



COPPE/UFRJ

ANÁLISE DE FRAGMENTOS DE TANGAS DE CERÂMICA MARAJOARA
UTILIZANDO SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E
ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Renato Pereira de Freitas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Rio de Janeiro

Abril de 2009

ANÁLISE DE FRAGMENTOS DE TANGAS DE CERÂMICA MARAJOARA
UTILIZANDO SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E
ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Renato Pereira de Freitas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Prof. Cristiane Ferreira Calza, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Prof. Inaya Correa Barbosa Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Freitas, Renato Pereira

Análise de fragmentos de tangas de cerâmica Marajoara utilizando sistema portátil de Fluorescência de Raios X e estatística multivariada/Renato Pereira de Freitas. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIII, 78 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Dissertação – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 71-78.

1. Fluorescência de Raios X. 2. Sistema Portátil. 3. Arqueometria. 4. Análise Multivariada. I. Lopes, Ricardo Tadeu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

A minha mãe, Cinária Freitas (in memoriam)

A minha irmã, Fernanda Freitas

A minha, sobrinha Maria Fernanda

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem o consentimento dele eu não teria conseguido.

Ao professor Ricardo Tadeu Lopes por sua orientação, pelo auxílio e amizade durante a elaboração deste trabalho e por permitir o desenvolvimento desta dissertação.

A minha co-orientadora Cristiane Ferreira Calza por sua orientação, incentivo, amizade e principalmente confiança depositada em mim desde o final da graduação.

Ao professor Marcelino Jose dos Anjos, por me iniciar na Fluorescência de Raios X, durante a graduação no IF/UERJ.

As professoras Tania Lima e Angela Rabello do Museu Nacional/UFRJ que forneceram os fragmentos de tangas permitindo, assim, a elaboração desse trabalho

Aos amigos do Laboratório de Instrumentação Nuclear, pelo incentivo, apoio, amizade e pelos momentos de descontração essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos de trabalho e meus alunos que sempre compreenderam quando eu necessitei faltar para elaborar este trabalho.

A tantos outros que direta e indiretamente ajudaram, ocasionalmente com dicas e conselhos, permitindo que este trabalho pudesse ser concluído.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau em Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DE FRAGMENTOS DE TANGAS DE CERÂMICA MARAJOARA
UTILIZANDO SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E
ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Renato Pereira de Freitas

Abril/2009

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

Neste trabalho foi caracterizada a composição elementar de 102 fragmentos de tangas Marajoaras, pertencentes ao acervo do Museu Nacional, através de EDXRF e estatística multivariada. O objetivo era identificar possíveis grupos de amostras que apresentassem características semelhantes. Esta informação irá auxiliar no desenvolvimento de uma classificação sistemática destes artefatos.

A avaliação de procedência de cerâmicas antigas baseia-se no pressuposto de que artefatos produzidos a partir de uma determinada argila apresentarão uma composição química semelhante, que irá diferenciá-los daqueles produzidos a partir de uma argila diferente. Desta forma, o artefato em questão pode ser correlacionado a grupos de produção específicos, os quais, por sua vez, encontram-se correlacionados com suas respectivas origens.

As análises por EDXRF foram realizadas utilizando-se um sistema portátil, desenvolvido no Laboratório de Instrumentação Nuclear, constituído por um tubo de raios X, Oxford TF3005 com anodo de tungstênio (W), operando em 25 kV e 100 μ A, e um detector XR-100CR da Amptek. Em cada um dos 102 fragmentos foram analisados seis pontos (três na parte frontal e três no verso), com um tempo aquisição de 600 s e utilizando-se um colimadores de 2 mm. Os espectros foram processados e analisados utilizando-se o *software* QXAS-AXIL da IAEA. PCA foi aplicado aos resultados de XRF, revelando uma clara separação das amostras em grupos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FRAGMENTS ANALYSIS OF MARAJOARA PUBIC COVERS USING A
PORTABLE SYSTEM OF X – RAY FLUORESCENCE AND MULTIVARIATE
STATISTICAL

Renato Pereira de Freitas

April/2009

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

In this work it was characterized the elemental composition of 102 fragments of Marajoara pubic covers, belonging to the National Museum collection, using EDXRF and multivariate statistical. The objective was to identify possible groups of samples that presented similar characteristics. This information will be useful in the development of a systematic classification of these artifacts.

