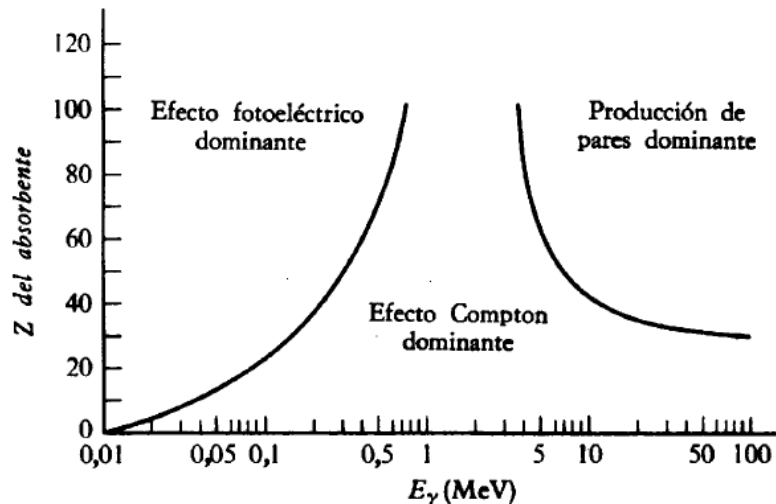
**Figura 5** – Seção de choque para formação de pares por átomo como função da energia do fóton.

A Figura 5 mostra a seção de choque da produção de pares ( $\sigma_p$ ) em função de  $\Phi_0$ , de acordo com a equação 6.

$$\Phi = 5,796 \times 10^{-28} \cdot Z^2 \text{ cm}^2 \quad (6)$$

onde Z é o número atômico (APPOLONI, 2006; KAPLAN, 1978).

Para este trabalho, a Produção de Pares não será relevante devido ao seu elevado limiar de energia (1,02 MeV). Porém, a mesma é um dos principais tipos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo acompanhada por mais dois tipos de interação, o Efeito Fotoelétrico e o Espalhamento Compton. A Figura 6 ilustra a importância relativa desses três principais tipos de interação.



**Figura 6** – Importância relativa dos três tipos principais de interação da radiação eletromagnética com a matéria (BURCHAM, 1974).

### 3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A análise por Fluorescência de Raios X é um método qualitativo 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 7.

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (7)$$

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),  $\epsilon_0$  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 7, os valores das constantes no Sistema Internacional de unidades (SI), temos que a energia é dada por

$$E = \frac{13,65(Z - b)^2}{n^2} \quad (8)$$

Analisando a equação 8, 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

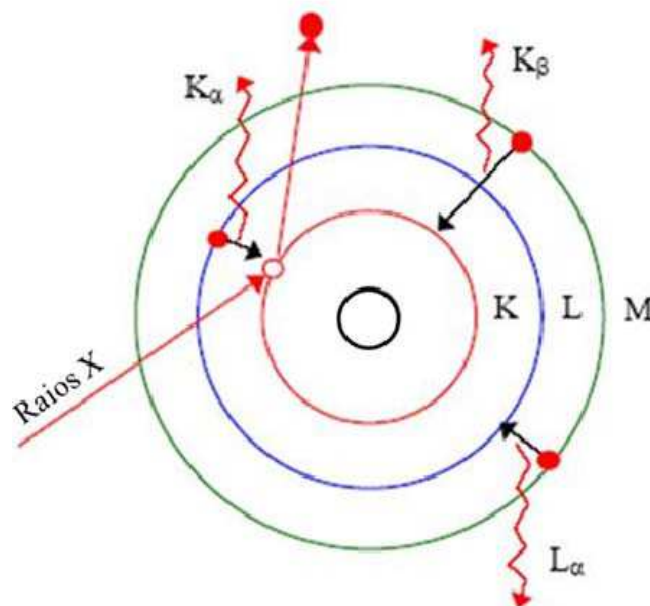
depende da diferença entre a energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos, como mostra a equação 9 (KNOLL, 2000; NASCIMENTO FILHO, 1999).

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (9)$$

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  $K_\alpha$  ou  $K_\beta$ , respectivamente, sendo que a probabilidade de ocorrer a emissão do Raio X  $K_\alpha$  é maior que a emissão do  $K_\beta$ ; e quando a vacância situada na camada L é preenchida por um elétron das camadas M ou N, ocorrerá a emissão dos Raios X  $L_\alpha$  ou  $L_\beta$ , respectivamente, como mostra a Figura 7.



**Figura 7** – 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, ..., respectivamente.

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

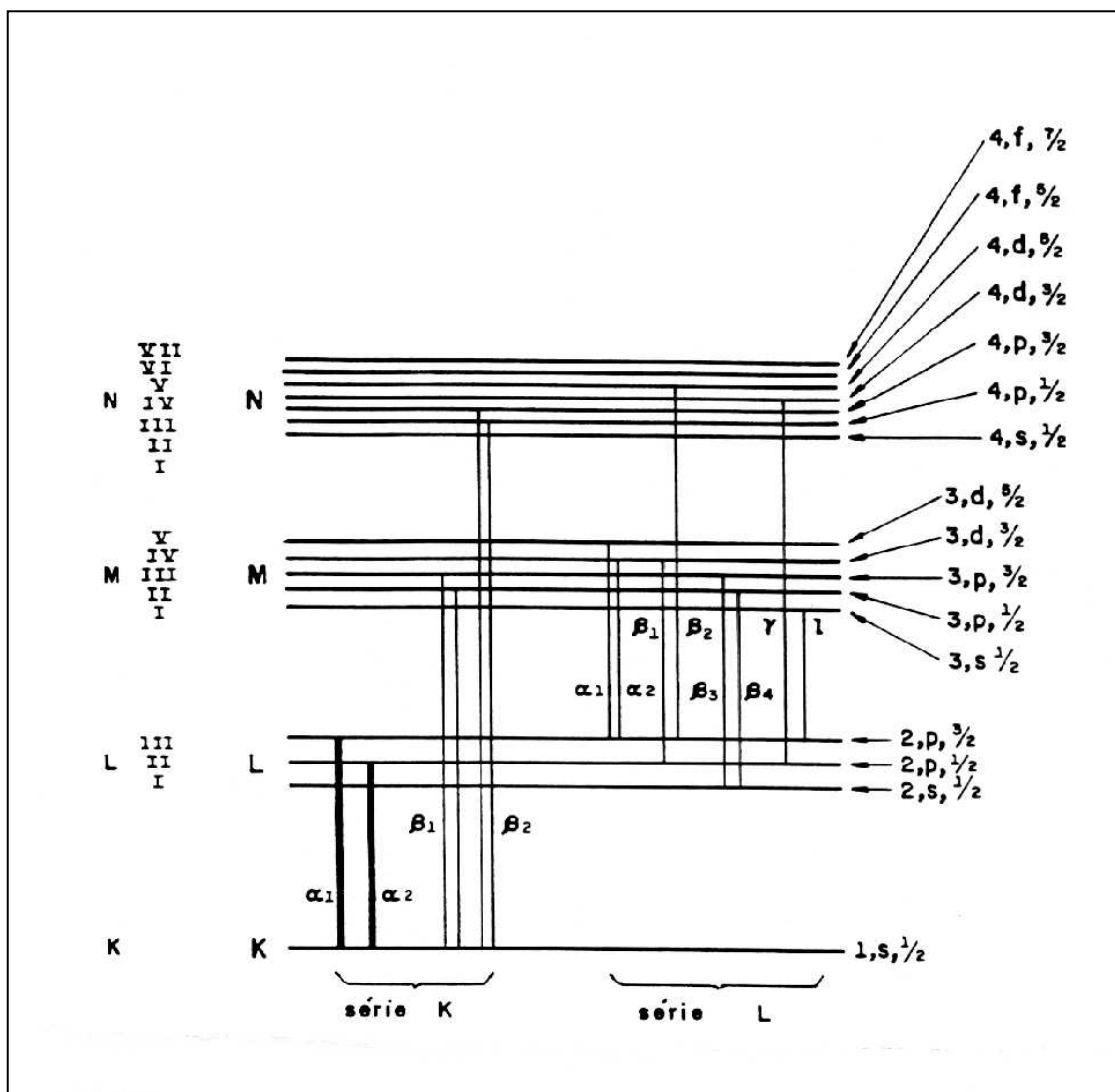
**s** - número quântico de spin, sendo **S** =  $\frac{1}{2}$ .

**J** - número quântico total, onde  $\mathbf{J} = \ell \pm \mathbf{s}$ , 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:

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

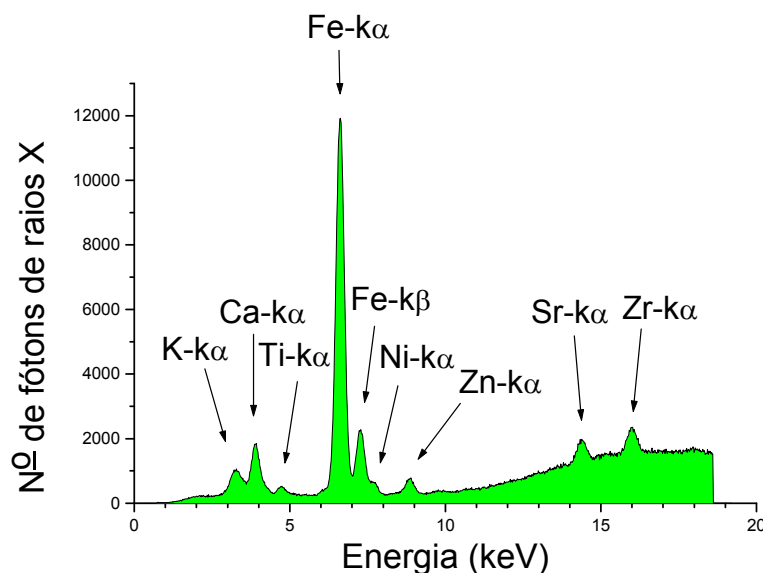
Dessa forma, a Figura 8 mostra o diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais K e L, sendo que a energia dos Raios X característicos é obtida pela Equação 9.



**Figura 8** – 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  $K_{\alpha}$ . 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  $K_{\beta}$  (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 nas Figuras 7 e 9.

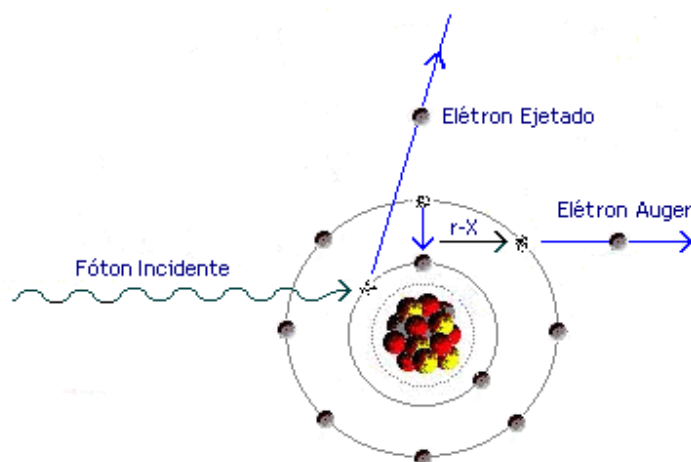


**Figura 9** – Espectro de energia de uma amostra de fragmento cerâmico.

### 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 10.



**Figura 10** – 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  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), que inclui os efeitos fotoelétrico e espalhamento Compton.

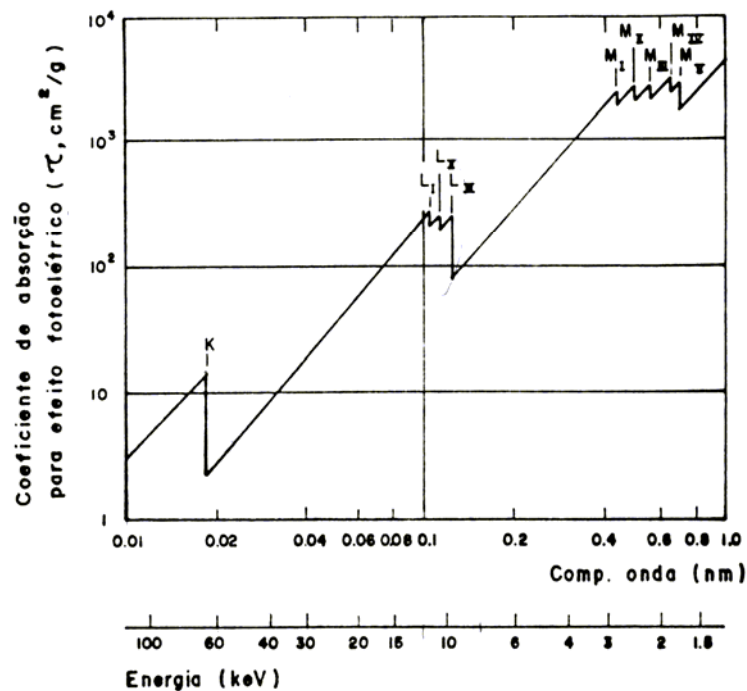
$$\mu = \tau + \sigma \quad (10)$$

onde:

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

$\sigma$  = 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  $\tau$ , que corresponde a aproximadamente 95% do coeficiente de absorção total  $\mu$ . A Figura 11 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 11** – 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 11, as descontinuidades 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:

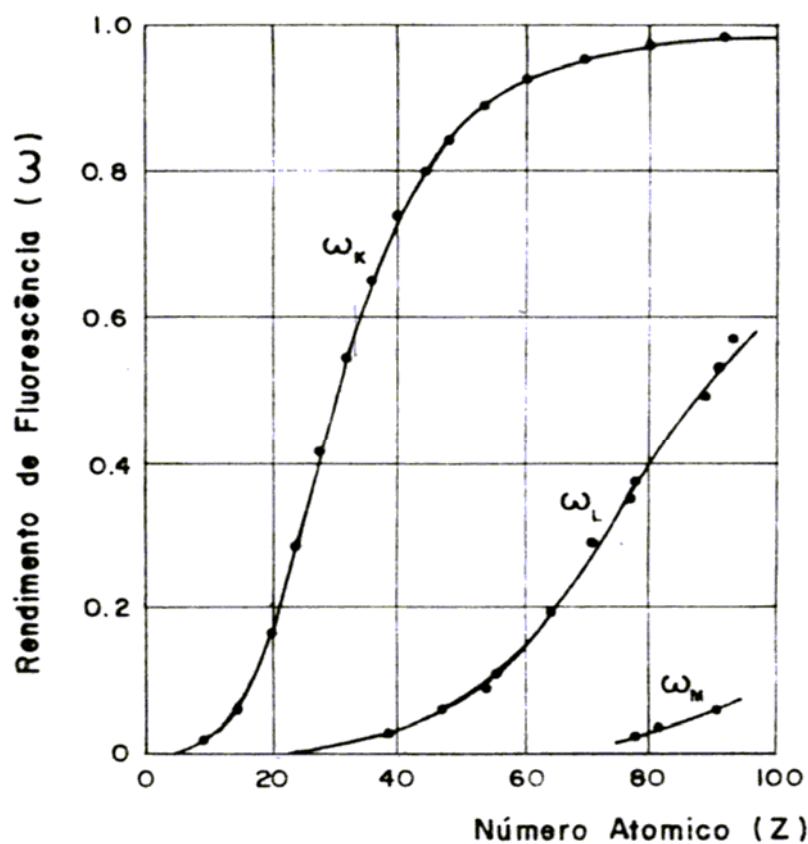
$$W_K = N_f/N_k \quad (11)$$

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 12 mostra o rendimento de fluorescência em função do número atômico dos elementos.



**Figura 12** – 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 Detecção 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 8 e 9 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 LIMITE DE DETECÇÃO

Na análise dos elementos químicos presentes nas amostras de interesse, é de grande importância calcular o limite de detecção, pois ele fornece o menor valor da concentração de um determinado elemento que pode ser detectado

pelo método, e o limite de detecção depende da sensibilidade e do *continuum* ou *background* do espectro de Raios X..

Em um espectro de pulsos de Raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe a amostra, chamada de *background*. Este *background* ocorre devido à detecção do Espalhamento Compton do feixe incidente com a amostra.

Assim sendo, em cada pico no espectro de pulsos de Raios X há uma área correspondente à intensidade líquida dos Raios X característicos de um elemento  $i$ , e sob a intensidade líquida há também a área do *background* (BG) naquela região  $i$ .

A equação do limite de detecção,  $LD_i$ , para cada elemento  $i$  em XRF para amostras semi-espessas e espessas será descrito detalhadamente no Capítulo Materiais e Métodos, item 4.4.2, que discorre sobre a metodologia de análise quantitativa que foi empregada no presente trabalho.

### 3.4 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Outra grandeza que devemos considerar é o limite de quantificação,  $LQ_i$ , que é definido como a menor concentração de um analito que pode ser determinada com um nível aceitável de acurácia e precisão.

O limite de quantificação,  $LQ_i$ , para cada elemento  $i$  em XRF para amostras semi-espessas e espessas será descrito detalhadamente no Capítulo Materiais e Métodos, item 4.4.2, que discorre sobre a metodologia de análise quantitativa que foi empregada no presente trabalho.

### 3.5 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 das medidas referentes à composição química das amostras que serão analisadas. 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.

$$DE_{a,b} = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2]^{1/2} \quad (12)$$

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 no sítio arqueológico do Sambaqui do Bacanga, localizado no Parque Estadual do Bacanga na Ilha de São Luís – MA. Esses fragmentos são caracterizados por apresentarem restos de conchas no tempero<sup>1</sup> 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.

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

---

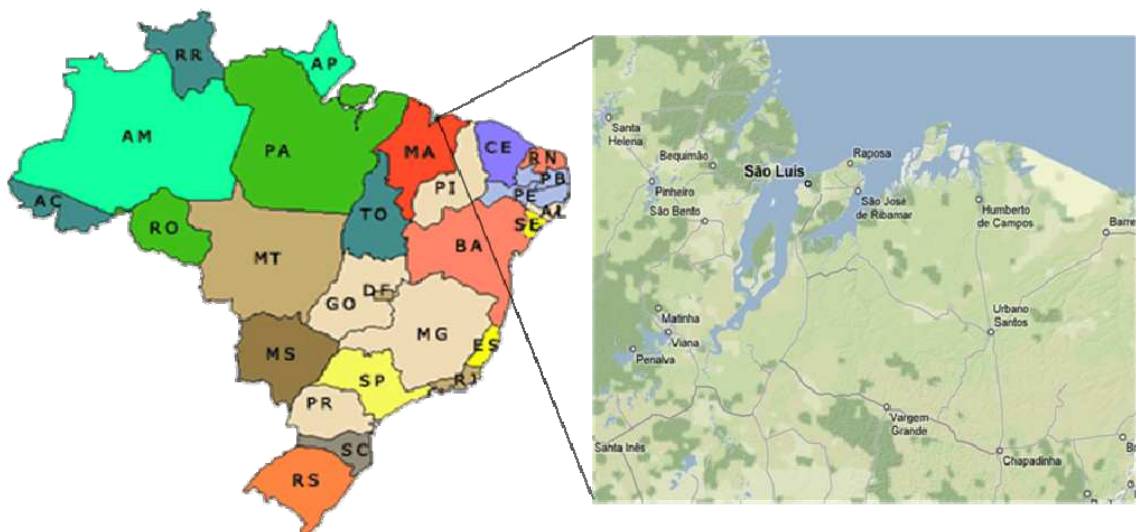
<sup>1</sup> Temperos ou antiplásticos estão presentes na própria argila, em maior ou menor quantidade, em forma de elementos minerais ou naturais que foram agregados naturalmente ou pela ação humana. Esses elementos são materiais estáveis e não solúveis, que não desenvolvem plasticidade em contato com 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).

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.

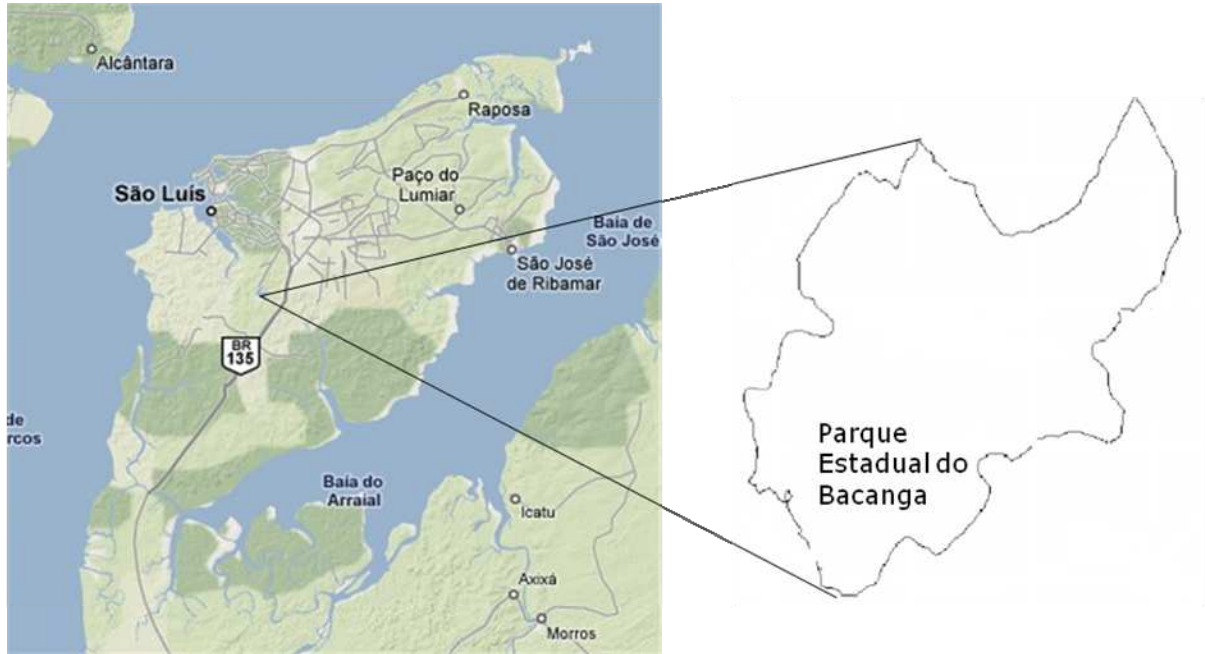
Os sambaquis brasileiros têm uma grande amplitude geográfica sendo apontados em quase todo o litoral e em algumas áreas fluviais. Existem registros desses assentamentos “pela faixa litorânea do Rio Grande do Sul até a Bahia e do Maranhão até o Litoral do Pará, incluindo o Baixo Amazonas” (GASPAR, 2000).

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).

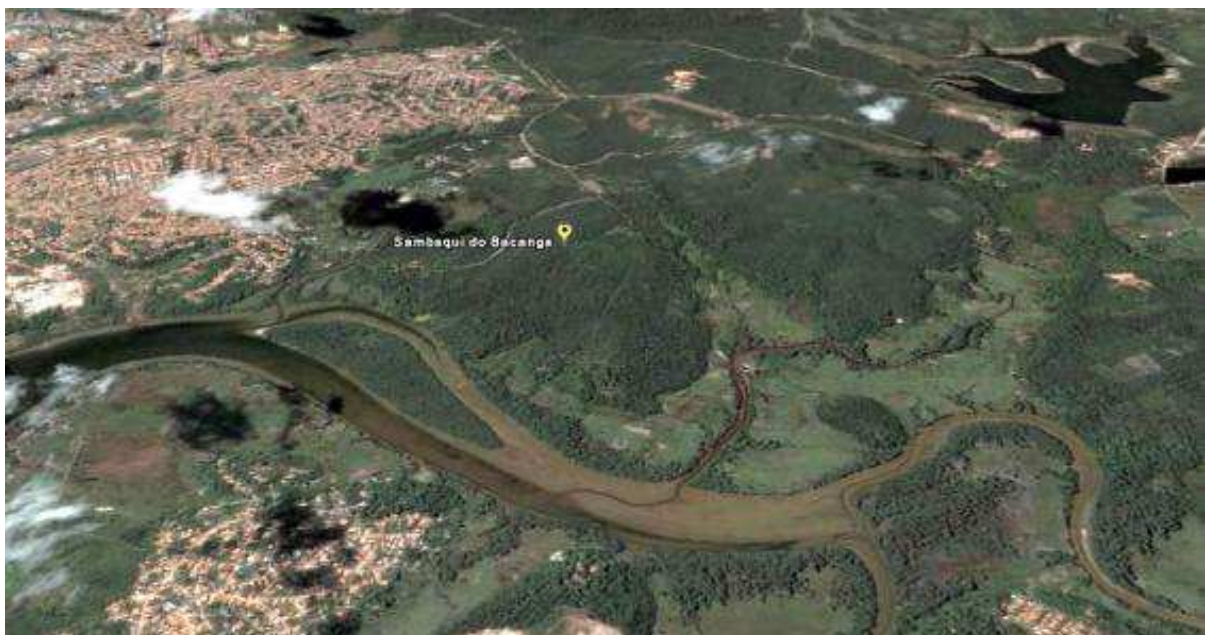
O sítio arqueológico Sambaqui do Bacanga está localizado na área centro-oeste da Ilha de São Luís do Maranhão, na região banhada pelo rio Bacanga. O rio Bacanga nasce na Ilha de São Luís, sendo que seu curso encontra-se protegido por unidade de conservação ambiental denominada de Parque Estadual do Bacanga. As Figuras 13, 14 e 15 mostram a localização geográfica deste sítio arqueológico.



**Figura 13** – Mapa do Brasil e da Ilha de São Luís do Maranhão



**Figura 14** – Parque Estadual do Bacanga.



**Figura 15** – 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, e 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.).

#### 4.1.2 Coleta Estratificada dos Fragmentos

Nas escavações realizadas no sítio arqueológico do Sambaqui do Bacanga foram coletados centenas de fragmentos cerâmicos, sendo que para este trabalho serão analisados 68 fragmentos que foram escolhidos pelo arqueólogo, de forma que esses fragmentos constituem uma mínima representatividade dentre as centenas de fragmentos escavados.

Os 68 fragmentos são provenientes dos seguintes setores: Área de Escavação 1, Trincheira Exploratória, Perfil 1 e Perfil 2.

Os fragmentos coletados foram separados em 22 saquinhos (amostras), sendo que os critérios para a separação foram: estratigrafia, localidade da escavação dentro de cada setor e a data da escavação.

A Tabela 1 mostra a descrição dos setores escavados no Sambaqui do Bacanga.

**Tabela 1 – Setores escavados no Sambaqui do Bacanga.**

<b>Setor da escavação</b>	<b>Cota altimétrica (m)</b>	<b>Área de escavação (m<sup>2</sup>)</b>
Área de escavação 1	74	20
Trincheira exploratória	72	16
Perfil 1	72	4,45
Perfil 2	70	3

As Tabelas 2, 3, 4 e 5 descrevem os fragmentos coletados em cada um dos setores.

**Tabela 2 – Informações dos fragmentos do setor Área de Escavação 1.**

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de fragmentos</b>	<b>Estratigrafia (cm)</b>
Amostra 02	01	Superfície
Amostra 10	03	Superfície
Amostra 11	02	Superfície
<b>Total</b>	<b>06</b>	<b>01</b>

**Tabela 3** – Informações dos fragmentos do setor Trincheira Exploratória.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de fragmentos</b>	<b>Estratigrafia (cm)</b>
Amostra 03	01	Superfície
Amostra 09	02	Superfície
Amostra 20	11	Superfície
Amostra 15	02	125
Amostra 05	01	128
Amostra 12	03	128
Amostra 17	03	135
Amostra 18	02	138
Amostra 07	08	144
Amostra 01	01	150
<b>Total</b>	<b>34</b>	<b>07</b>

**Tabela 4** – Informações dos fragmentos do setor Perfil 1.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de fragmentos</b>	<b>Estratigrafia (cm)</b>
Amostra 04	01	0 – 8
Amostra 14	02	10 – 20
Amostra 06	01	80
Amostra 22	04	113
Amostra 21	07	125
Amostra 19	06	132
Amostra 08	03	140
<b>Total</b>	<b>24</b>	<b>07</b>

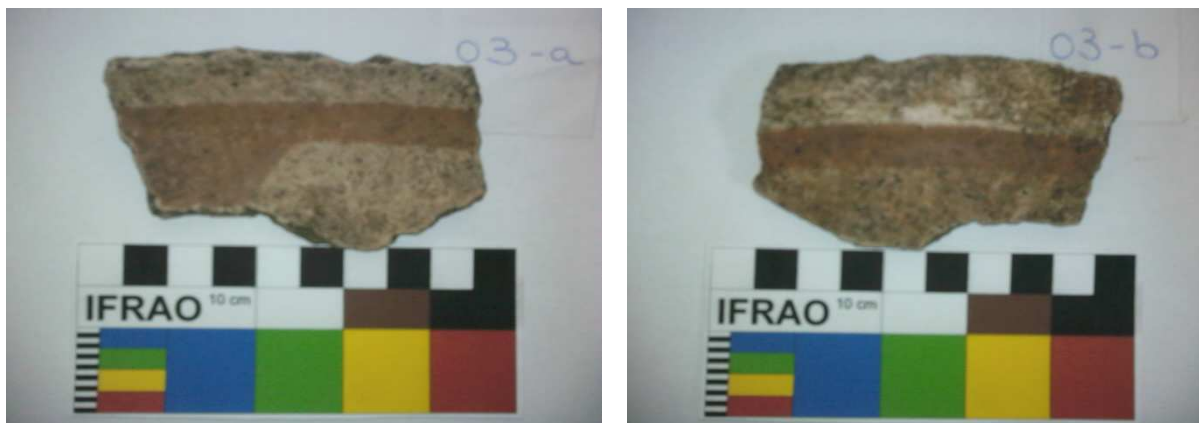
**Tabela 5** – Informações dos fragmentos do setor Perfil 2.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de fragmentos</b>	<b>Estratigrafia (cm)</b>
Amostra 13	02	30 – 35
Amostra 16	02	40
<b>Total</b>	<b>04</b>	<b>02</b>

#### 4.1.3 Fotos das Cerâmicas

As Figuras 16 e 17 mostram as fotos de dois fragmentos cerâmicos que apresentam características peculiares, pois um deles é o único fragmento que

contém vestígio de pintura, e o outro por ter um formato parecido com uma cabeça de peixe-boi. As fotos dos outros fragmentos estão no Anexo I.



**Figura 16** – Amostra 03 coletada no setor Trincheira Exploratória.

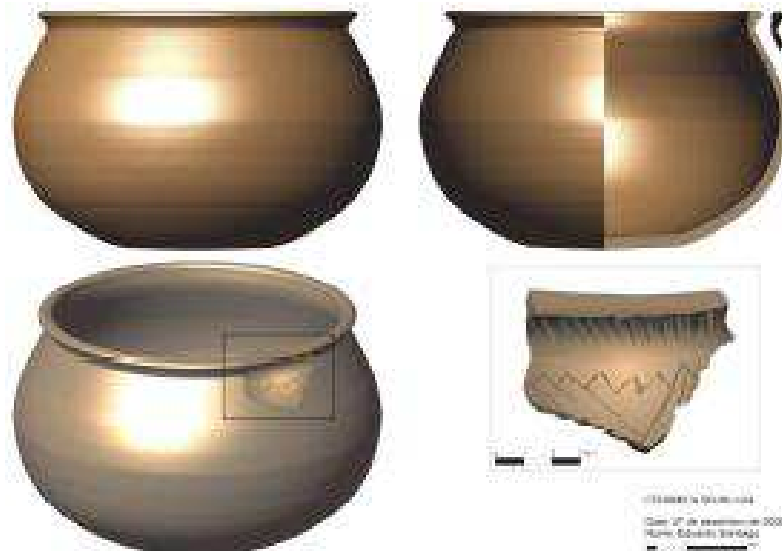


**Figura 17** – Amostra 06 coletada no setor Perfil 1.

A partir dos fragmentos coletados, o arqueólogo Arkley Bandeira fez algumas reconstruções dos objetos cerâmicos originais. As Figuras 18 e 19 mostram a reconstrução de um prato e de um vaso respectivamente.



**Figura 18** – Foto da reconstrução de um prato (6 cm de altura e 27 cm de diâmetro) (BANDEIRA, 2008).



**Figura 19** – Foto da reconstrução de um vaso (34 cm de altura e 41 cm de abertura) (BANDEIRA, 2008).

#### 4.1.4 Fotos das Escavações

As Figuras 20, 21, 22 e 23 mostram as escavações realizadas em cada setor do sítio arqueológico estudado.



**Figura 20** – Fotos da escavação do setor Trincheira Exploratória. (foto Arkley Bandeira)



**Figura 21** – Foto da escavação do setor Perfil 1. (foto Arkley Bandeira)



**Figura 22** – Foto da escavação do setor Perfil 2. (foto Arkley Bandeira)



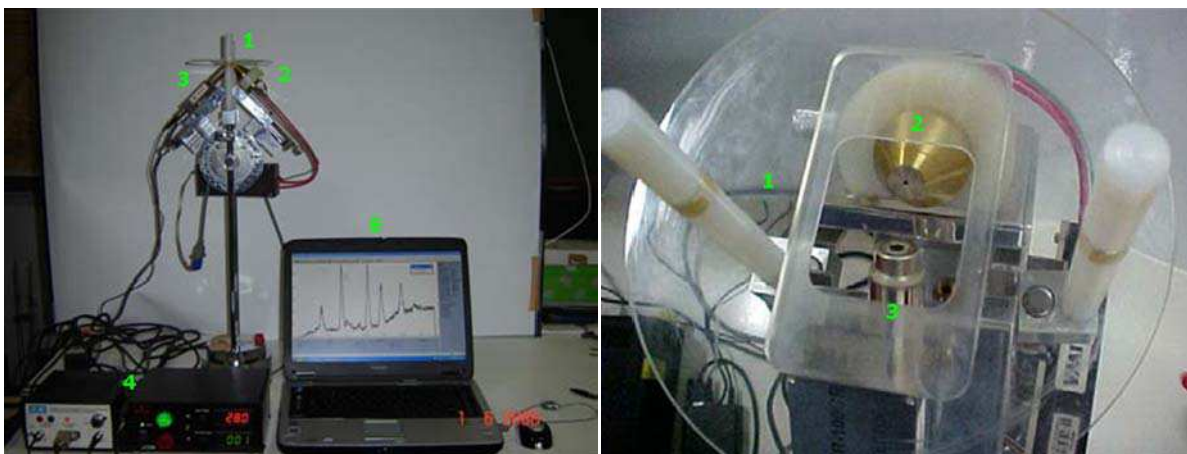
**Figura 23** – Foto da escavação do setor Área de Escavação 1. (foto Arkley Bandeira)

#### 4.2 SISTEMA PORTÁTIL DE EDXRF

O sistema portátil de EDXRF (PXRF-LFNA-02) utilizado para a irradiação/detecção dos fragmentos é composto por um mini-tubo de Raios X de 4W

com anodo de Ag, filtro de Ag de 50  $\mu\text{m}$  e spot de aproximadamente 5 mm de diâmetro (Moxtek, Inc.); um detector de Raios X tipo Si-PIN com pré-amplificador XR-100CR (AMPTEK Inc.), resolução em energia de 221 eV para a linha do Mn de 5,9 keV, janela de Be de 25  $\mu\text{m}$  e um sistema de resfriamento termoelétrico por Efeito Peltier; módulo com fonte de alta tensão e amplificador conjugados PX2CR (AMPTEK Inc.); analisador multicanal modelo MCA8000A (AMPTEK Inc.); um módulo de posicionamento do sistema de excitação-deteção com graus de liberdade XYZ e rotação com respeito à amostra analisada; e um notebook para aquisição e armazenamento dos dados. A Figura 24 mostra o sistema utilizado para fazer as medidas.

As condições de medidas foram 28 kV e 5  $\mu\text{A}$  no mini-tubo de Raios X e um tempo de aquisição de 500 segundos.



**Figura 24** – Sistema portátil de Fluorescência de Raios X: (1) Porta amostra, (2) Mini tubo de Raios X, (3) Detector de Raios X, (4) Eletrônica padrão e (5) Notebook.

#### 4.3 AMOSTRAS CERTIFICADAS

As amostras de referência certificadas utilizadas na quantificação de alguns elementos que constituem os fragmentos cerâmicos são provenientes do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (32-Argila Plástica e IPT 42-Argila São Simão), da Agência Internacional de Energia Atômica (Solo Soil-7), e da MINTEK (Cerâmica SARM-69).

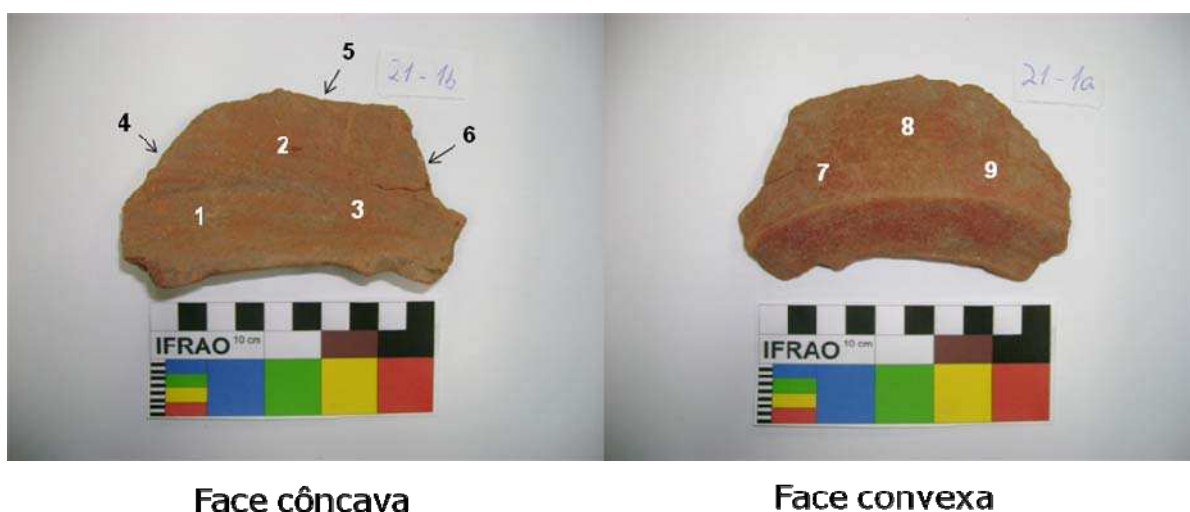
Para que as amostras certificadas fossem analisadas, as mesmas foram confeccionadas na forma de pastilha de 1,7 gramas. Essas pastilhas foram irradiadas com as mesmas condições de medidas dos fragmentos cerâmicos, ou seja, 28 kV e 5  $\mu$ A no mini-tubo de Raios X e um tempo de aquisição de 500 segundos.

#### 4.4 METODOLOGIA DE ANÁLISE

Os 68 fragmentos analisados estavam separados em 22 saquinhos (amostras), sendo que esses foram numerados de 1 a 22 conforme a ordem em que as medidas foram realizadas.

Tiraram-se fotos dos fragmentos para marcar os pontos que foram medidos e também para ter imagens dos mesmos.

Foram feitas em média 9 medidas para cada fragmento, sendo 3 medidas na face côncava, 3 na face convexa e 3 na pasta cerâmica. A Figura 25 mostra os pontos medidos na amostra 21.1.



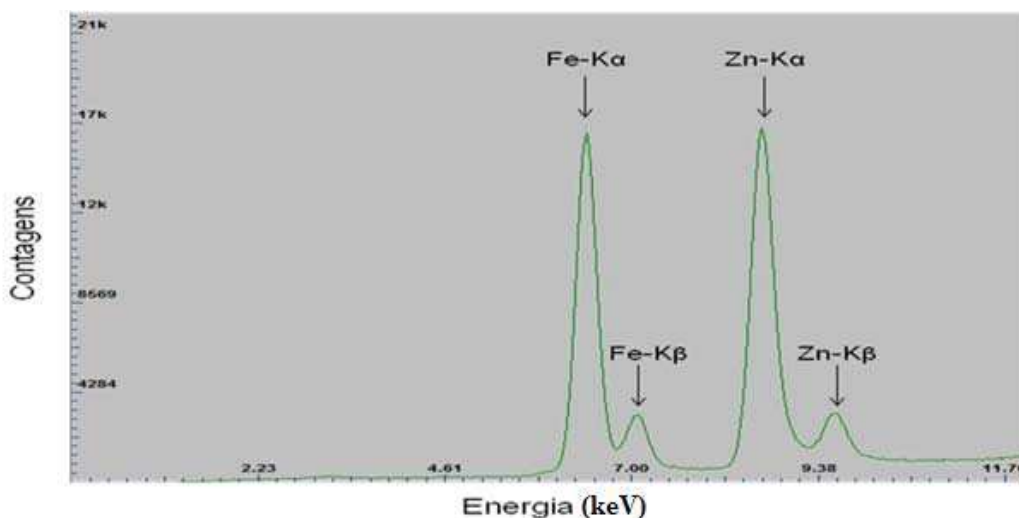
Face côncava

Face convexa

**Figura 25** – Foto mostrando os pontos que foram medidos num dos fragmentos cerâmicos.

Para a aquisição dos espectros, foi utilizado o software PMCA que acompanha o sistema de detecção. Porém, antes de fazer qualquer medida é

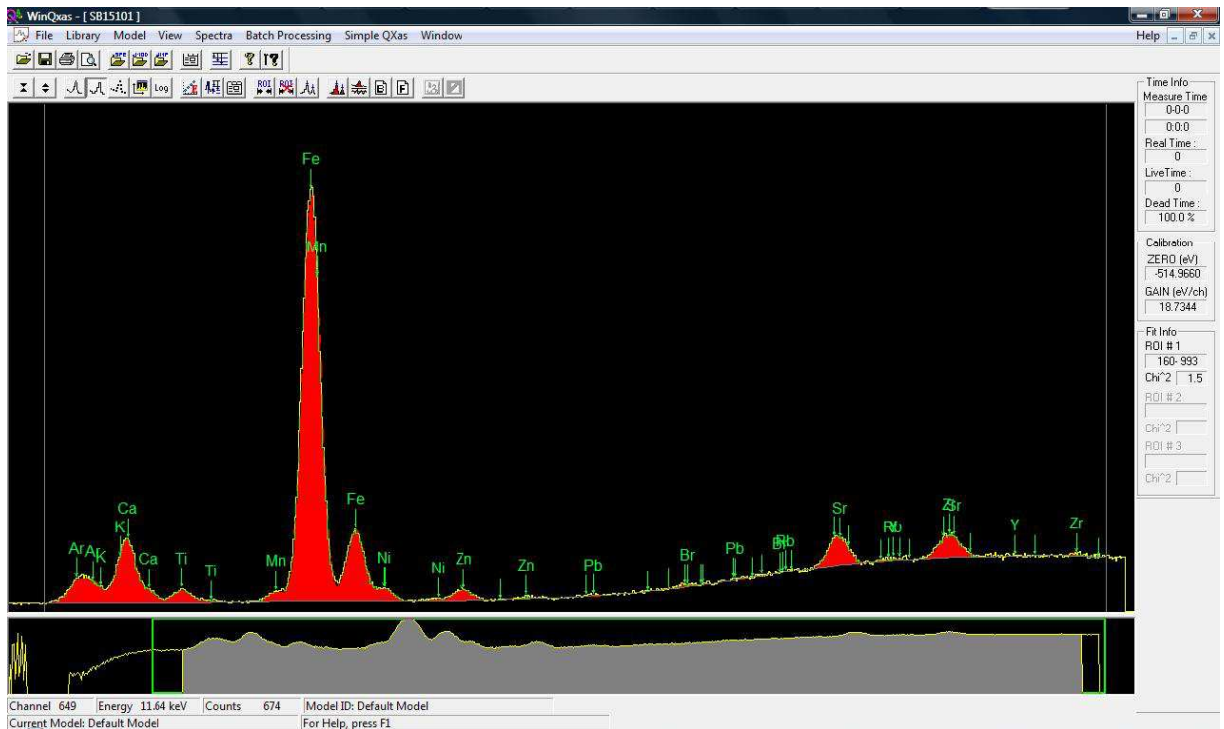
necessário que este software seja calibrado, ou seja, relacionar o canal de aquisição com a energia correspondente. Para obter os espectros de calibração, foram utilizados padrões de Fe e Zn, a Figura 26 mostra um espectro de calibração.



**Figura 26** – Espectro de calibração utilizando padrões de Fe e Zn, no software PMCA.

A análise da área líquida e a desconvolução dos picos de cada espectro foram realizadas utilizando o software Quantitative X-Ray Analysis (WinQXAS), distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Com esse software, foram obtidas as contagens, o desvio padrão e a contagem de fundo para cada elemento químico identificado no espectro de cada amostra. Como o software WinQXAS analisa apenas espectros no formato \*.spe, utilizou-se o software WinSPEDAC que converte o espectro do formato \*.asc, proveniente do PMCA, em \*.spe.

A Figura 27 mostra um exemplo do funcionamento do software WinQXAS para a análise dos espectros, juntamente com os parâmetros obtidos pelo mesmo para a amostra 15.1.