Provenance studies of ancient ceramics are based on the assumption that pottery produced from a specific clay will present a similar chemical composition, which will distinguish them from pottery produced from a different clay. In this way, the pottery is assigned to particular production groups, which are then correlated with their respective origins.

EDXRF measurements were carried out with a portable system, developed in the Nuclear Instrumentation Laboratory, consisting of an X-ray tube Oxford TF3005 with tungsten (W) anode, operating at 25 kV and 100 μ A, and a Si-PIN XR-100CR detector from Amptek. In each one of the 102 fragments, six points were analyzed (three in the front part and three in the reverse) with an acquisition time of 600 s and a beam collimation of 2 mm. The spectra were processed and analyzed using the software QXAS-AXIL from IAEA. PCA was applied to the XRF results revealing a clear cluster separation to the samples.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Arqueometria	1
1.2. Análise de cerâmicas	3
1.3. A cerâmica Marajoara	4
1.3.1. As tangas de cerâmica Marajoara	6
1.4. Aplicações da técnica de Fluorescência de Raios X em arqueometria	9
1.5. Análise por Componentes Principais	11
1.6. Objetivo	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Aplicações da Fluorescência de Raios X em arqueometria	14
2.2. Aplicações da Fluorescência de Raios X na análise de cerâmicas arqueológicas	16
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
3.1. Espectrometria de Fluorescência de raios X	21
3.1.1. Linhas de emissão	21
3.1.2. A probabilidade de excitação	24
3.1.3. A razão salto/absorção	24
3.1.4. O rendimento de fluorescência	25
3.2. Interação entre radiação e matéria	27
3.2.1. O coeficiente de absorção de massa	27
3.2.2. Efeito fotoelétrico	28
3.2.3. Espalhamentos Rayleigh e Compton	29
3.2.4. Efeito Auger	29
3.2.5. Bordas de absorção	30
3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X	30
3.4 Análise por Componentes Principais	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. O sistema portátil de EDXRF	34

4.1.1 Tubo de Raios X	34
4.1.2. Detector	35
4.1.3. Analisador Multicanal	36
4.1.4. Fonte de alta tensão	36
4.1.5. Módulo para alojar o sistema detector-tubo	37
4.2. Amostras analisadas utilizando o sistema portátil de EDXRF	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Fluorescência de Raios X	55
5.2. Análise por Componentes Principais (PCA)	59
5.2.1. PCA utilizando as contagens obtidas para toda a região do espectro	60
5.2.2. PCA utilizando as intensidades relativas obtidas para cada elemento	63
5.2.3. A influência dos elementos químicos na distribuição das amostras	66
5.2.4. Conclusões baseadas nas análises por PCA	68
6. CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Exemplo típico de vaso de cerâmica Marajoara	6
Figura 1.2. Tanga Marajoara: vista da parte frontal e do verso da peça	7
Figura 1.3. Representação dos três campos decorativos que exibem padrões distintos de desenhos geométricos	8
Figura 1.4. Exemplo de como eram utilizadas as tangas de cerâmica Marajoara	9
Figura 3.1. Representação esquemática do Efeito Fotoelétrico (ΔE é a diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos)	22
Figura 3.2. Diagrama de energias para as linhas K, L, M e N.	23
Figura 3.3. Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L	26
Figura 3.4. Representação esquemática do Efeito Fotoelétrico utilizando o modelo atômico de Bohr	28
Figura 3.5. A geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X	31
Figura 4.1. Tubo de raios X TF3005 da Oxford Instruments Inc	34
Figura 4.2. Detector XR-100CR da Amptek com sua fonte de alimentação.	36
Figura 4.3. Analisador multicanal MCA-8000A da Amptek.	36
Figura 4.4. Fonte de alta tensão	37
Figura 4.5. Parte interna do módulo do sistema portátil de XRF.	37
Figura 4.6. Parte externa do sistema portátil de XRF.	38
Figura 4.7. Parte frontal do sistema portátil de XRF	38
Figura 4.8. Colimadores de alumínio para o tubo de raios X e o detector	39
Figura 4.9. Exemplo de medida realizada em regiões curvas	39
Figura 4.10. Sistema de posicionamento em relação à amostra	40
Figura 4.11. Microcomputador ligado à fonte de alta tensão e detector	41
Figura 4.12. Sistema de posicionamento horizontal do módulo	41
Figura 4.13. Sistema de posicionamento horizontal do módulo (A) e sistema de posicionamento em relação à amostra (B)	42
Figura 4.14. Parte traseira do módulo. Visão da parte externa do sistema de refrigeração	42
Figura 4.15. LED amarelo que acende quando raios X estão sendo produzidos	43
Figura 4.16. Amostras de 1 a 10	46