WinQXAS version 1.30, Aug 2001 Dec, 02 2008 08:02:52

Document filename: SB15101  
Spectrum ID:  
Model ID: Default Model

---

Fitting Region: channels 160 - 993, Chisquare = 1.5

Line	E(KeV)	Peak area	st dev	Chi-sq
Ar - KA1	2.957	10554	± 205	2.6
Ar - KB1	3.191	8442	± 313	2.6
K - KA1	3.313	2331	± 327	2.7
K - KB1	3.590	1133	± 548	1.4
Ca - KA1	3.691	32446	± 534	1.4
Ca - KB1	4.013	5792	± 167	1.0
Ti - KA1	4.509	6776	± 148	1.4
Ti - KB1	4.932	1228	± 118	1.3
Mn - KA1	5.895	5176	± 148	2.2
Mn - KB1	6.491	26047	± 1926	3.2
Fe - KA1	6.399	194475	± 1964	4.4
Fe - KB1	7.059	38255	± 251	4.0
Ni - KA1	7.478	4341	± 104	1.5
Ni - KA2	7.461	2221	± 53	1.5
Ni - KB1	8.265	816	± 119	1.3
Zn - KA1	8.639	3920	± 92	1.1
Zn - KA2	8.616	2013	± 47	1.1
Zn - KB1	9.572	1157	± 118	1.2
Br - KA1	11.924	1023	± 113	1.0
Br - KA2	11.878	534	± 59	1.0
Br - KB1	13.289	-37	± 451	0.9
Br - KB2	13.470	-3	± 34	1.5
Rb - KA1	13.395	494	± 318	1.5
Rb - KA2	13.336	256	± 165	1.2
Rb - KB1	14.958	279	± 1027	0.9
Rb - KB2	15.185	32	± 118	1.1
Sr - KA1	14.185	11285	± 225	1.2
Sr - KA2	14.098	5871	± 117	1.1
Sr - KB1	15.832	4828	± 608	0.9
Sr - KB2	16.085	619	± 78	0.7
Y - KA1	14.958	705	± 710	0.9
Y - KA2	14.883	368	± 370	1.1
Y - KB1	16.734	430	± 277	1.3
Y - KB2	17.015	58	± 38	0.8
Zr - KA1	15.775	6319	± 433	0.9
Zr - KA2	15.691	3301	± 226	0.8
Zr - KB1	17.663	1199	± 327	1.0
Zr - KB2	17.970	171	± 47	482.3
Pb - L2M4	12.614	467	± 201	1.1
Pb - L2M4	14.764	102	± 44	0.9
Pb - L2M1	11.349	13	± 5	1.3
Pb - L2M1	14.308	3	± 1	1.3
Pb - L2O4	15.178	14	± 6	1.1
Pb - L2O1	15.053	1	± 0	1.2
Pb - L2M3	12.127	1	± 0	1.6
Pb - L3M5	10.552	511	± 118	1.0
Pb - L3M4	10.450	58	± 13	0.9
Pb - L3N5	12.623	106	± 24	1.0
Pb - L3N4	12.601	12	± 3	1.1
Pb - L3M1	9.185	29	± 7	0.8
Pb - L3N1	12.143	8	± 2	1.5
Pb - L3O1	12.888	2	± 0	1.1

Current Model: Default Model Page 1

Figura 27 – Exemplo da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos, juntamente com o ajuste utilizado, onde foram utilizadas as linhas KA de cada elemento.

Para as análises dos dados obtidos pelo WinQXAS, foram consideradas apenas as intensidades (área líquida dividida pelo tempo de aquisição) dos elementos químicos cujas áreas líquidas eram maiores que três vezes seu desvio padrão. Depois disso foi calculada a média das intensidades, de cada elemento químico, das três medidas para cada face (côncava e convexa) e também para a pasta cerâmica. Esse procedimento foi feito para cada um dos 68 fragmentos analisados.

#### 4.4.1 Análise Qualitativa

Com as médias das intensidades dos elementos químicos obtidos para cada face (côncava e convexa) e para a pasta cerâmica de cada fragmento analisado, foram construídos gráficos do tipo “intensidade versus amostra” para cada elemento químico. Nestes gráficos estão ilustradas as intensidades de cada face e também a intensidade da pasta cerâmica para cada fragmento. Os gráficos foram construídos utilizando o programa Origin 7.0.

Esses gráficos foram construídos para todos os fragmentos de cada um dos setores do sítio arqueológico estudado. Com isso, pôde-se verificar a existência de vestígio de pintura nos fragmentos, e também verificar se existe algum tipo de tratamento diferente nas faces (côncava e convexa) em relação à pasta cerâmica dos mesmos.

#### 4.4.2 Análise Quantitativa

Foram realizadas 5 medidas em cada pastilha das amostras certificadas, sendo que a aquisição e a análise dos espectros foram realizadas da mesma forma que a dos fragmentos, descrita anteriormente no item 4.4.

Diante dos resultados obtidos através da análise dos espectros das amostras certificadas, foi possível identificar entre as mesmas, elementos comuns,

tais como: K, Ti e Fe. A partir disso foram construídas as curvas de calibração (intensidade versus concentração) para cada um desses elementos certificados.

Para a construção da curva de calibração dos elementos K e Fe foram utilizados os padrões Argila São Simão e SARM 69, e para o elemento Ti, os padrões Argila Plástica e Soil 7.

A partir da construção da curva de calibração, obteve-se a equação de calibração referente a cada um dos três elementos citados anteriormente, sendo que a validação da curva construída foi realizada utilizando o padrão Argila Plástica para os elementos K e Fe e o padrão SARM 69 para o elemento Ti. O teste de Z score, que representa uma avaliação de laboratório, foi empregado para realizar o teste de validação, ou seja, o teste de exatidão, definido pela seguinte equação:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_{ref})}{S_{ref}} \quad (13)$$

onde  $X_{lab}$  é o valor de concentração medido,  $X_{ref}$  é o valor da concentração do material de referência e  $S_{ref}$  é o valor do desvio padrão da concentração do material de referência. A avaliação pode ser feita (segundo ISO Guia 43) de acordo com o seguinte critério de decisão (BONA, 2007; INMETRO, 2007):

$|Z| \leq 2 \Rightarrow$  resultado satisfatório;

$2 < |Z| \leq 3 \Rightarrow$  resultado questionável;

$|Z| > 3 \Rightarrow$  resultado insatisfatório.

Após as curvas de calibração terem sido validadas, utilizou-se a equação referente às mesmas para calcular a concentração dos elementos K, Fe, Ti pertencentes a 15 fragmentos cerâmicos, relacionados às suas respectivas estratigrafias (15) identificadas no sítio arqueológico estudado.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados para cada um dos fragmentos analisados e também para os padrões utilizados na validação, assim os resultados puderam ser analisados com maior segurança. O cálculo do LD e LQ foi realizado da seguinte forma:

i.Primeiramente, calculou-se a indensidade do fundo sob o pico de interesse para cada um dos três elementos (K, Ti e Fe) fazendo uso da seguinte equação,

$$I_F^i = \frac{\sqrt{N_F^i}}{t} \quad (14)$$

onde  $N_F$  é a contagem do fundo sob o pico de interesse,  $i$  é o elemento químico de interesse e  $t$  é o tempo de irradiação da amostra.

ii.Em seguida, calculou-se a intensidade do LD ( $I_{LD}$ ) e LQ ( $I_{LQ}$ ) utilizando as seguintes equações,

$$I_{LD}^i = 3I_F^i \quad (15)$$

$$I_{LQ}^i = 10I_F^i \quad (16)$$

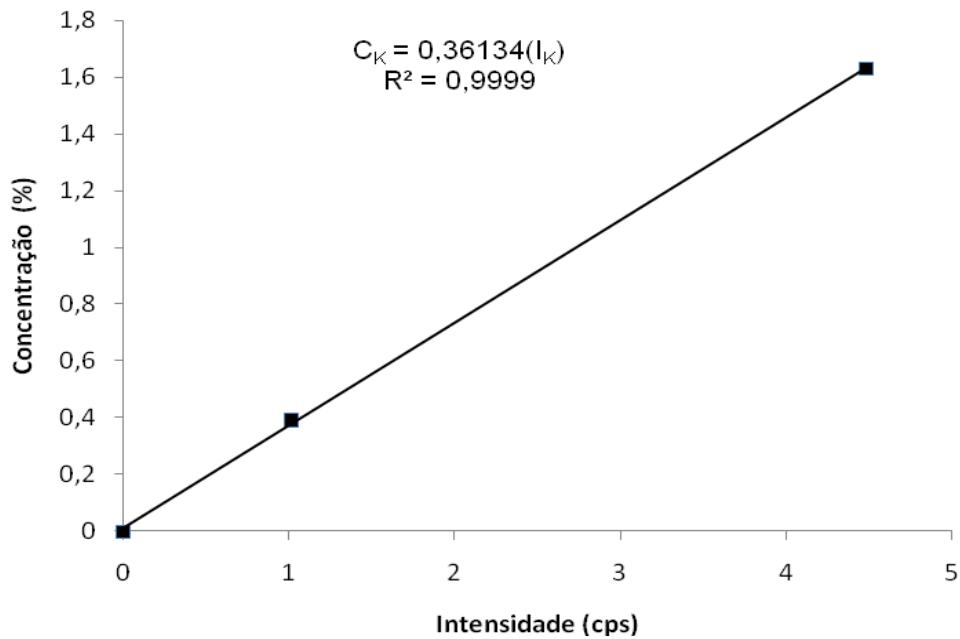
Substituindo a Equação 14 nas Equações 15 e 16, temos:

$$I_{LD}^i = 3 \frac{\sqrt{N_F^i}}{t} \quad (17)$$

$$I_{LQ}^i = 10 \frac{\sqrt{N_F^i}}{t} \quad (18)$$

iii.Depois de calculado o  $I_{LD}$  e  $I_{LQ}$  para o elemento de interesse, substitui-se esse valor na equação de calibração do mesmo elemento, com isso calculou-se o valor da concentração do LD e LQ.

Para esclarecer as etapas descritas acima a respeito do cálculo do LD e LQ, um exemplo da curva de calibração do elemento K construída a partir dos padrões Argila São Simão e SARM 69 é ilustrado na figura a seguir.



**Figura 28** – Curva de calibração para o elemento K.

Na Figura 28 está ilustrado a curva de calibração para o K juntamente com a sua equação de calibração. Substituindo a equação 17 na equação de calibração do K, obtém-se a equação do LD para este elemento. A equação do LQ é calculada substituindo a equação 18 na equação de calibração para o K. Essas equações do LD e LQ para o K estão apresentadas a seguir.

$$LD_K = 0,36134(3I_F^K) \quad (19)$$

$$LQ_K = 0,36134(10I_F^K) \quad (20)$$

Essas etapas descritas acima também foram empregadas para o cálculo do LD e LQ dos elementos K e Ti.

Para o cálculo da concentração de cada um dos três elementos (K, Ti e Fe) pertencentes à pasta dos fragmentos cerâmicos, substituiu-se o valor da intensidade do elemento obtido em cada um dos cinco pontos medidos na pasta cerâmica na equação de calibração do respectivo elemento. E esse procedimento foi realizado para o cálculo da concentração dos três elementos estudados. Depois do cálculo da concentração, foi calculado o desvio padrão dos três elementos.

#### 4.4.3 Análise de Agrupamento

Para a análise de agrupamento utilizaram-se as intensidades 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.

Na análise de agrupamento, os 68 fragmentos cerâmicos foram identificados apenas por suas estratigrafias, e não foram levados em conta os setores destes fragmentos, pois para a arqueologia o importante é estudar os fragmentos de acordo com a estratigrafia, e verificar as possíveis semelhanças químicas entre os fragmentos de mesma estratigráfica e também de estratigrafias diferentes.

Antes de fazer a análise de agrupamento, fez-se um estudo para verificar quais elementos químicos ou quais combinações de elementos químicos que agrupam melhor os fragmentos cerâmicos de acordo com as suas similaridades químicas. Para isso construíram-se gráficos bidimensionais de “elemento versus elemento” e combinação desses elementos. Para construir os gráficos utilizou-se o programa Origin 7.0.

Após a verificação dos elementos químicos que melhor caracterizam os fragmentos cerâmicos, os mesmos foram utilizados para fazer a análise de agrupamento, que foi descrita no item 3.5, para construir os dendogramas. Para construir o dendograma utilizou-se o programa de estatística “Statistical Package for the Social Sciences” (SPSS) e o método utilizado pelo programa para fazer o agrupamento foi o Ward.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE QUALITATIVA

Foi possível observar os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Pb nos diferentes fragmentos analisados. Os desvios estatísticos destas

determinações foram em geral de 1% para o Fe, 5% para o Ca, de 5 a 10% para o Sr, Zr, Mn, Ti e Zn, e de 20 a 25% para o K, Br, Rb, Y e Pb.

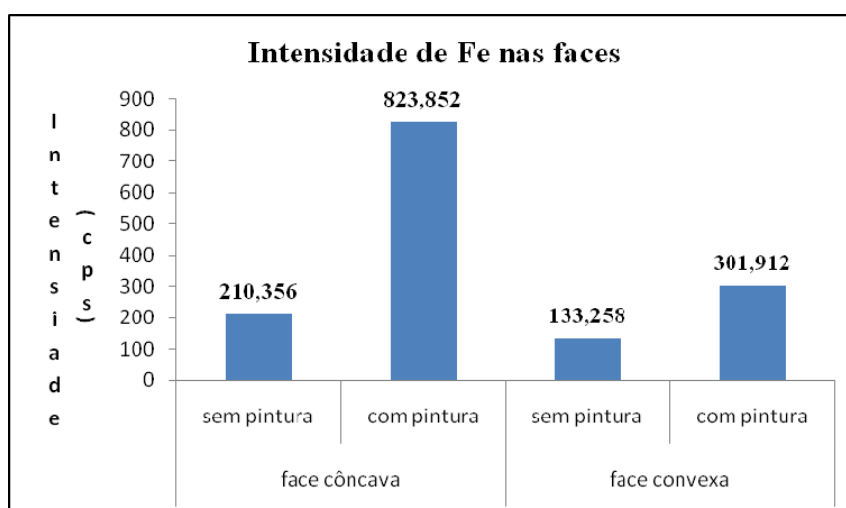
Os elementos Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr e Zr apareceram na pasta cerâmica de todos os 68 fragmentos analisados, indicando que estes elementos estão presentes na composição da argila utilizada na fabricação destas cerâmicas.

Para verificar a existência de vestígio de pintura e também de algum tipo de tratamento diferente nas faces em relação à pasta cerâmica, foram construídos 12 gráficos para cada elemento químico observado nas amostras, esses gráficos foram construídos para cada um dos quatro setores de escavação.

A seguir, serão apresentados os resultados para cada setor separadamente.

#### I. Resultados do setor Trincheira Exploratória

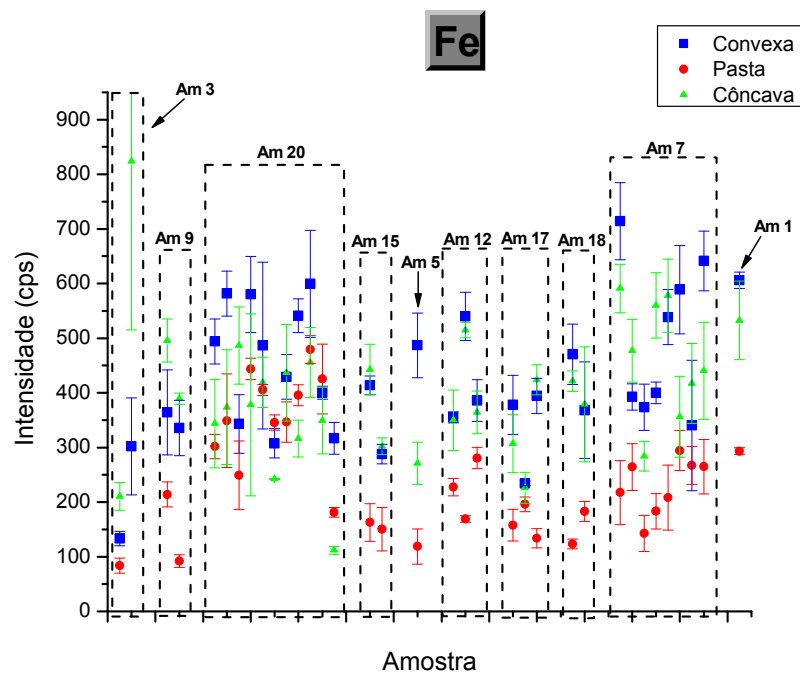
Analisando a amostra 3, que é o único fragmento que podemos visualizar vestígios de pintura, nota-se uma indicação de que as faces côncava e convexa têm maior concentração de Fe nestas regiões com vestígios de pintura em relação a regiões das mesmas faces sem pintura, como mostra a Figura 29.



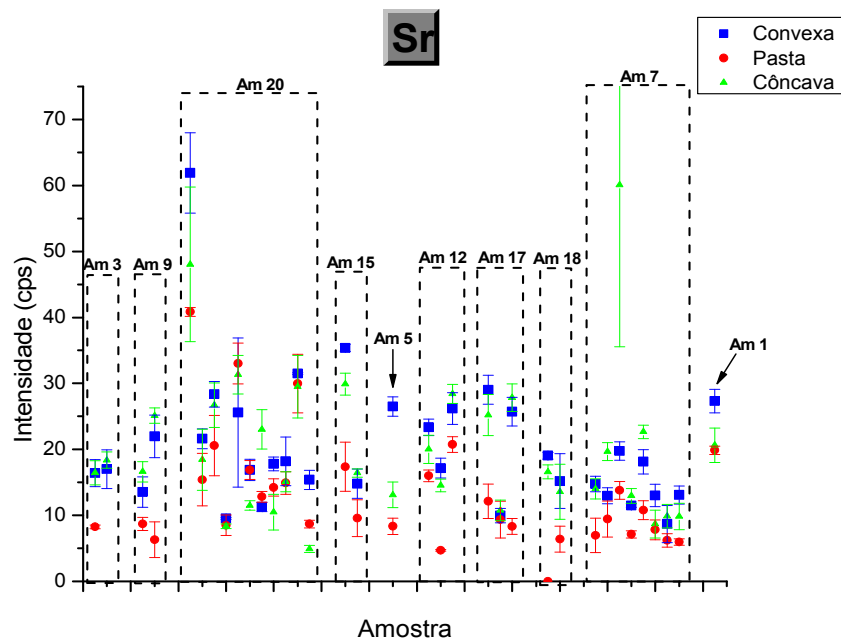
**Figura 29** – Intensidade de ferro nas faces da amostra 3.

Para analisar o vestígio de pintura da amostra 3, os gráficos das Figuras 30 a 35 têm um retângulo separando a mesma amostra, onde as medidas feitas na região sem pintura estão nos pontos do lado esquerdo, e as medidas feitas na região com pintura estão nos pontos do lado direito. Na Figura 30, nota-se que a intensidade de Fe das faces côncava e convexa é maior na região com pintura em relação à região sem pintura.

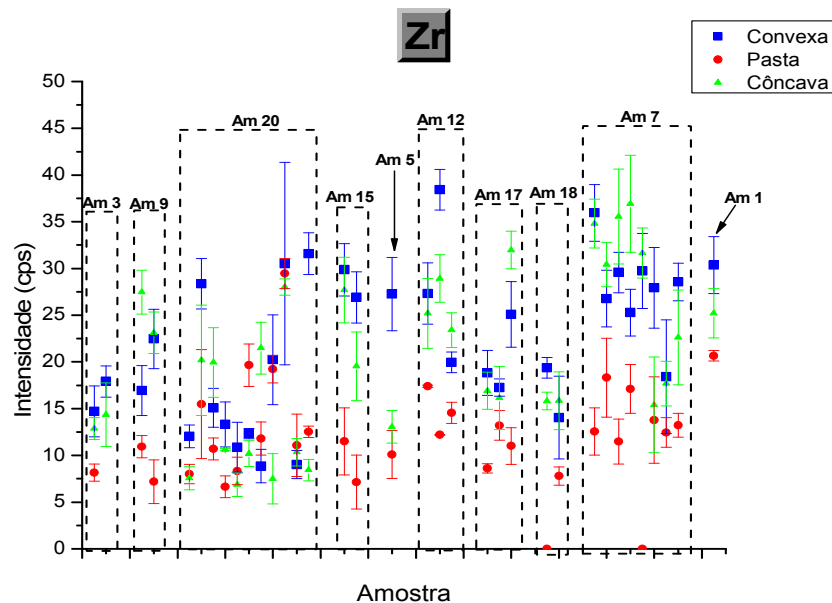
Os elementos Fe, Sr, Zr, Mn, Ti, e Zn apresentam sistematicamente intensidades maiores nas faces em relação à pasta cerâmica para as amostras, com exceção da amostra 20, este comportamento é ilustrado nas Figuras 30 a 35, indicando que existe um tratamento nas faces, com enriquecimento para esses elementos, que é o engobo.



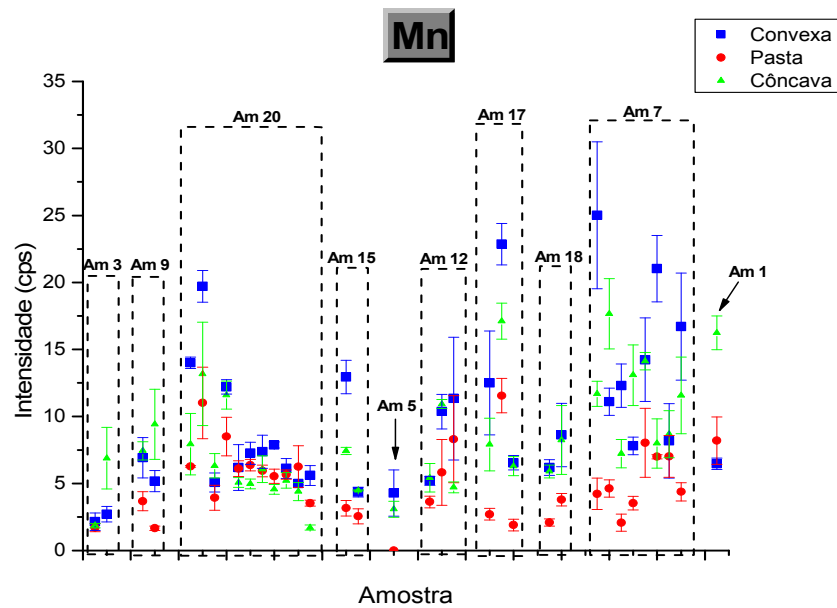
**Figura 30** – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}.



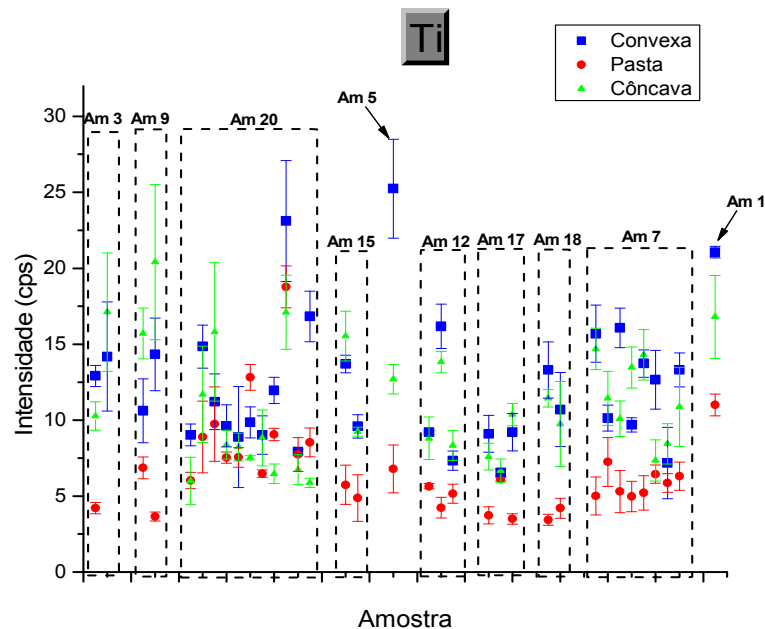
**Figura 31** – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)},



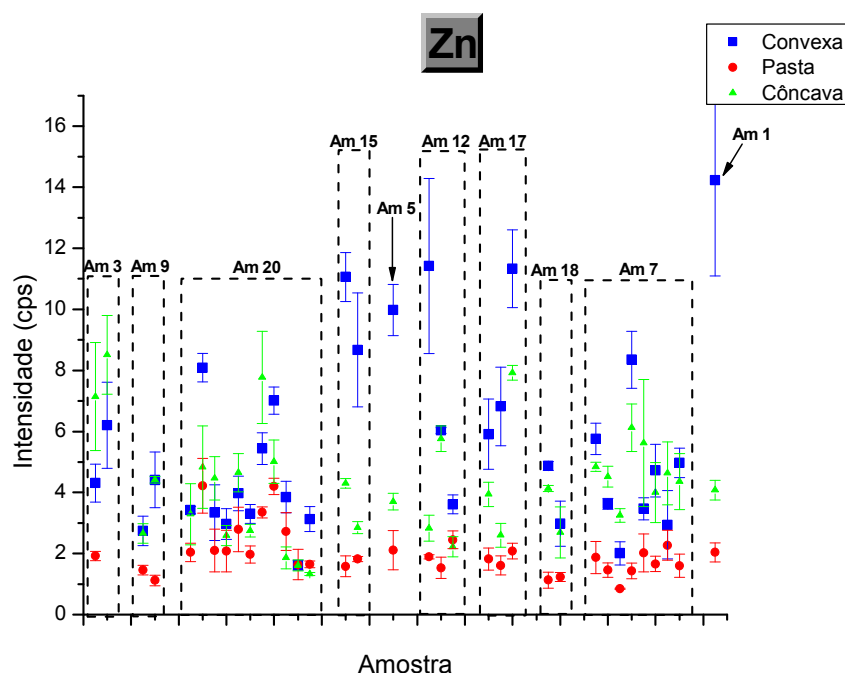
**Figura 32** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135 cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}.



**Figura 33** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}.



**Figura 34** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135 cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}.



**Figura 35** – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras da Trincheira Exploratória, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: superfície {amostras 3(1), 9(2) e 20(11)}, 125 cm {amostra 15(2)}, 128 cm {amostras 5(1) e 12(3)}, 135 cm {amostra 17(3)}, 138 cm {amostra 18(2)}, 144 cm {amostra 7(8)} e 150 cm {amostra 1(1)}.

Analisando as Figuras 30 a 35, nota-se que na amostra 20, os elementos apresentam em média as mesmas intensidades em todas as faces para a maioria dos fragmentos, ou seja, todos os elementos são equivalentes. Com isso, não podemos afirmar que exista vestígio de pintura ou tratamento nas faces desses fragmentos, também podendo indicar que os mesmos foram fabricados com a mesma argila.

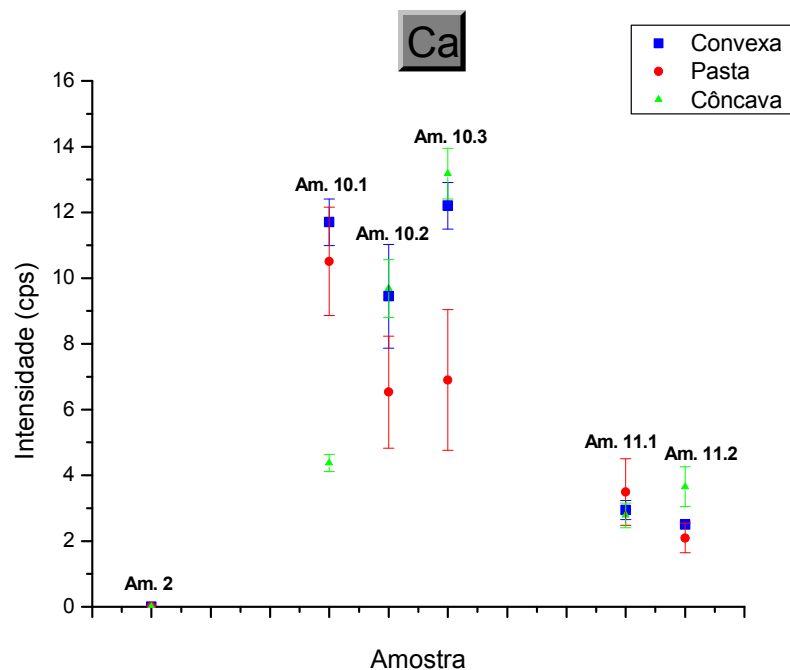
Ao analisar os gráficos construídos para cada elemento químico, nota-se que os desvios padrão para alguns casos são grandes, indicando que esses fragmentos são bastante heterogêneos.

Nos diferentes fragmentos cerâmicos analisados deste setor também foram construídos gráficos para os elementos K, Ca, Br, Rb, Y e Pb, porém esses gráficos não apresentaram nenhum comportamento sistemático para que possamos fazer algum tipo de inferência.

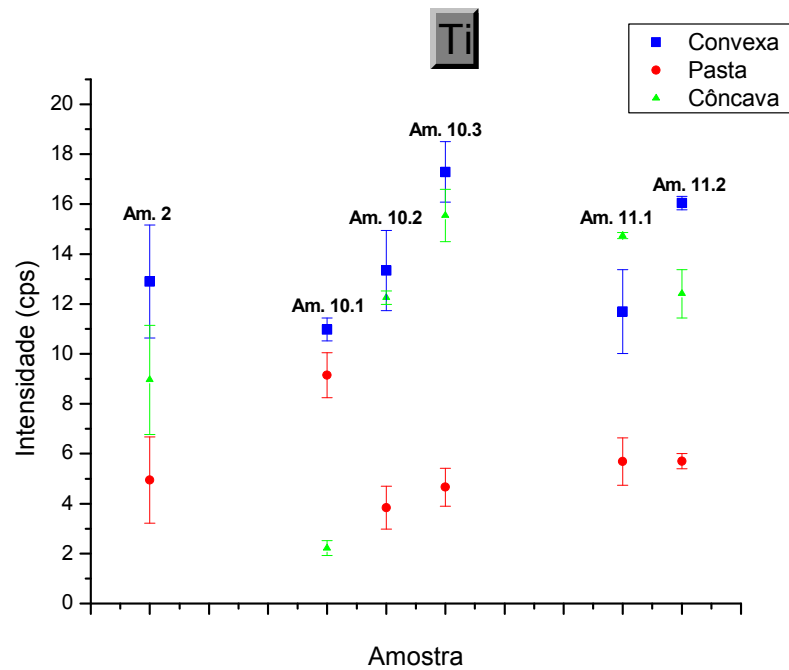
O anexo II contém um gráfico que apresenta todos os pontos medidos do elemento Fe para a amostra 1.

## II.Resultados do setor Área de Escavação 1

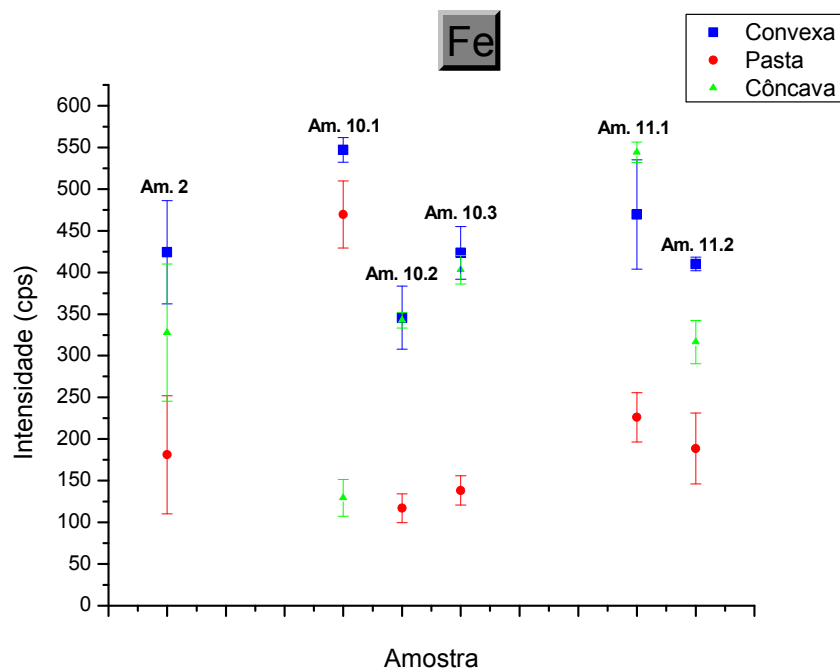
Uma avaliação visual sugere que as amostras 10.2 e 10.3 pertencem a uma mesma pasta cerâmica, o mesmo ocorre para as amostras 11.1 e 11.2. Esta observação é comprovada pela análise dos elementos Ca, Ti, Fe, Zn, Br, Sr, Mn e Zr, presentes nas amostras 10.2 e 10.3, que possuem intensidades similares na pasta cerâmica, sendo o mesmo comportamento verificado para os elementos Ca, Ti, Fe e Zn presentes nas amostras 11.1 e 11.2, como mostram as Figuras 36 a 43 a seguir.



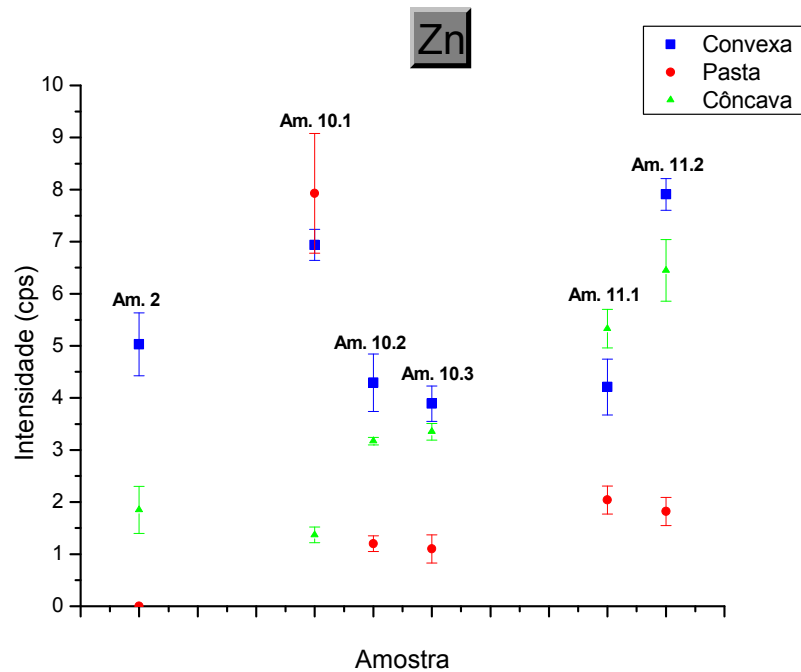
**Figura 36** – Gráfico da intensidade de Ca para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



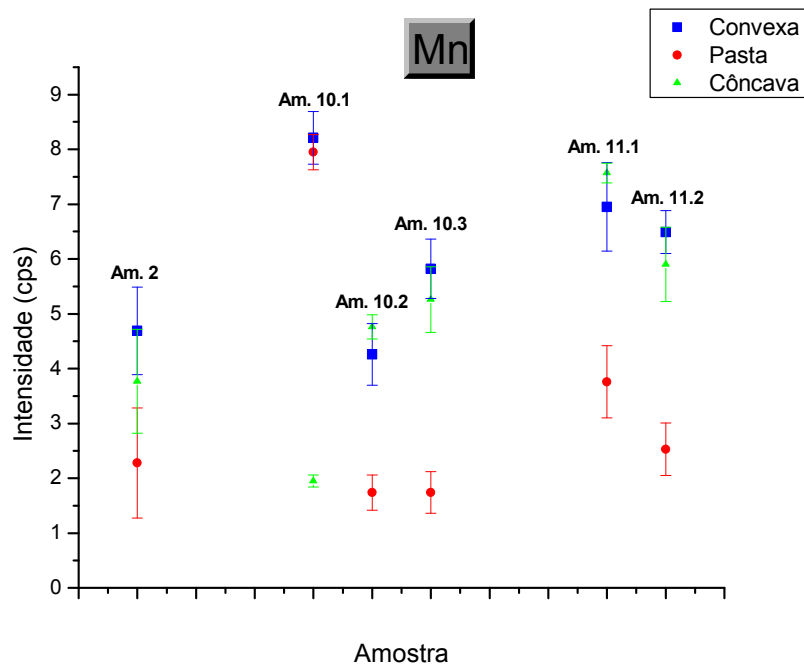
**Figura 37** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



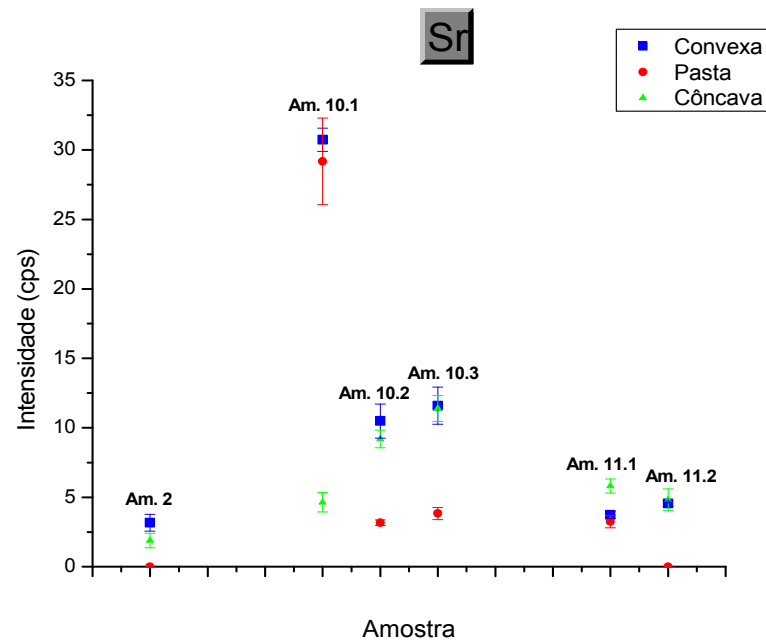
**Figura 38** – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



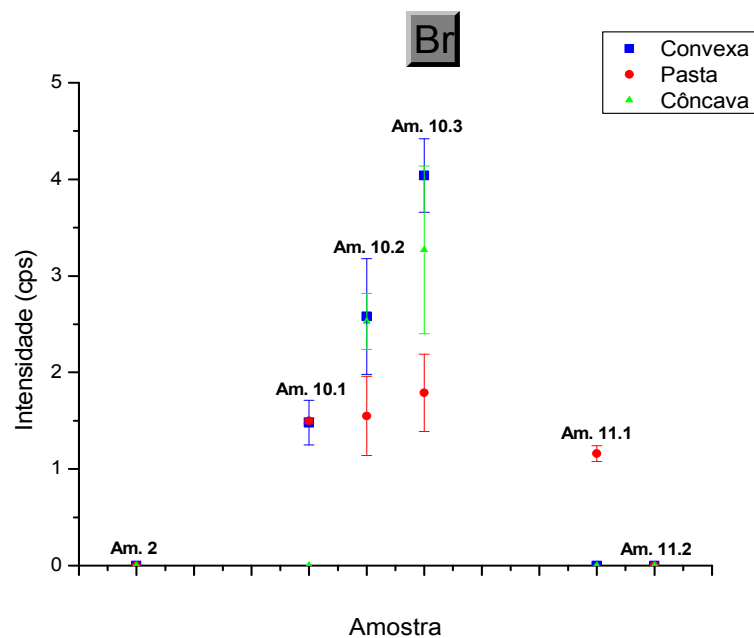
**Figura 39** – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



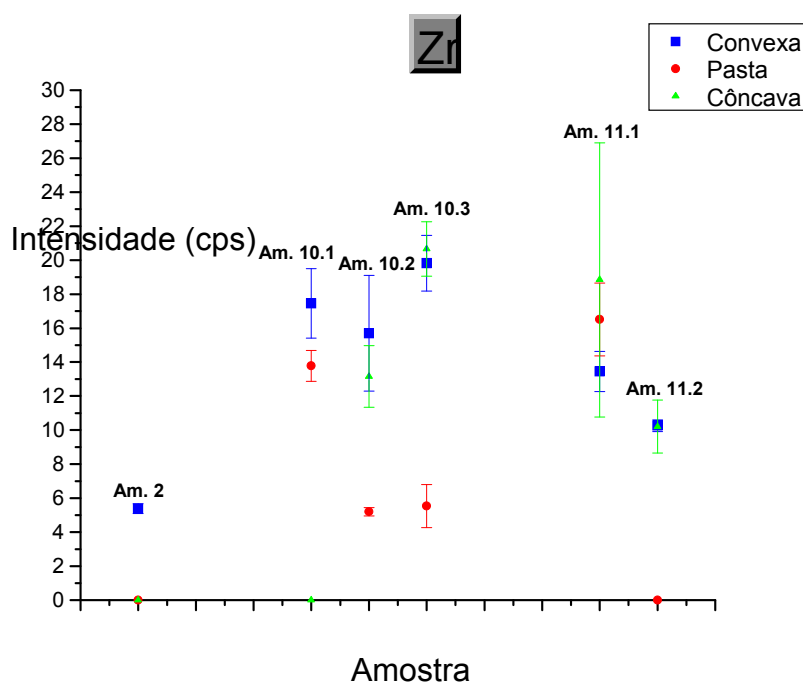
**Figura 40** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



**Figura 41** – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



**Figura 42** – Gráfico da intensidade de Br para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.



**Figura 43** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras do setor área de escavação 1, onde todos os fragmentos cerâmicos são da superfície.

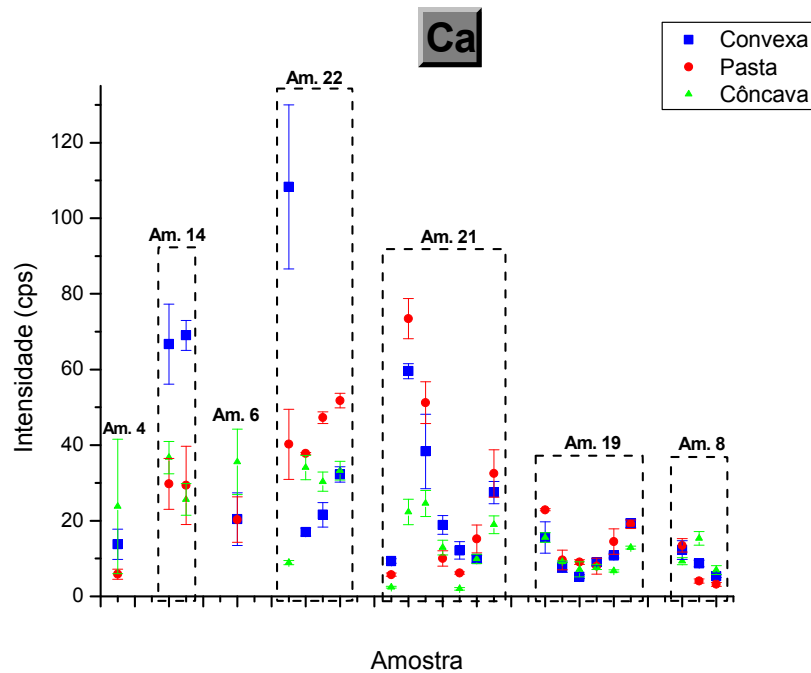
Os elementos Ti, Fe, Zn, Mn, e Sr apresentam sistematicamente intensidades maiores nas faces em relação à pasta cerâmica para as amostras, com exceção das amostras 2 e 10.1. Este comportamento é ilustrado nas Figuras 37 a 41 respectivamente, indicando que existe um tratamento nas faces, com enriquecimento para esses elementos, que é o engobo.

Para os diferentes fragmentos cerâmicos analisados deste setor também foram construídos gráficos para os elementos K, Rb e Pb, porém esses gráficos não apresentaram nenhum comportamento sistemático para fazer algum tipo de inferência.

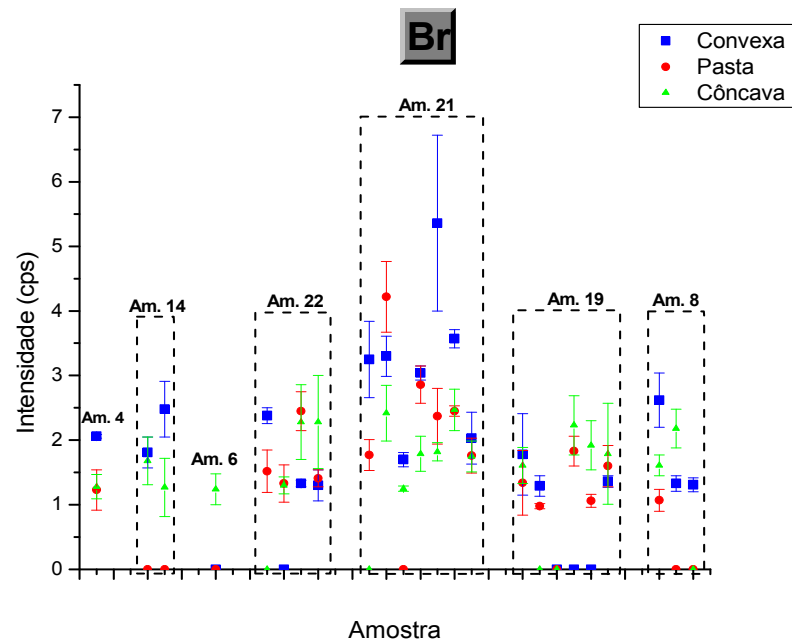
### III.Resultados do setor Perfil 1

Analisando a amostra 14, uma avaliação visual sugere que as amostras 14.1 e 14.2 pertencem a uma mesma peça cerâmica. Esta observação é

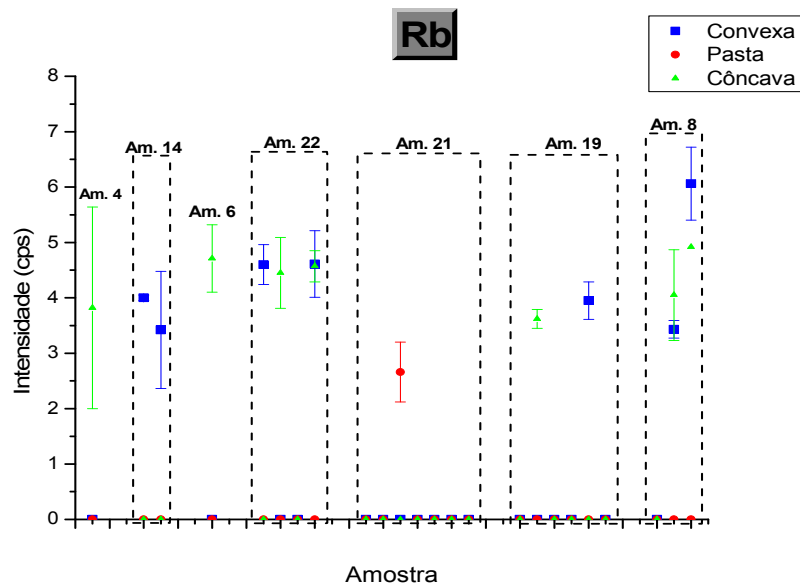
comprovada pela análise dos elementos Ca, Br, Rb, Ti, Fe, Zn e Mn presentes nestas amostras, e que possuem intensidades similares tanto na pasta cerâmica quanto nas faces côncava e convexa, como mostram as Figuras 44 a 50 a seguir.