Figura 4.17. Amostras de 11 a 22	47
Figura 4.18. Amostras de 23 a 34	48
Figura 4.19. Amostras de 35 a 46	49
Figura 4.20. Amostras de 47 a 58	50
Figura 4.21. Amostras de 59 a 70	51
Figura 4.22. Amostra de 71 a 82	52
Figura 4.23. Amostras de 83 a 92	53
Figura 4.24. Amostras de 93 a 102	54
Figura 5.1. Espectro de XRF característico da amostra 1 com a foto do respectivo fragmento	56
Figura 5.2. Espectro de XRF característico da amostra 20 com a foto do respectivo fragmento	57
Figura 5.3. Espectro de XRF característico da amostra 26 com a foto do respectivo fragmento	57
Figura 5.4. Espectro de XRF característico da amostra 47 com a foto do respectivo fragmento	58
Figura 5.5. Espectro de XRF característico da amostra 67 com a foto do respectivo fragmento.	58
Figura 5.6. Espectro de XRF característico da amostra 102 com a foto do respectivo fragmento	59
Figura 5.7. Gráfico dos <i>scores</i> obtido para a análise do verso dos fragmentos utilizando todo o espectro. Pode ser observado que as amostras ficaram distribuídas em dois grupos	60
Figura 5.8. Gráfico dos <i>scores</i> obtido para a análise da parte frontal dos fragmentos utilizando todo o espectro. Pode ser observado que as amostras ficaram distribuídas em dois grupos	62
Figura 5.9. Amostras que ficaram no grupo menor: 16, 34, 35, 40, 41, 43, 86 e 100	63
Figura 5.10. Gráfico dos <i>scores</i> obtido para a análise do verso dos fragmentos utilizando as intensidades relativas para os elementos presentes na amostra.	64
Figura 5.11. Gráfico dos <i>scores</i> obtido para a análise da parte frontal dos fragmentos utilizando as intensidades relativas para os elementos presentes na amostra	65

Figura 5.12. Gráfico dos *loadings* obtido para a análise do verso dos fragmentos utilizando as intensidades obtidas para os elementos presentes na amostra. 67

Figura 5.13. Gráfico dos *loadings* obtido para a análise da frontal dos fragmentos utilizando as intensidades obtidas para os elementos presentes na amostra. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Especificações do tubo de raios X	35
Tabela 4.2. Correspondência dos números de catalogação para as amostras analisadas	45

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Arqueometria

O estudo e a caracterização de objetos de valor arqueológico vem se intensificando nos últimos anos, promovendo uma interação entre cientistas, pesquisadores e profissionais ligados à museus em torno de um objetivo comum. Neste sentido, a arqueometria pode ser definida como o ramo da ciência que utiliza técnicas físico-químicas de análise no estudo e caracterização de obras de arte e objetos de valor histórico-cultural. Seu objetivo consiste em obter informações sobre a composição química, a tecnologia de fabrico, o período histórico e o estado de conservação destes artefatos (CALZA *et al.*, 2007d, 2008).