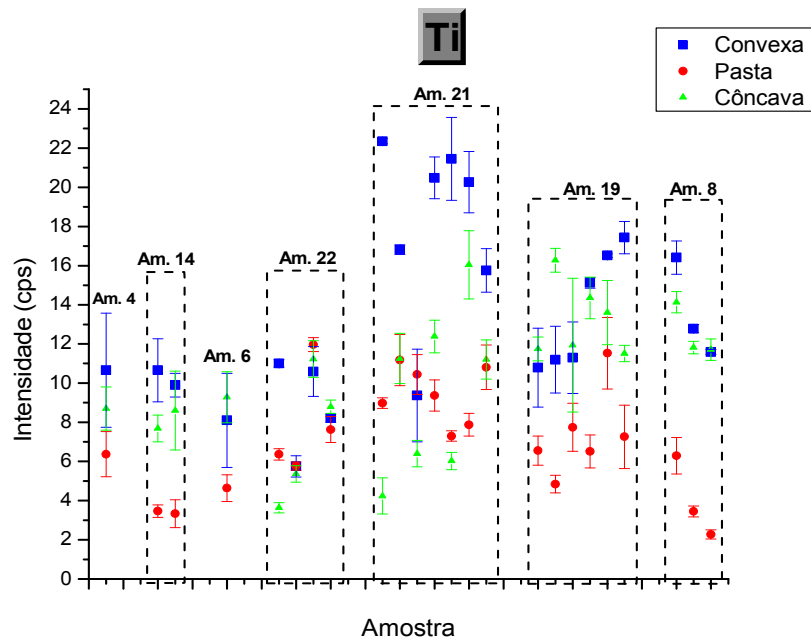
**Figura 44** – Gráfico da intensidade de Ca para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.



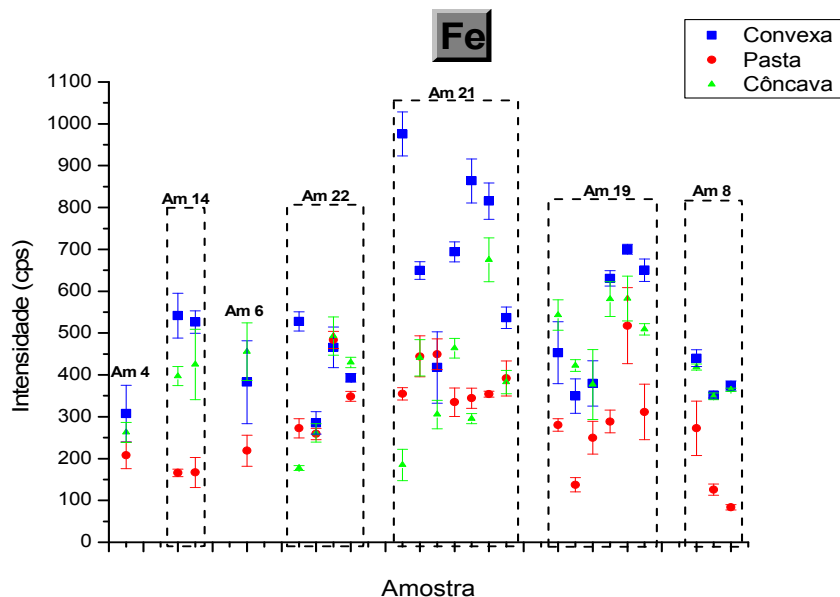
**Figura 45** – Gráfico da intensidade de Br para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.



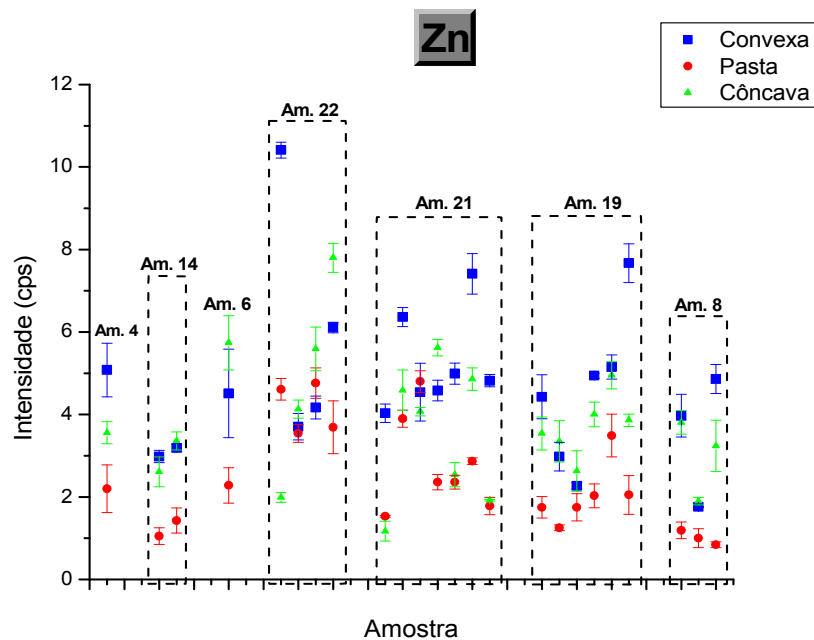
**Figura 46** – Gráfico da intensidade de Rb para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.



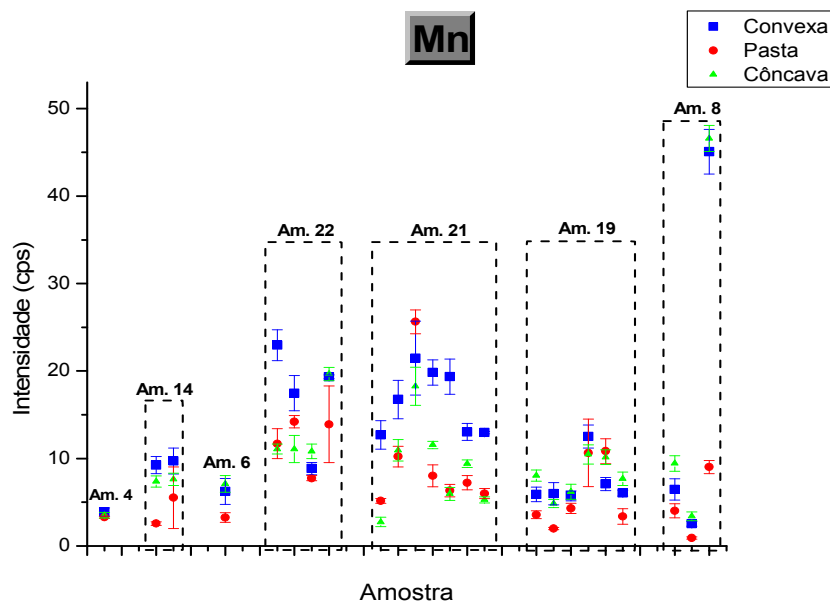
**Figura 47** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.



**Figura 48** – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

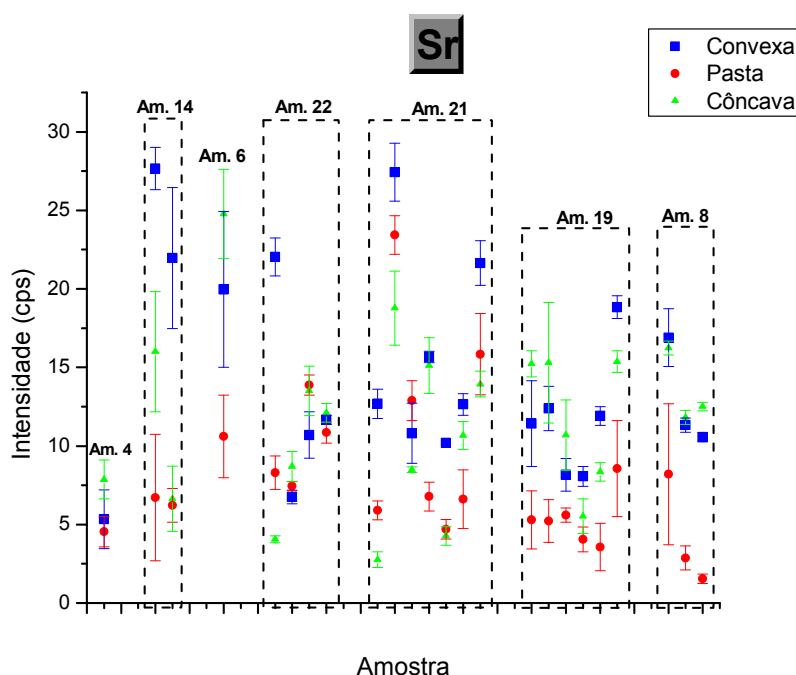


**Figura 49** – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

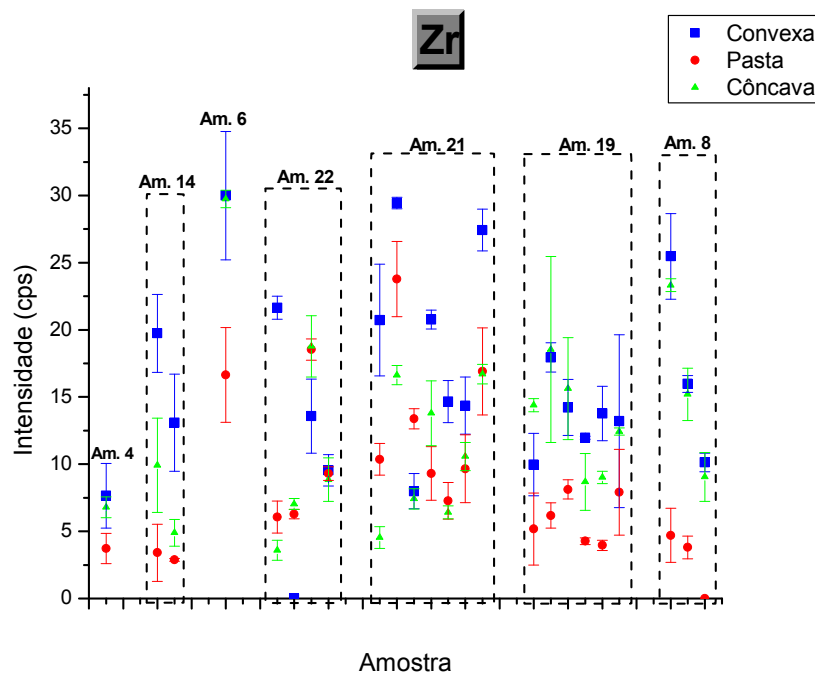


**Figura 50** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

Os elementos Ti, Fe, Zn, Mn, Sr e Zr apresentam sistematicamente intensidades maiores nas faces em relação à pasta cerâmica para as amostras, com exceção das amostras 21 e 22, indicando que existe um tratamento nas faces, com enriquecimento para esses elementos, que é o engobo. Esse tipo de comportamento pode ser visto nas Figuras 47, 48, 49 e 50 para o Ti, Fe, Zn e Mn respectivamente, que foram apresentadas anteriormente, e nas Figuras 51 e 52 para o Sr e Zr respectivamente, que estão a seguir.

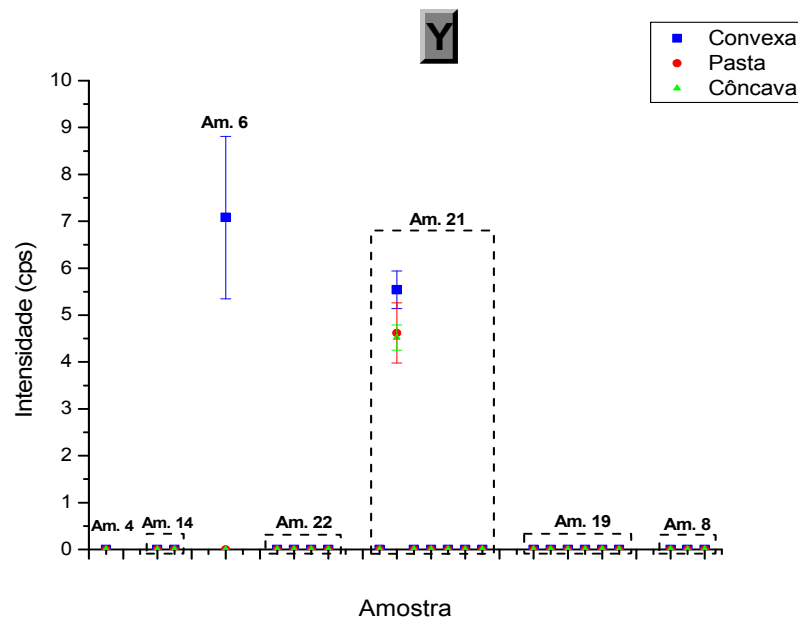


**Figura 51** – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

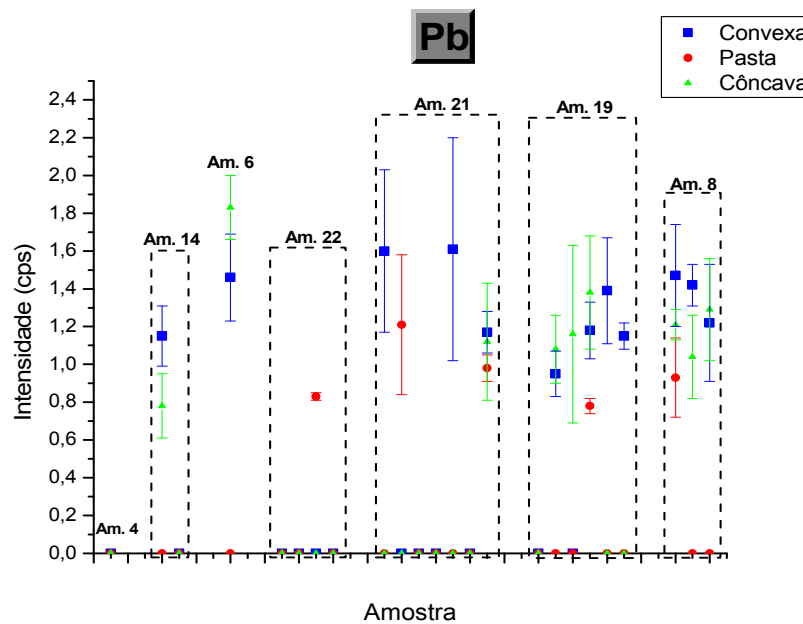


**Figura 52** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

Analisando a amostra 06, cujo fragmento possui formato parecido com uma cabeça de peixe-boi, verificou-se que a intensidade dos elementos Br e Rb é maior na face côncava do que na face convexa e na pasta, a intensidade para o Y é maior para a face convexa, e para o Pb a intensidade é maior nas faces do que na pasta. Isso pode ser explicado pela diferença de tratamento que as faces têm em relação à pasta cerâmica. Em uma análise visual do fragmento pode-se notar que o mesmo tem uma camada fina de cor ligeiramente diferente da pasta. Os gráficos dos elementos Br e Rb estão ilustrados nas Figuras 45 e 46 respectivamente, apresentados anteriormente, e os gráficos dos elementos Y e Pb estão ilustrados nas Figuras 53 e 54 respectivamente, a seguir.



**Figura 53** – Gráfico da intensidade de Y para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

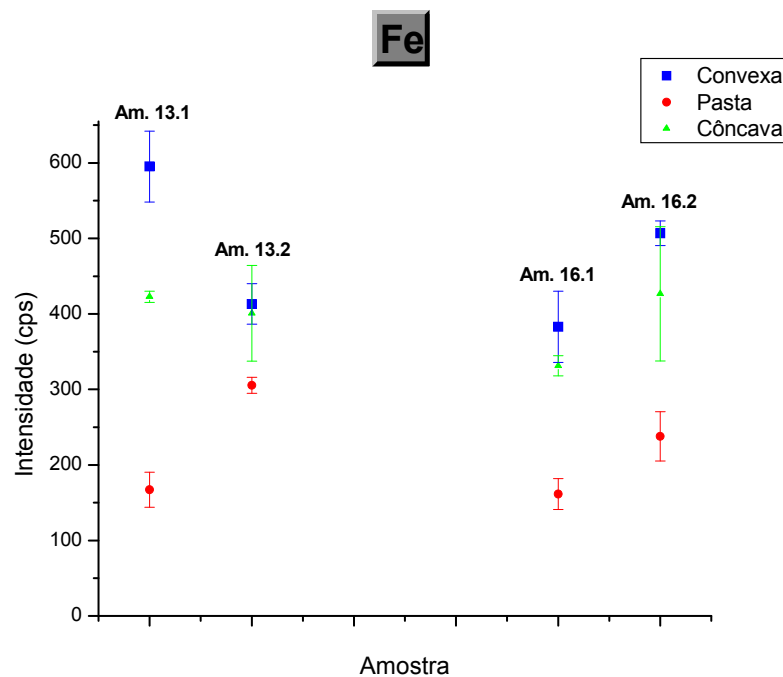


**Figura 54** – Gráfico da intensidade de Pb para as amostras do Perfil 1, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 4(1) – 0 a 8 cm, amostra 14(2) – 10 a 20 cm, amostra 6(1) – 80 cm, amostra 22(4) – 113 cm, amostra 21(7) – 125 cm, amostra 19(6) – 132 cm e amostra 8(3) – 140 cm.

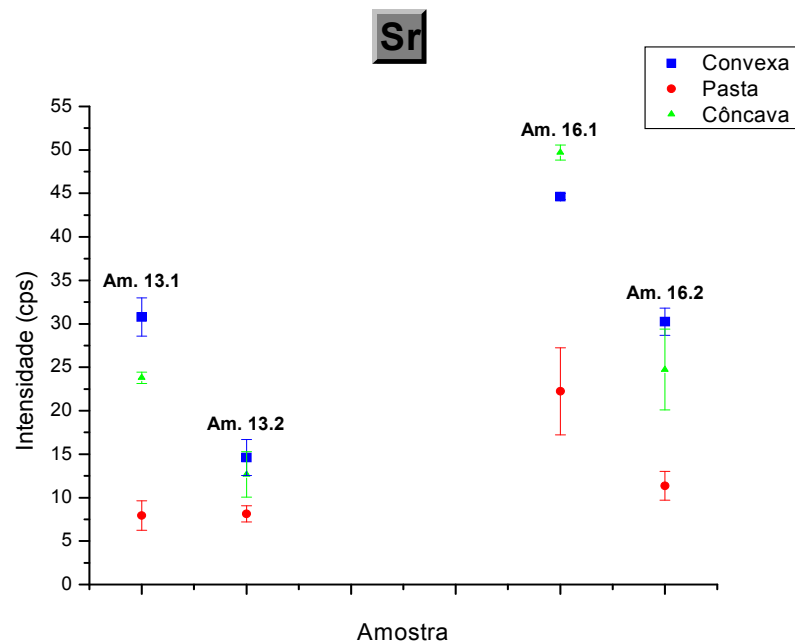
Nos diferentes fragmentos cerâmicos analisados deste setor, também foi construído um gráfico para o elemento K, porém esse gráfico não apresentou nenhum comportamento sistemático que possibilite fazer algum tipo de inferência.

#### IV.Resultados do setor Perfil 2

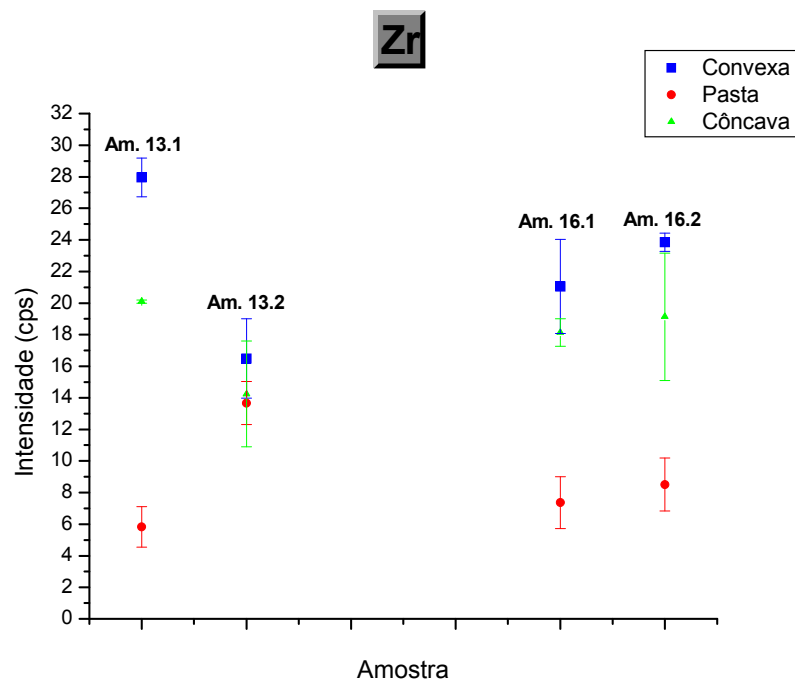
Os elementos Fe, Sr, Zr, Mn, Ti, e Zn apresentam sistematicamente intensidades maiores nas faces em relação à pasta cerâmica para as amostras, com exceção da amostra 13.2 para o Mn e Zr, indicando que existe um tratamento nas faces, com enriquecimento para esses elementos, que é o engobo. Este comportamento está ilustrado nas Figuras 55 a 60 respectivamente.



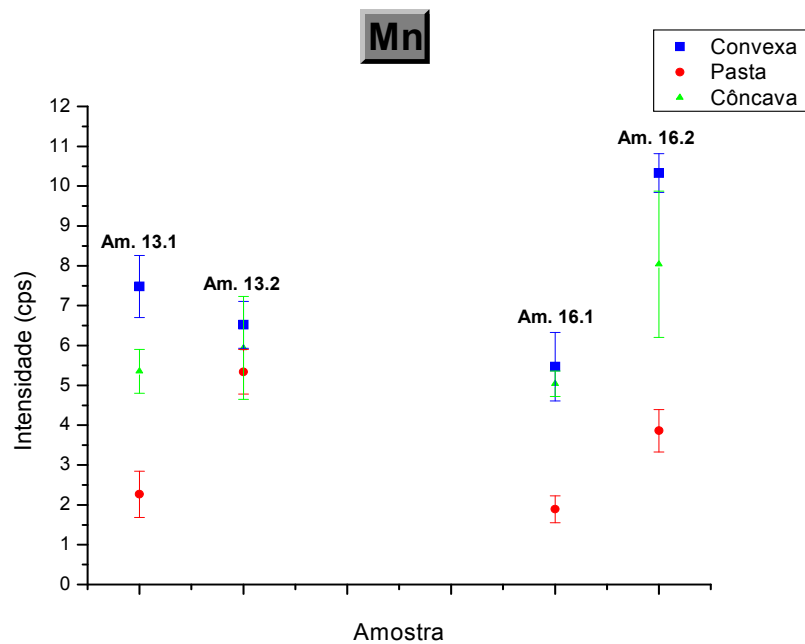
**Figura 55** – Gráfico da intensidade de Fe para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm.



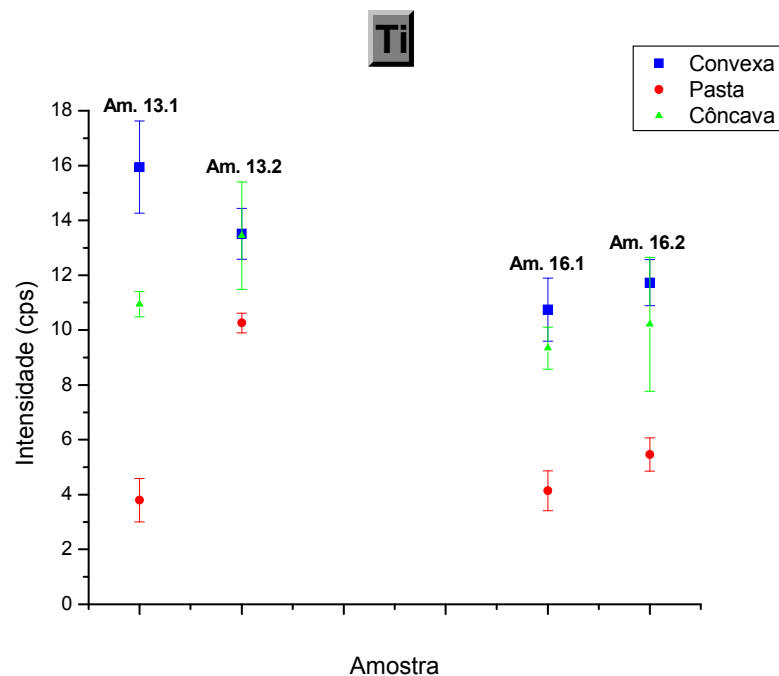
**Figura 56** – Gráfico da intensidade de Sr para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm.



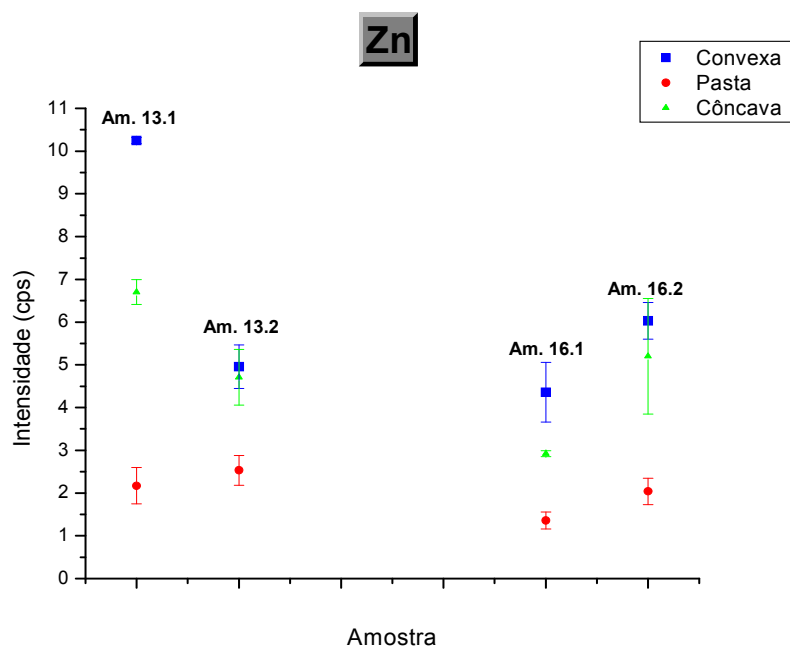
**Figura 57** – Gráfico da intensidade de Zr para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm.



**Figura 58** – Gráfico da intensidade de Mn para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm.



**Figura 59** – Gráfico da intensidade de Ti para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm.

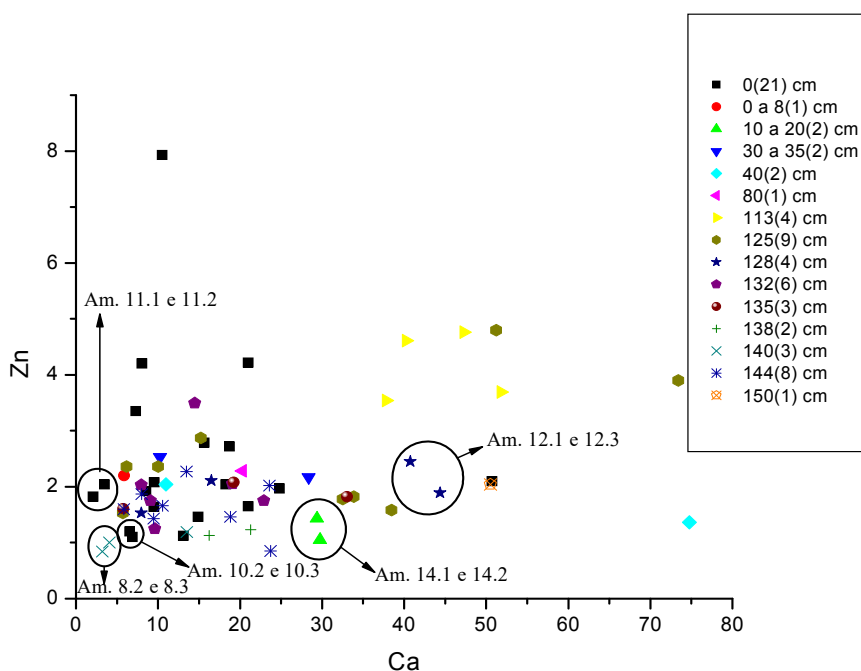


**Figura 60** – Gráfico da intensidade de Zn para as amostras do Perfil 2, onde as amostras estão separadas em diferentes estratigrafias e o número de fragmentos está entre parênteses: amostra 13(2) – 30 a 35 cm e amostra 16(2) – 40 cm.

Nos diferentes fragmentos cerâmicos analisados deste setor, também foram construídos gráficos para os elementos K, Ca, Br, Rb, Y e Pb, porém esses gráficos não apresentaram nenhum comportamento sistemático para que possamos fazer algum tipo de inferência.

## 5.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

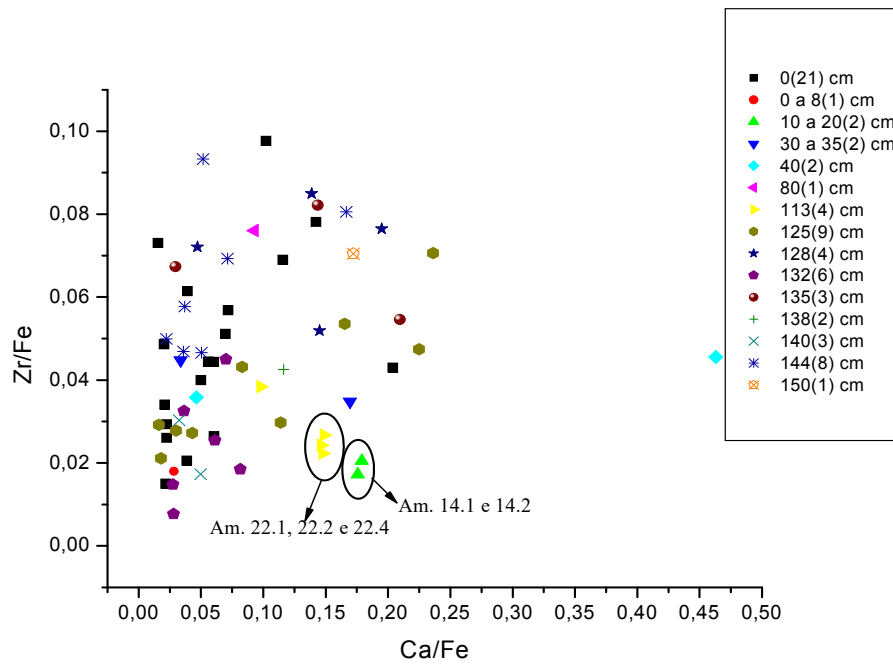
Para verificar quais elementos químicos ou quais combinações de elementos químicos agrupam melhor os fragmentos cerâmicos de acordo com as suas similaridades químicas, foram construídos gráficos bidimensionais de “elemento versus elemento” e combinação desses elementos para os 68 fragmentos analisados, onde foram levadas em conta apenas as estratigrafias dos mesmos. Os gráficos que melhor agruparam alguns fragmentos estão ilustrados nas Figuras 61 a 66 a seguir.



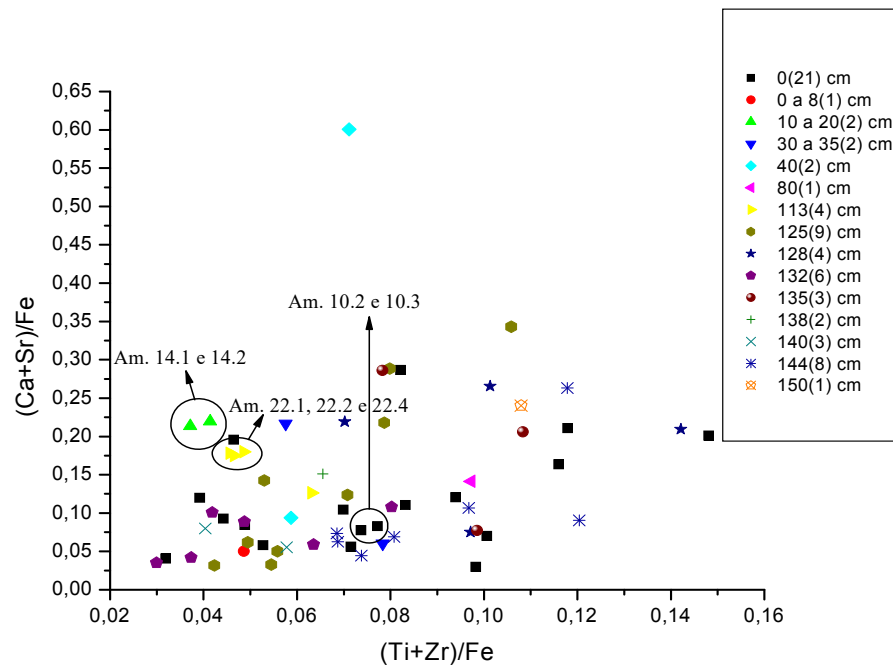
**Figura 61** – Gráfico das intensidades (cps) de Ca e Zn para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses.

Analisando a Figura 61, pode-se verificar que as amostras 10.2 e 10.3 estão agrupadas, isso também ocorre nas amostras 11.1 e 11.2, onde esses dois conjuntos de amostras foram coletados na superfície. Esse comportamento também é observado nas amostras 14.1 e 14.2 que foram coletadas na estratigrafia de 10 a 20 cm. A partir destes agrupamentos, podemos confirmar a análise feita no item anterior, em que foram verificados que cada par de amostras, 10.2 e 10.3, 11.1 e 11.2, pertencem a uma mesma pasta cerâmica, e também que as amostras 14.1 e 14.2, pertencem a uma mesma peça cerâmica. Esse agrupamento também é verificado nas Figuras 62 a 65 para as amostras 14.1 e 14.2, e nas Figuras 63 e 64 para as amostras 10.2 e 10.3.

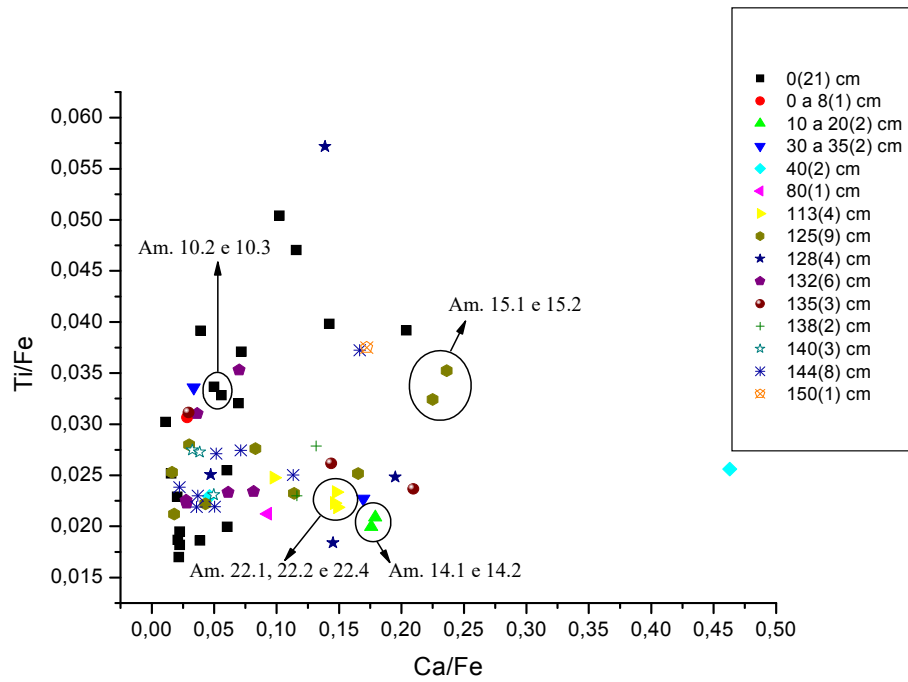
Na Figura 61, nota-se que dois dos três fragmentos da amostra 8 se agruparam, esse mesmo comportamento também ocorre na amostra 12. Esses pares de agrupamentos indicam que cada um deles pertence a uma mesma pasta cerâmica.



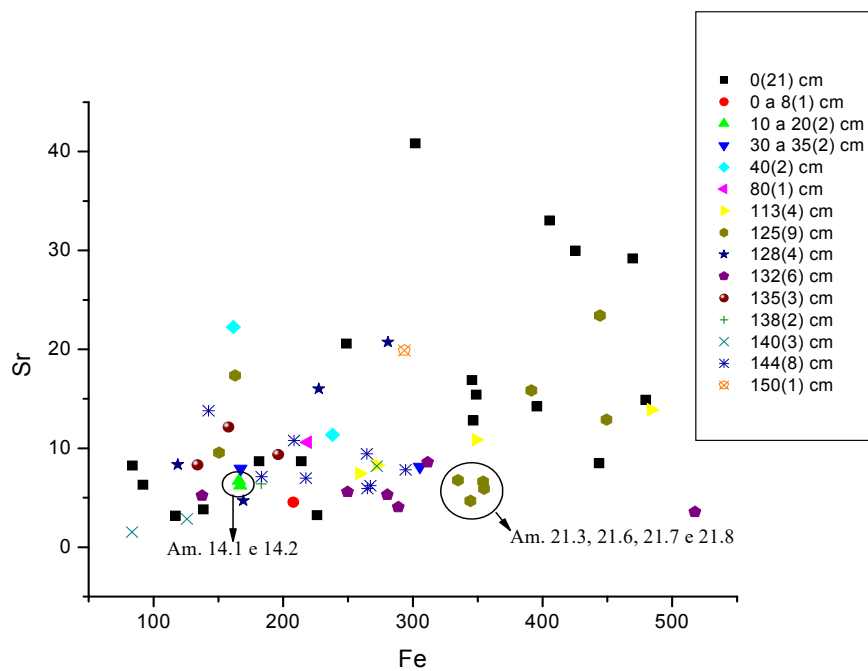
**Figura 62** – Gráfico das razões das intensidades de Ca/Fe e Zr/Fe para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses.



**Figura 63** – Gráfico das razões das intensidades de (Ti+Zr)/Fe e (Ca+Sr)/Fe para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses.



**Figura 64** – Gráfico das razões das intensidades de Ca/Fe e Ti/Fe para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses.

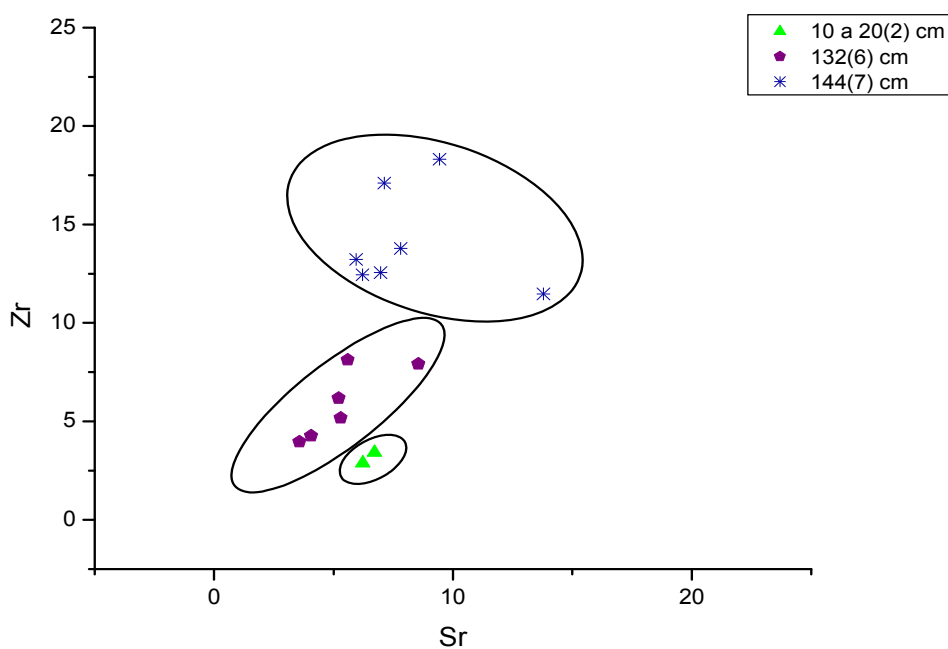


**Figura 65** – Gráfico das intensidades (cps) de Fe e Sr para todas as amostras, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses.

Nas Figuras 62, 63 e 64, verifica-se que três dos quatro fragmentos da amostra 22, pertencentes à estratigrafia de 113 cm se agrupam, separando dos demais fragmentos, indicando que os mesmos foram manufacturados com uma mesma pasta cerâmica.

Analisando a Figura 64, nota-se que os dois fragmentos da amostra 15 se agruparam, e na Figura 65, esse mesmo comportamento é observado em quatro dos seis fragmentos da amostra 21.

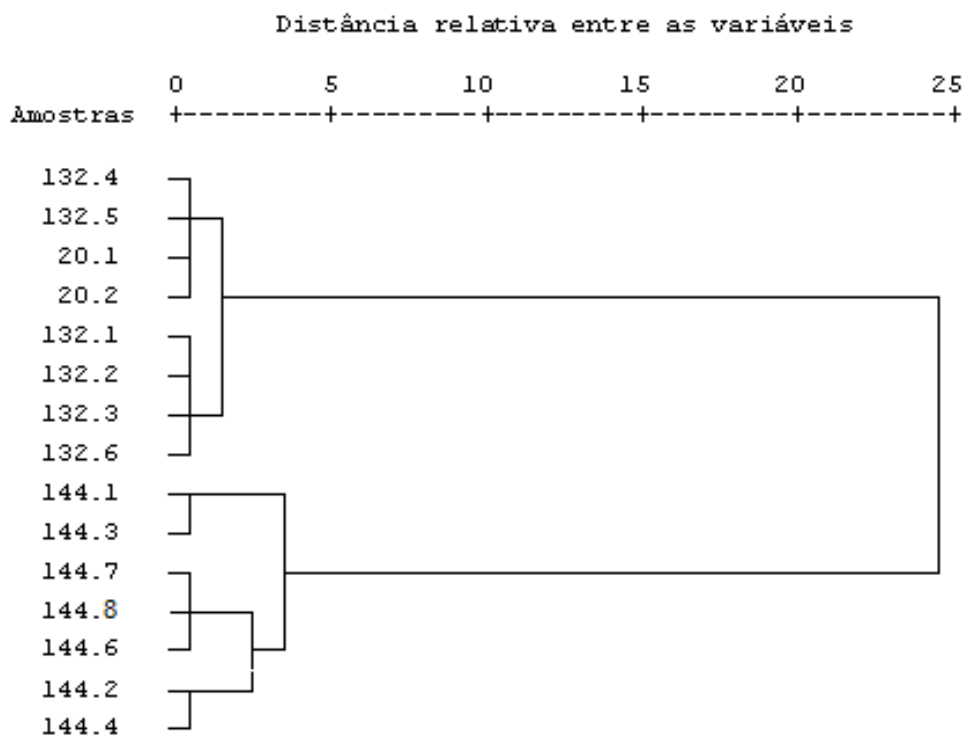
A Figura 66 a seguir, ilustra o gráfico que melhor agrupou separadamente cada conjunto dos fragmentos das estratigrafias 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm. Isso indica que os elementos químicos Sr e Zr caracterizam as argilas utilizadas para a manufatura dos fragmentos de cada estratigrafia. Para este gráfico não foi utilizada a amostra 7.5, pois a mesma não apresentou intensidade mensurável para o Sr.



**Figura 66** – Gráfico das intensidades (cps) de Sr e Zr para as estratigrafias 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm, onde o número total de fragmentos coletados em cada estratigrafia está entre parênteses.

Como se observa na Figura 66, cada conjunto dos fragmentos das estratigrafias de 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm se agruparam separadamente,

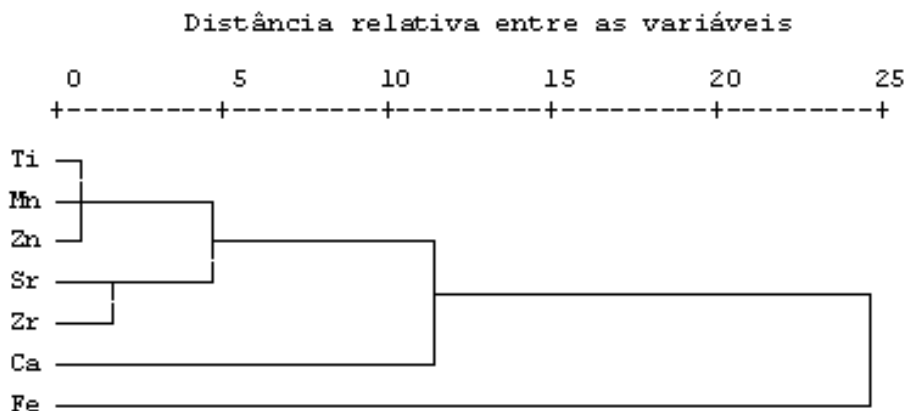
indicando que esses grupos são provenientes de argilas diferentes. Em vista de uma avaliação mais clara dos agrupamentos dos fragmentos destas três estratigrafias, fez-se uma análise de agrupamento para os mesmos, como pode ser visto na Figura 67.



**Figura 67** – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos escavados de três estratigrafias, 10 a 20 cm (que está representada como 20 cm), 132 cm e 144 cm, o último algarismo da esquerda para a direita do código da amostra representa o número da amostra.

Analisando o dendrograma da Figura 67, nota-se que houve a formação de três grupos, o primeiro é composto pelas amostras 20.1, 20.2, 132.4 e 132.5, o segundo é composto pelas amostras 132.1, 132.2, 132.3, 132.6, e o terceiro é composto pelas amostras 144.1, 144.2, 144.3, 144.4, 144.6, 144.7 e 144.8. Esse resultado comprova a separação e o agrupamento das estratigrafias de 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm que foi observado na Figura 66, com exceção das amostras 132.4 e 132.5 que ficaram no mesmo grupo das amostras 20.1 e 20.2. A separação entre esses grupos de amostras de mesma estratigrafia indica que cada grupo de fragmentos foi manufacturado com argila diferente.

Como foi discutido no item anterior, há uma indicação de que a argila utilizada na fabricação destas cerâmicas é composta de Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr e Zr. Para verificar a similaridade entre as intensidades desses sete elementos nos 68 fragmentos analisados, utilizou-se a análise de agrupamento, que está ilustrada na figura a seguir.



**Figura 68** – Dendrograma com os sete elementos químicos (Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr e Zr) que compõem a argila dos 68 fragmentos cerâmicos escavados no Sambaqui do Bacanga.

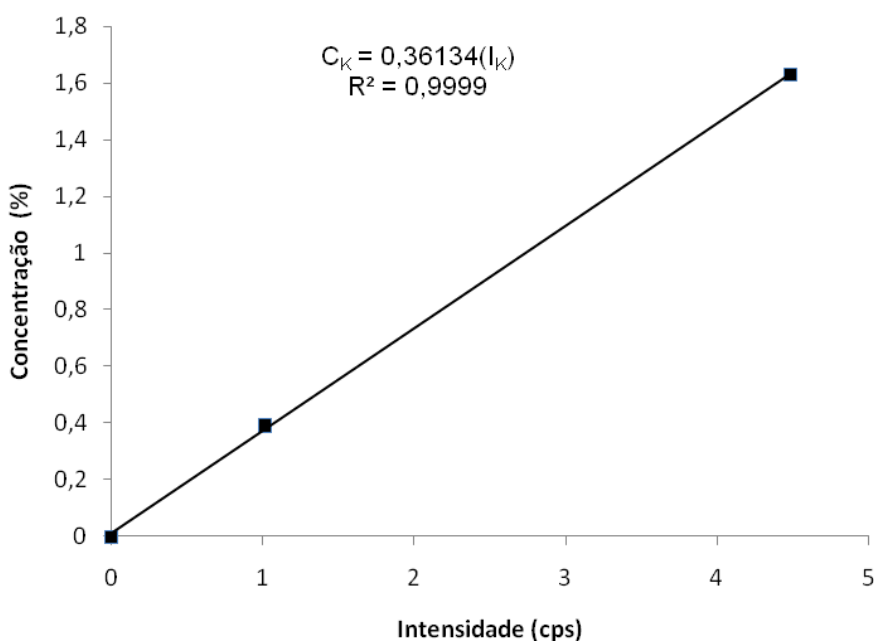
O dendrograma da Figura 68 indica que as intensidades dos elementos químicos que compõem a argila utilizada na fabricação dos 68 fragmentos cerâmicos se dividem em quatro grupos. O primeiro é composto pelos elementos Ti, Mn e Zn, o segundo é composto por Sr e Zr, o terceiro é composto pelo elemento Ca e o quarto é composto pelo elemento Fe. Analisando esse resultado, nota-se que o elemento Fe se diferenciou dos demais grupos, porque o mesmo tem intensidade bem maior que os demais grupos, o segundo elemento de maior intensidade foi o Ca. Os elementos Ti, Mn e Zn formaram um grupo com intensidades similares, o mesmo comportamento é verificado para os elementos Sr e Zr, ressaltando que esses dois grupos têm valores de intensidades diferentes.

Também se aplicou a análise de agrupamento utilizando todas as estratigrafias em que os fragmentos estudados foram escavados, porém não foi identificado nenhum tipo de separação entre as amostras de mesma estratigrafia, com exceção daqueles pares e conjuntos de fragmentos que ficaram agrupados,

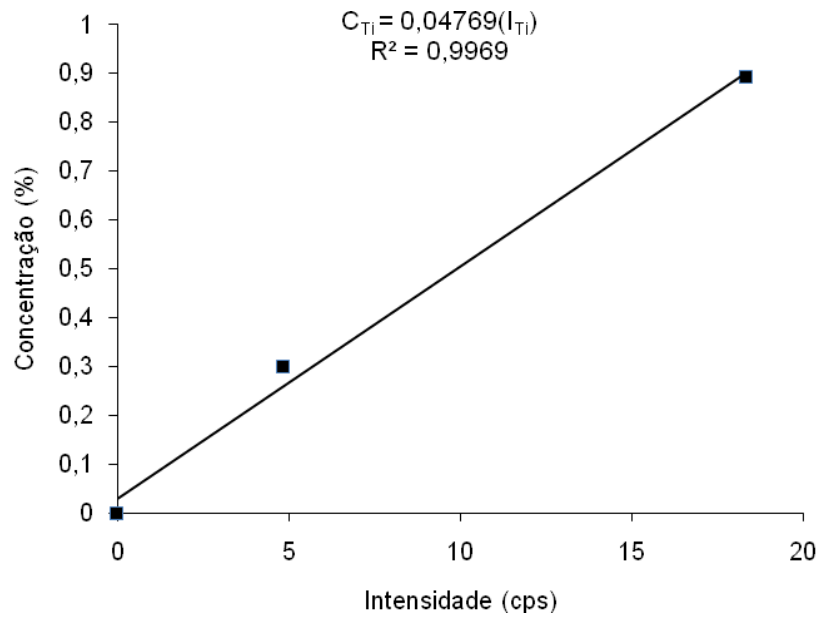
conforme mostrado nas Figuras 61 a 67. Talvez, de alguma forma, tenha ocorrido alguma mistura das estratigrafias, o que explicaria estes fragmentos não agrupados.

### 5.3 ANÁLISE QUANTITATIVA

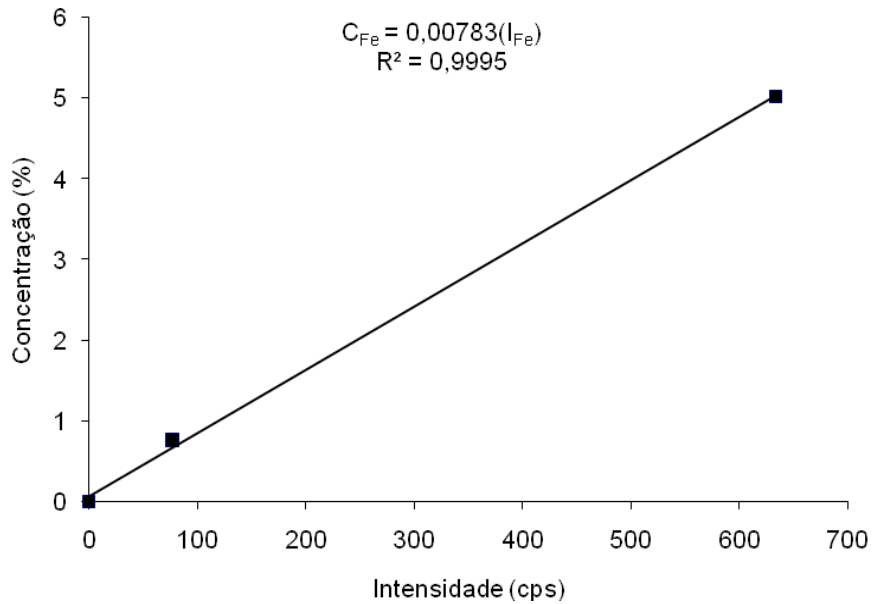
Como foi descrito no item 4.4.2, foram utilizados os padrões Argila São Simão e SARM 69 para a construção das curvas de calibração dos elementos K e Fe, e os padrões Argila Plástica e Soil 7 para a construção da curva de calibração do Ti. As Figuras 69, 70 e 71 apresentam a reta de calibração juntamente com a equação para os elementos K, Ti e Fe, respectivamente.



**Figura 69** – Curva de calibração para o elemento K.



**Figura 70** – Curva de calibração para o elemento Ti.



**Figura 71** – Curva de calibração para o elemento Fe.

Como foi descrito no item 4.4.2, a partir das equações de calibração das Figuras 69, 70 e 71 obtém-se as equações do LD e LQ para os três elementos analisados, que são:

$$LD_K = 0,36134(3I_F^K) \quad (21)$$

$$LQ_K = 0,36134(10I_F^K) \quad (22)$$

$$LD_{Ti} = 0,04769(3I_F^{Ti}) \quad (23)$$

$$LQ_{Ti} = 0,04769(10I_F^{Ti}) \quad (24)$$

$$LD_{Fe} = 0,00783(3I_F^{Fe}) \quad (25)$$

$$LQ_{Fe} = 0,00783(10I_F^{Fe}) \quad (26)$$

Com a equação de calibração referente a cada um dos três elementos (K, Ti e Fe), fez-se a validação dos elementos K e Fe utilizando o padrão Argila Plástica, e o padrão SARM 69 para o elemento Ti. Para isso utilizou-se a teste Z score, já definido pela Equação 13. Também foram calculados os valores das concentrações do LD e LQ para os elementos analisados, onde as suas respectivas equações estão numeradas de 21 a 26. As Tabelas 6 e 7, a seguir, mostram as concentrações certificadas para esses padrões, concentrações medidas, LD, LQ e o Z score.

**Tabela 6** – Valores obtidos dos elementos K e Fe para a amostra de referência Argila Plástica, com 95% de confiabilidade.

Elemento	Concentração certificada (%)	Intervalo de confiança	Concentração medida (%)	Intervalo de confiança	LD (%)	LQ (%)	Z score
K	0,66±0,01	0,65-0,67	0,65±0,04	0,59-0,70	0,16	0,55	-0,99
Fe	2,42±0,02	2,40-2,44	2,30±0,02	2,28-2,33	0,004	0,01	-6,08

**Tabela 7** – Valores obtidos do elemento Ti para a amostra de referência SARM 69, com 95% de confiabilidade.

Elemento	Concentração certificada (%)	Intervalo de confiança	Concentração medida (%)	Intervalo de confiança	LD (%)	LQ (%)	Z score
Ti	0,466±0,005	0,46-0,47	0,47±0,01	0,45-0,48	0,02	0,08	0,63

Analisando as Tabelas 6 e 7, nota-se que o teste de Z score para os elementos K e Ti é satisfatório, ou seja, a concentração desses elementos foi calculada com uma ótima exatidão, e, além disso, a concentração medida para esses elementos está acima do LD e LQ, mostrando que a técnica utilizada é confiável para quantificar os mesmos.

Na Tabela 6, observa-se que a concentração medida do elemento Fe está acima do LD e LQ, também verifica-se que a concentração medida está próxima da concentração certificada, porém o resultado do teste de Z score mostrou-se insatisfatório. O equipamento portátil de EDXRF utilizado neste trabalho foi desenvolvido para fazer medidas rápidas e em in situ, que conseqüentemente quando comparado com os equipamentos de bancada tem uma precisão e acurácia inferior nas medidas. Por este motivo, a curva de calibração do Fe foi considerada para o cálculo da concentração nos fragmentos cerâmicos.

Com o objetivo de montar um banco de dados com as concentrações dos elementos K, Ti e Fe na pasta de alguns dos fragmentos cerâmicos analisados, foi escolhido um fragmento de cada uma das 15 estratigrafias estudadas, e as concentrações destes 15 fragmentos selecionados estão na Tabela 8.

**Tabela 8** – Valores das concentrações dos elementos K, Ti e Fe nos fragmentos cerâmicos.

<b>Amostras</b>	<b>Estratigrafia (cm)</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ti (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
<b>20.6</b>	superfície	1,14 ± 0,04	0,61 ± 0,04	2,71 ± 0,11
<b>4.1</b>	0 a 8	—	0,30 ± 0,05	1,63 ± 0,25
<b>14.1</b>	10 a 20	—	0,16 ± 0,02	1,30 ± 0,07
<b>13.2</b>	30 a 35	—	0,49 ± 0,02	2,39 ± 0,08
<b>16.1</b>	40	1,42 ± 0,33	0,20 ± 0,03	1,26 ± 0,16
<b>6</b>	80	—	0,22 ± 0,03	1,71 ± 0,29
<b>22.4</b>	113	1,44 ± 0,22	0,36 ± 0,03	2,73 ± 0,09
<b>21.3</b>	125	1,46 ± 0,19	0,50 ± 0,05	3,52 ± 0,29
<b>12.1</b>	128	1,13 ± 0,27	0,27 ± 0,01	1,78 ± 0,13
<b>19.5</b>	132	—	0,55 ± 0,09	4,05 ± 0,71
<b>17.2</b>	135	—	0,29 ± 0,01	1,53 ± 0,10
<b>18.2</b>	138	—	0,20 ± 0,03	1,43 ± 0,14
<b>8.1</b>	140	—	0,30 ± 0,04	2,13 ± 0,51
<b>7.2</b>	144	—	0,34 ± 0,08	2,07 ± 0,33
<b>1</b>	150	4,1 ± 1,3	0,52 ± 0,03	2,30 ± 0,05

Para o cálculo do LD e LQ dos elementos K, Ti e Fe pertencentes às 15 amostras que foram quantificadas, foram utilizados as Equações 21 a 26. A partir dos resultados obtidos, os valores do LD e LQ nas 15 amostras apresentaram em média um comportamento constante, portanto, o valor médio do LD e LQ para os três elementos está ilustrado na Tabela 9.

**Tabela 9** – Valor médio do LD e LQ dos elementos K, Ti, Fe para os 15 fragmentos analisados.

<b>Elemento</b>	<b>LD (%)</b>	<b>LQ (%)</b>
K	0,16	0,52
Ti	0,02	0,07
Fe	0,003	0,01

Conforme descrito no anexo II, o fator de correção das concentrações obtidas devido à diferença entre as densidades dos padrões e das amostras é inferior aos desvios dos resultados, com exceção do elemento Fe para a amostra 20.6.

Para os três elementos (K, Ti e Fe), o valor médio do fator de correção varia de -0,45% a -2,28% para os 15 fragmentos cerâmicos.

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os valores das concentrações, LD e LQ corrigidos, respectivamente.

**Tabela 10** – Valores das concentrações corrigidas dos elementos K, Ti e Fe nos fragmentos cerâmicos.

<b>Amostras</b>	<b>Estratigrafia (cm)</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ti (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
				2,25 ± 0,11
<b>20.6</b>	superfície	1,12 ± 0,03	0,61 ± 0,04	1,60 ± 0,24
<b>4.1</b>	0 a 8	—	0,30 ± 0,05	1,28 ± 0,07
<b>14.1</b>	10 a 20	—	0,16 ± 0,02	2,36 ± 0,08
<b>13.2</b>	30 a 35	—	0,48 ± 0,02	1,25 ± 0,16
<b>16.1</b>	40	1,41 ± 0,33	0,20 ± 0,03	1,68 ± 0,28
<b>6</b>	80	—	0,22 ± 0,03	2,72 ± 0,09
<b>22.4</b>	113	1,43 ± 0,22	0,36 ± 0,03	3,47 ± 0,28
<b>21.3</b>	125	1,44 ± 0,19	0,49 ± 0,05	1,77 ± 0,13
<b>12.1</b>	128	1,12 ± 0,27	0,27 ± 0,01	3,94 ± 0,69
<b>19.5</b>	132	—	0,53 ± 0,08	1,50 ± 0,10
<b>17.2</b>	135	—	0,29 ± 0,01	1,40 ± 0,14
<b>18.2</b>	138	—	0,20 ± 0,03	2,09 ± 0,50
<b>8.1</b>	140	—	0,29 ± 0,04	2,03 ± 0,33
<b>7.2</b>	144	—	0,34 ± 0,08	2,27 ± 0,05
<b>1</b>	150	4,03 ± 1,25	0,52 ± 0,03	0,05

**Tabela 11** – Valor médio corrigido do LD e LQ dos elementos K, Ti, Fe para os 15 fragmentos analisados.

<b>Elemento</b>	<b>LD (%)</b>	<b>LQ (%)</b>
K	0,15	0,51
Ti	0,02	0,07
Fe	0,003	0,01

Analisando as Tabelas 10 e 11, nota-se que as concentrações medidas para os elementos K, Ti e Fe das 15 amostras são maiores do que o LD e o

LQ dos respectivos elementos. Na Tabela 10, observa-se que o elemento K apareceu em 6 dos 15 fragmentos cerâmicos analisados.

A Tabela a seguir ilustra as concentrações obtidas no presente trabalho para os elementos K, Ti e Fe, e também as concentrações determinadas em outros trabalhos na literatura.

**Tabela 12** – Comparação entre as concentrações obtidas no presente trabalho com outros artigos da literatura, para os elementos K, Ti e Fe.

<b>Autor</b>	<b>Elemento</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ti (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
IKEOKA, 2009*		1,12 - 4,03	0,16 - 0,61	1,25 - 3,94
BONA, 2007		0,26 - 2,29	0,12 - 3,27	0,96 - 9,64
SILVA, 2006		0,01 - 1,24	0,23 - 4,62	0,48 - 7,47
LATINI, 2001		-	-	1,21 - 5,19
APPOLONI, 1997		-	4,8	4,4
CIVICI, 2007		1,34 - 2,32	0,23 - 0,59	2,1 - 10,4
PAPACHRISTODOULOU, 2006		0,94 - 1,39	0,59 - 0,76	6,85 - 7,85
FELICISSIMO, 2006		1,64 - 12,03	0,50 - 2,98	2,48 - 15,88

\* valores das concentrações obtidas para os elementos K, Ti e Fe do presente trabalho.

Analisando a Tabela 12, nota-se uma razoável variação nas concentrações obtidas pelos autores que, provavelmente, refletem as diferentes argilas/técnicas usadas pelas diferentes culturas das quais provém às cerâmicas estudadas.

## 6 CONCLUSÕES

O processo de manufatura das cerâmicas do Sambaqui do Bacanga é de técnica mais rudimentar que a maioria dos tupis históricos, porque foi encontrado apenas um fragmento cerâmico com pintura, amostra 3. Analisando os resultados obtidos para a amostra 3 (Figuras 29 e 30), nota-se que as faces côncava e convexa têm maior concentração de Fe nas regiões com vestígios de pintura em relação às mesmas faces sem pintura, indicando que o material utilizado continha óxido de ferro, que produz a cor vermelha. O material com alta concentração de ferro que possivelmente foi utilizado para fazer a pintura é a laterita, que é um tipo de solo endurecido rico em Fe e Al (APPOLONI, 1997).

Foi possível observar os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Pb nos diferentes fragmentos analisados, sendo que os elementos básicos da composição da argila utilizada para a fabricação dos 68 fragmentos cerâmicos analisados são Fe, Ca, Sr, Zr, Mn, Ti e Zn.

Dos 68 fragmentos cerâmicos analisados, 43 apresentavam sistematicamente concentrações maiores dos elementos Fe, Sr, Mn, Ti, e Zn nas faces em relação à pasta cerâmica, indicando um enriquecimento desses elementos nas faces. Esse tipo de tratamento está relacionado com o engobo que é aplicado nas faces da cerâmica. Esse material mais refinado, ou seja, mais enriquecido com esses cinco elementos, é caracterizado por formar um adensamento desses elementos nas faces, quando as cerâmicas são queimadas no seu processo de manufatura.

O mesmo comportamento descrito no parágrafo acima acontece para a amostra 06, que é o fragmento que tem um formato parecido com uma cabeça de peixe-boi. Nele verificou-se que a intensidade dos elementos Br e Rb é maior na face côncava do que na face convexa e na pasta, a intensidade para o Y é maior para a face convexa, e para o Pb a intensidade é maior nas faces do que na pasta. Esse comportamento é verificado fazendo uma análise visual do fragmento, onde se observa que o mesmo tem uma camada fina de cor ligeiramente diferente da pasta.

Ao analisar os gráficos construídos para cada elemento químico no item 5.1, nota-se que os desvios padrão para alguns fragmentos cerâmicos são

grandes, indicando que esses fragmentos são bastante heterogêneos, já que os desvios estatísticos de cada medida são pequenos.

Uma avaliação visual indica que as amostras 10.2 e 10.3 pertencem a uma mesma pasta cerâmica, o mesmo ocorre para as amostras 11.1 e 11.2. Esta observação é comprovada pela análise dos elementos Ca, Ti, Fe, Zn, Br, Sr, Mn e Zr, presentes nas amostras 10.2 e 10.3, que possuem intensidades similares na pasta cerâmica, sendo o mesmo comportamento verificado para os elementos Ca, Ti, Fe e Zn presentes nas amostras 11.1 e 11.2. Os gráficos que ilustram esse comportamento estão nas Figuras 36 a 43. A análise feita anteriormente pode ser confirmada analisando as Figuras 61, 63 e 64, em que se verifica que as amostras 10.2 e 10.3 estão agrupadas, isso também é observado para as amostras 11.1 e 11.2 na Figura 61.

A partir de uma análise visual, as amostras 14.1 e 14.2 indicam pertencer a uma mesma peça cerâmica. Esta observação é comprovada pela análise dos elementos Ca, Br, Rb, Ti, Fe, Zn e Mn presentes nestas amostras, e que possuem intensidades similares tanto na pasta cerâmica quanto nas faces côncava e convexa, como está ilustrado nas Figuras 44 a 50. Esta indicação é comprovada analisando as Figuras 61 a 65, em que foi observado que as amostras 14.1 e 14.2 estão agrupadas.

Nos gráficos bidimensionais construídos de “elemento versus elemento” e combinação desses elementos, observou-se o agrupamento de alguns conjuntos de fragmentos separadamente, que são: amostras 12.1 e 12.3 (ilustrado na Figura 61) que foram escavadas a 128 cm; amostras 8.2 e 8.3 (ilustrado na Figura 61), escavadas a 140 cm; amostras 22.1, 22.2 e 22.4 (ilustrado nas Figuras 62, 63 e 64), escavadas a 113 cm; amostras 15.1 e 15.2 (ilustrado na Figura 64), escavados a 125 cm; e as amostras 21.3, 21.6, 21.7 e 21.8 (ilustrado na Figura 65), escavados a 125 cm. Esses conjuntos de agrupamentos indicam que cada um deles foi manufaturado com o mesmo tipo de argila.

A partir do gráfico de Sr versus Zr, ilustrado na Figura 66, construídos para os fragmentos das estratigrafias 10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm, foi possível observar que os fragmentos cerâmicos de cada estratigrafia se agruparam separadamente. Esse comportamento indica que esses grupos de amostras são provenientes de argilas diferentes, e também os elementos químicos Sr e Zr caracterizam as argilas utilizadas para a manufatura dos fragmentos de cada

estratigrafia. Com a construção do dendograma da Figura 67, foi possível comprovar as análises feitas utilizando o gráfico da Figura 66, em que foi verificado a formação de três grupos, separando os fragmentos das três estratigrafias (10 a 20 cm, 132 cm e 144 cm), com exceção das amostras 132.4 e 132.5 que ficaram no mesmo grupo das amostras 20.1 e 20.2.

Com o dendograma da Figura 68, verificou-se que a partir da intensidade dos sete elementos químicos (Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr e Zr), que compõem a argila dos 68 fragmentos cerâmicos escavados no Sambaqui do Bacanga, foi possível identificar a similaridade entre as mesmas, indicando que o Fe é o elemento de maior intensidade, o segundo elemento de maior intensidade foi o Ca, seguido pelo terceiro grupo de elementos de maior intensidade que foram o Sr e Zr, e os elementos de menor intensidade que foram o Ti, Mn e Zn. Esses resultados mostraram quais são os elementos majoritários e minoritários, ou seja, foi possível caracterizar a argila utilizada para a fabricação destes fragmentos.

Utilizando as amostras certificadas Argila São Simão, SARM 69, Argila Plástica e Soil 7, foi possível quantificar os elementos K, Ti e Fe pertencentes à pasta de 15 fragmentos cerâmicos, relacionados às suas respectivas estratigrafias (15), identificados no sítio arqueológico Sambaqui do Bacanga. Com isso, pôde-se montar um banco de dados com as concentrações destes elementos para cada um dos 15 fragmentos analisados.

O sistema portátil de EDXRF mostrou ser uma ferramenta muito importante e útil para o estudo de fragmentos arqueológicos, pois o mesmo permitiu fazer a caracterização elementar dos mesmos, como também verificar a composição química de pinturas e estudar o tipo de tratamento diferente entre a pasta cerâmica e as faces (côncava e convexa) dos fragmentos. Sendo que todas essas análises podem ser feitas de forma rápida, simultânea, multi-elementar, não destrutiva e in situ, se necessário.

A análise de agrupamento combinada com a técnica de EDXRF comprovou ser uma ótima ferramenta estatística para o estudo de agrupamento de fragmentos cerâmicos.

É importante ressaltar que futuramente será feita uma análise de proveniência para estes fragmentos cerâmicos estudados neste trabalho. Para isso serão produzidos padrões de algumas fontes de argila localizadas perto do sítio arqueológico do Sambaqui do Bacanga, que foram identificadas por arqueólogos.

## REFERÊNCIAS

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

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.

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.

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.

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.

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

KAPLAN, I. **Física Nuclear**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S.A. cap. 15, p. 327-358, 1963.

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<sup>o</sup>. 6, p. 724-729, 2001.

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

MANTLER, M. et al. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. **X-Ray Spectrometry**. Chichester. n<sup>o</sup> 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.

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 Agropecuária: Fluorescência de Raios X e Ativação Neutrônica**. Seção de Metodologia de Radioisótopos/ CENA – Depto de Física e Meteorologia – ESALQ – USP, 1993.

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.

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

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

ROUSSEAU, R. M. et al. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. **THE RIGAKU JOURNAL**, v. 18, n<sup>o</sup>.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.

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 ( $\mu$ -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.

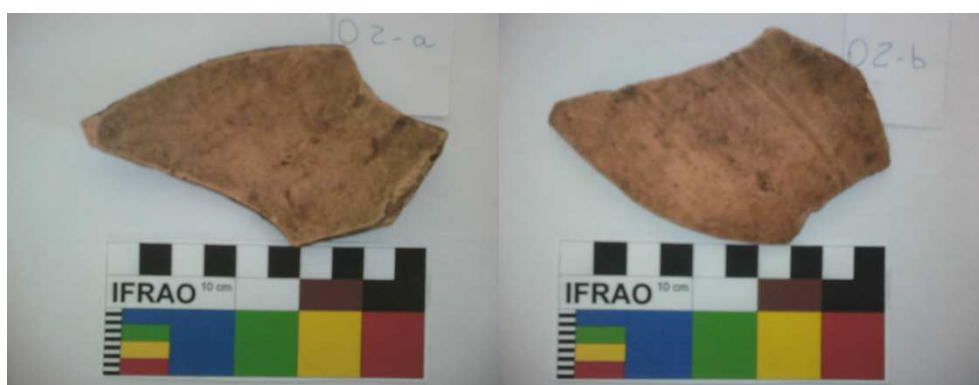
YAP, C. T. et al. Principal Component Analysis of Trace Elements from EDXRF Studies. **Applied Spectroscopy**, v. 6, p. 1080-1083, 1990.

**ANEXOS**

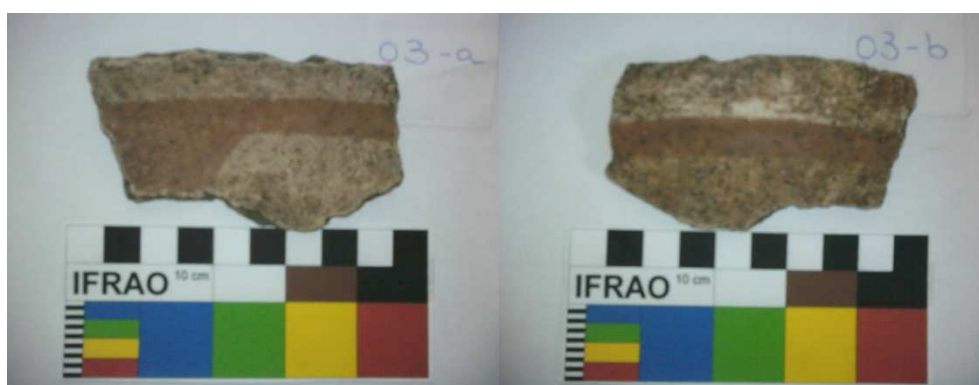
**ANEXO I – Fotos Dos 68 Fragmentos Escavados No Sítio Arqueológico Do Sambaqui Do Bacanga**



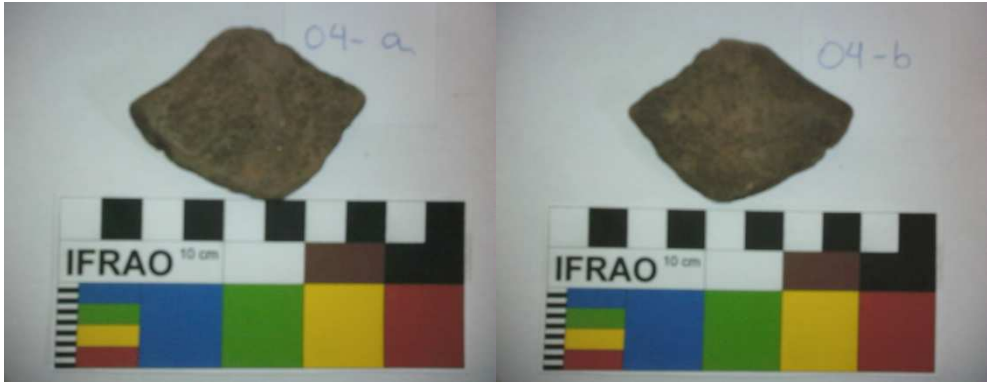
Amostra 1



Amostra 2



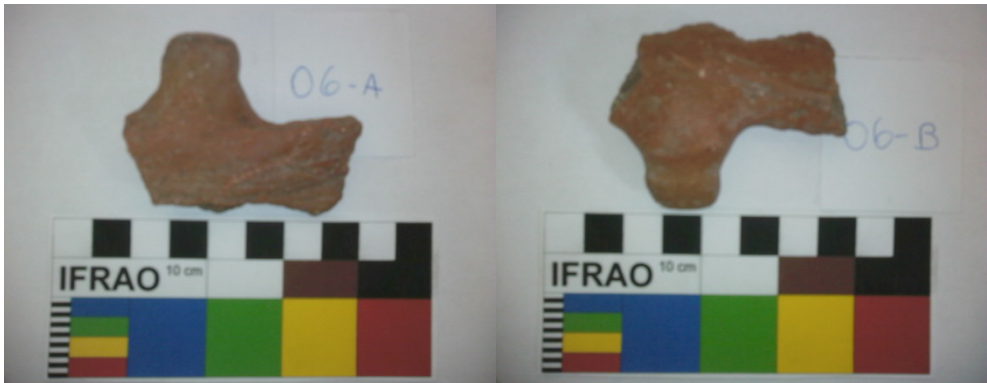
Amostra 3



Amostra 4



Amostra 5



Amostra 6



Amostra 7.1



Amostra 7.2



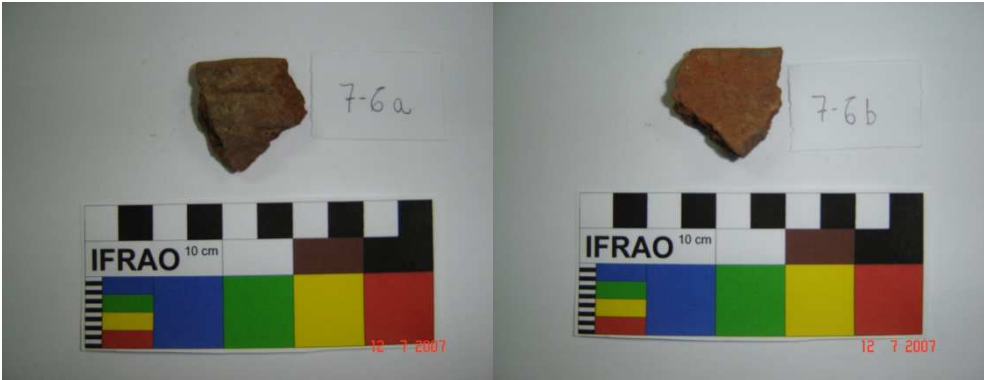
Amostra 7.3



Amostra 7.4



Amostra 7.5



Amostra 7.6



Amostra 7.7



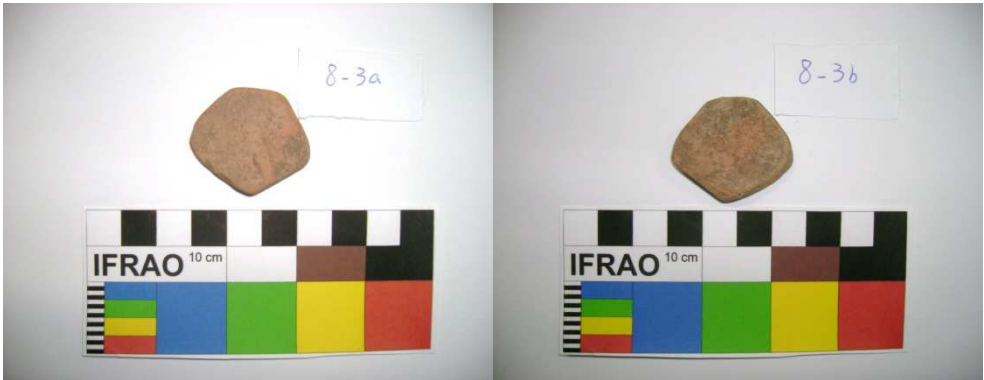
Amostra 7.8



Amostra 8.1



Amostra 8.2



Amostra 8.3



Amostra 9.1



Amostra 9.2



Amostra 10.1



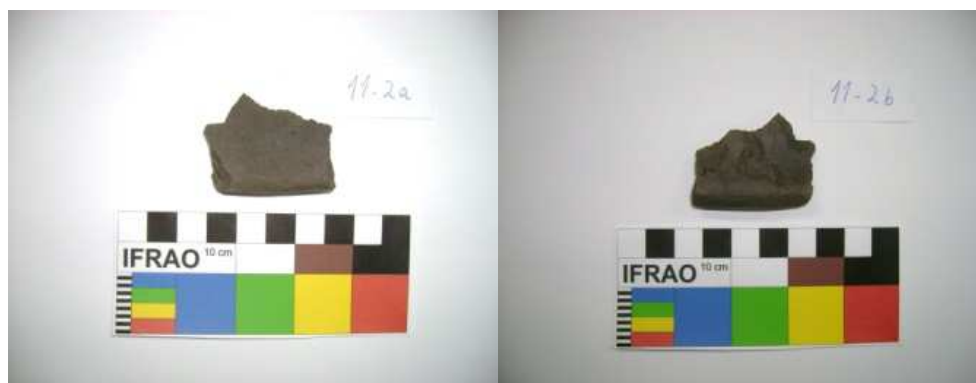
Amostra 10.2



Amostra 10.3



Amostra 11.1



Amostra 11.2



Amostra 12.1



Amostra 12.2



Amostra 12.3



Amostra 13.1



Amostra 13.2



Amostra 14.1



Amostra 14.2



Amostra 15.1



Amostra 15.2



Amostra 16.1



Amostra 16.2



Amostra 17.1



Amostra 17.2



Amostra 17.3



Amostra 18.1



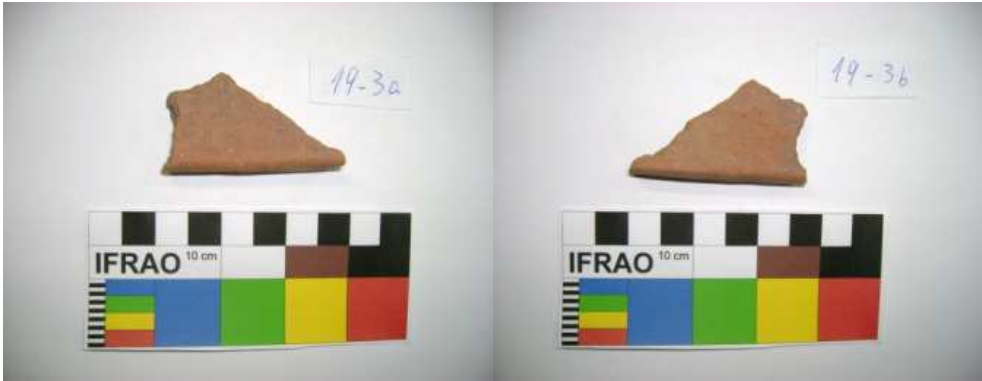
Amostra 18.2



Amostra 19.1



Amostra 19.2



Amostra 19.3



Amostra 19.4



Amostra 19.5



Amostra 19.6



Amostra 20.1



Amostra 20.2



Amostra 20.3



Amostra 20.4



Amostra 20.5



Amostra 20.6



Amostra 20.7



Amostra 20.8



Amostra 20.9



Amostra 20.10



Amostra 20.11



Amostra 21.1



Amostra 21.2



Amostra 21.3



Amostra 21.4



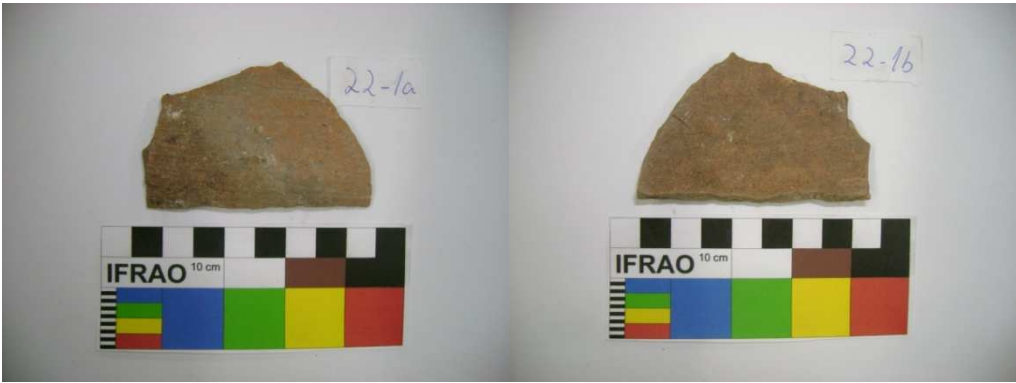
Amostra 21.5



Amostra 21.6



Amostra 21.7



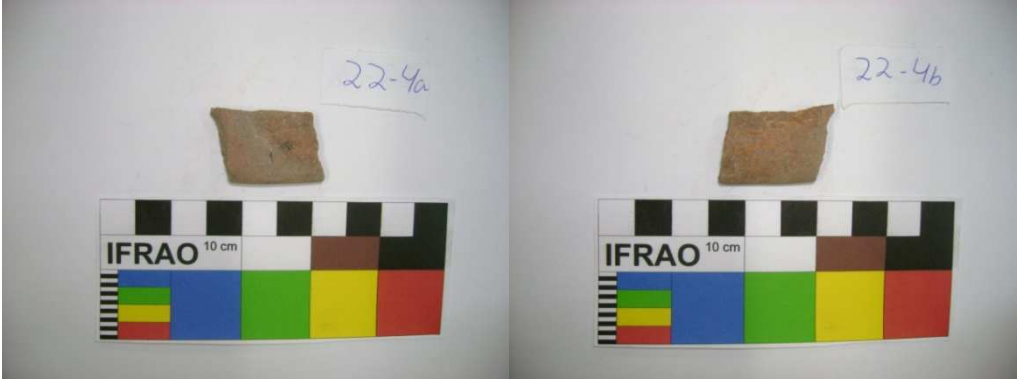
Amostra 22.1



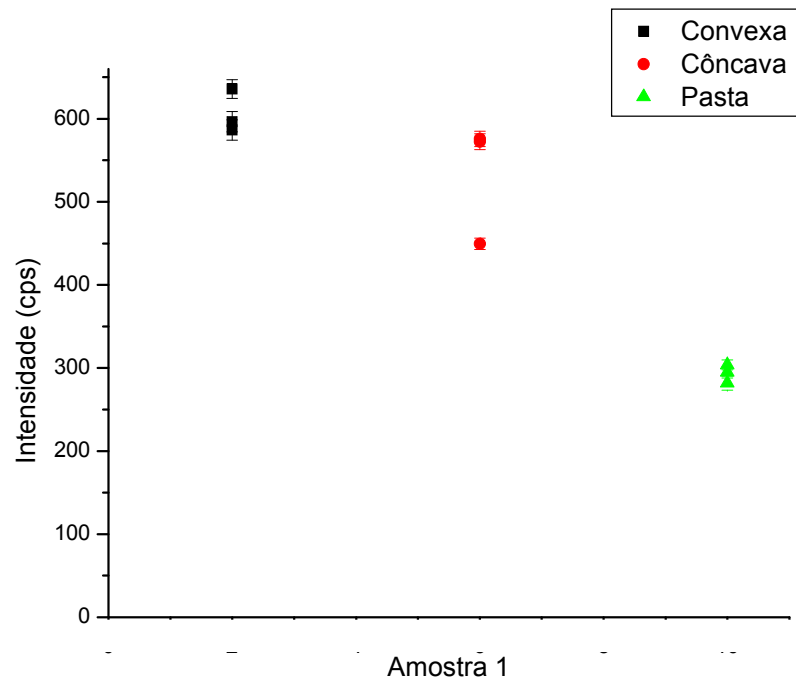
Amostra 22.2



Amostra 22.3



Amostra 22.4

**ANEXO II – Gráfico Com Todos Os Pontos Medidos Da Amostra 1**

**Figura 72** – Gráfico da intensidade de Fe para a amostra 1 do setor Trincheira Exploratória.

### ANEXO III – Cálculo Do Fator De Correção Das Concentrações Dos Fragmentos Cerâmicos

Aplicando a Lei de Lambert – Beer para as intensidades dos padrões e amostras, temos:

$$I_p = I_o e^{-\mu_p \rho_p d} \quad (27)$$

$$I_a = I_o e^{-\mu_a \rho_a d} \quad (28)$$

onde  $I_p$  e  $I_a$  são as intensidades dos Raios X transmitidos do padrão e da amostra respectivamente,  $I_o$  é a intensidade inicial dos Raios X,  $\mu_p$  e  $\mu_a$  são os coeficientes de atenuação de massa do padrão e da amostra respectivamente e  $d$  é a distância que o Raio X foi transmitido.

Dividindo a equação 27 por 28, temos:

$$\frac{I_p}{I_a} = e^{-(\mu_p \rho_p - \mu_a \rho_a) d} \quad (29)$$

Considerando que  $\mu_p = \mu_a = \mu$ , a equação 29 fica,

$$I_p = I_a e^{-(\rho_p - \rho_a) \mu d} \quad (30)$$

onde  $e^{-(\rho_p - \rho_a) \mu d}$  é o fator de correção que iremos determinar, o qual, de forma aproximada, converte a intensidade medida na amostra para a intensidade da amostra com densidade igual à dos padrões.

A correção das intensidades devido à diferença de densidade entre os padrões e as amostras será feita utilizando a equação 30. Para aplicar esta equação, deve-se determinar o fator de correção, e esse processo está descrito a seguir:

Para o cálculo da densidade dos padrões e dos fragmentos cerâmicos utilizou-se a seguinte equação,

$$\rho = m/V \quad (31)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $m$  é a massa e  $V$  é o volume.

As tabelas 13 e 14 a seguir mostram os valores da massa, volume e densidade para os padrões e fragmentos cerâmicos.

**Tabela 13** – Valores das densidades para os quatro padrões utilizados no trabalho.

<b>Padrão</b>	<b>Volume (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Arg. São Simão	0,34	0,71	2,11
SARM69	3,89	6,79	1,74
Arg. Plástica	3,25	6,53	2,01
Soil 7	3,13	5,82	1,86
<b>Média</b>			<b>1,93±0,08</b>

**Tabela 14** – Valores das densidades para os 15 fragmentos cerâmicos.

<b>Amostra</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Densidade (g/ml ou g/cm<sup>3</sup>)</b>
20.6	10	11,15	1,12
4.1	13	15,02	1,16
14.1	25	30,74	1,23
13.2	30	43,58	1,45
16.1	40	60,28	1,51
6	21	26,79	1,28
22.4	3	5,27	1,76
21.3	30	42,61	1,42
12.1	22	34,76	1,58
19.5	9	7,42	0,82
17.2	15	16,38	1,09
18.2	20	18,03	0,90
8.1	28	32,61	1,16
7.2	21	23,97	1,14
1	35	50,51	1,44

O valor do coeficiente de atenuação de massa ( $\mu$ ) foi determinado utilizando o software WinXCOM (GERWARD, 2001). Os valores do  $\mu$  para cada linha dos Raios X característicos (K, Ti e Fe) estão apresentados na tabela a seguir.

**Tabela 15** – Valores do coeficiente de atenuação de massa ( $\mu$ ) da cerâmica padrão média para as energias das linhas  $K_\alpha$  dos elementos K, Ti e Fe.

Energia (keV)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /g)
$K_\alpha$ – K: 3,312	336
$K_\alpha$ – Ti: 4,508	238
$K_\alpha$ – Fe: 6,398	110

Para o cálculo da distância (d) que o feixe foi transmitido é necessário seguir as seguintes etapas:

- I) Considerando que 95,2% dos Raios X característicos (para cada linha de energia – K, Ti e Fe) produzidos conseguem sair da amostra (MANTLER, 2000), e aplicando a Lei de Lambert – Beer, temos:

$$0,952I_o = I_o e^{-\mu\rho d} \Rightarrow d = \frac{0,049190244}{\mu\rho} \quad (32)$$

- II) Substituindo os valores de  $\rho$  e  $\mu$  das tabelas 13 e 15, respectivamente, na equação 32, determinou-se o valor do d para cada linha de energia. Os valores estão ilustrados na tabela abaixo.

**Tabela 16** – Distância (d) que o feixe transmitido percorreu na amostra para cada linha de energia.

Energia (keV)	d ( $\mu$ m)
$K_\alpha$ – K: 3,312	0,76
$K_\alpha$ – Ti: 4,508	1,07
$K_\alpha$ – Fe: 6,398	2,31

Substituindo os valores das Tabelas 13 a 16, para cada linha de energia, na equação 30, temos os seguintes valores do fator de correção.

**Tabela 17** – Fator de correção dos elementos K, Ti e Fe para os 15 fragmentos cerâmicos.

<b>Amostra</b>	<b>Fator de correção (K)</b>	<b>Fator de correção (Ti)</b>	<b>Fator de correção (Fe)</b>
20.6	0,979417603245353	0,979417610825018	0,979417610824698
4.1	0,980414990870486	0,980414998086537	0,980414998086232
14.1	0,982270933844121	0,982270940382553	0,982270940382277
13.2	0,987858205842768	0,987858210333379	0,987858210333189
16.1	0,989226490915732	0,989226494903050	0,989226494902881
6	0,983420276029978	0,983420282148122	0,983420282147864
22.4	0,995536605895586	0,995536607552773	0,995536607552702
21.3	0,987045471732217	0,987045476521439	0,987045476521237
12.1	0,991069587078739	0,991069590387003	0,991069590386863
19.5	0,972193164578754	0,972193174780897	0,972193174780466
17.2	0,978841022194579	0,978841029984273	0,978841029983944
18.2	0,974102947357558	0,974102956868384	0,974102956867982
8.1	0,980646075865698	0,980646082997449	0,980646082997148
7.2	0,980071504037932	0,980071511379249	0,980071511378939
1	0,987620780023327	0,987620784601198	0,987620784601004

Na tabela 17, nota-se que os valores dos fatores de correção variam pouco entre as amostras, e a variação do mesmo é praticamente insignificante entre os três elementos químicos. Por isso, considerou-se a média entre os fatores de correção dos três elementos (K, Ti e Fe) para cada amostra, como apresentado na tabela a seguir.

**Tabela 18** – Fator de correção médio para as 15 amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Fator de correção médio</b>
20.6	0,9794
4.1	0,9804
14.1	0,9823
13.2	0,9879
16.1	0,9892
6	0,9834
22.4	0,9955
21.3	0,9870
12.1	0,9911
19.5	0,9722
17.2	0,9788
18.2	0,9741
8.1	0,9806
7.2	0,9801
1	0,9876