Através da identificação dos materiais utilizados e processos de manufatura desses objetos, podemos voltar através do tempo e desenvolver uma compreensão mais profunda que nos permita desvendar aspectos como as tecnologias empregadas em sua fabricação, as rotas de comércio e interações entre os povos. A partir destas análises também é possível verificar-se a autenticidade das peças e elaborar tratamentos adequados de conservação e restauro (ADRIAENS, 2004, DERMORTIER, 2004).

As pinturas, afrescos, estátuas e manuscritos são elementos intrínsecos da cultura de um povo. Os pigmentos utilizados nestes artefatos são característicos do período em que a obra foi feita, por isso a análise da composição destes pigmentos pode auxiliar a esclarecer dúvidas como: definir a aparência original do artefato (no caso de estátuas, vasos e objetos moldados em metal), verificar a existência de retoques ou adições posteriores e a autenticidade das obras (KEUNE, 2005).

As cerâmicas que são fabricadas a partir da argila são artefatos de grande interesse arqueológico, devido à capacidade de modelagem da argila ao ser misturada com certa proporção de água, o que faz as sociedades de qualquer período fazerem uso de cerâmicas para o mais variados fins. Logo, a identificação da mineralogia da argila nos permite deduzir a origem e o período de manufatura desses artefatos além auxiliar a

desvendar questões históricas, como o êxodo de uma comunidade de uma região para outra e as relações de comércio entre povos.

No estudo de materiais vítreos o interesse é determinar a tecnologia de manufatura e a procedência, a partir dos materiais de origem e aditivos. Conhecendo-se as matérias-primas utilizadas na confecção de objetos vítreos e sua proporção, pode-se estabelecer uma classificação cronológica que permita uma datação relativa e, ainda, o conhecimento da tecnologia utilizada na manufatura. Nesta análise podem ser utilizados tanto constituintes majoritários e minoritários quanto elementos-traço. Todavia, a alta corrosão sofrida por este tipo de material pode inibir o uso de técnicas superficiais, além do que, a reutilização de vidro para abaixamento do ponto de fusão durante o processo de produção pode dificultar a determinação da procedência do artefato. Algumas vezes a análise elementar identifica a oficina onde o vidro foi manufaturado, e, no caso de tratar-se de origens geográficas muito diferentes, uma simples análise permite estabelecer rotas comerciais (GUERRA, 1995, JOKUBONIS *et al.*, 2003).

Moedas, coroas e medalhas são elementos de grande representatividade para a cultura de um povo, pois a iconografia, o método de cunhagem e a tipologia presente nesses artefatos metálicos ajudam a conhecer a história deste povo. A identificação da liga metálica utilizada nestes objetos auxilia no estabelecimento de técnicas de conservação, visto que, na grande maioria das vezes, os metais apresentam a necessidade de um processo de limpeza e conservação diferenciado e mais cuidadoso do que outros materiais, devido à facilidade com que podem sofrer corrosão de sua superfície.

Em todo processo de análise de obras de arte e objetos arqueológicos há que se considerar que, na maioria das vezes, estes artefatos tratam-se de peças únicas e de grande valor artístico, histórico e cultural (e muitas vezes monetário) e deve-se evitar, sempre que possível, a utilização de metodologias destrutivas de análise, mesmo aquelas em que se retira uma pequena quantidade de amostra. Neste sentido, a utilização da técnica de Fluorescência de Raios X para a análise abordada neste trabalho foi de fundamental importância, não só para a caracterização das amostras como para sua preservação – já que as análises foram realizadas de forma direta, sem a necessidade de retirada de fragmentos ou preparação prévia das amostras.

1.2. Análise de cerâmicas

Estudos caracterizando a composição de cerâmicas são relevantes por uma série de motivos. O primeiro deles advém do fato de que materiais cerâmicos, por apresentarem alta resistência, costumam ser frequentemente encontrados em escavações arqueológicas. Todavia, como grande parte destes artefatos encontra-se fragmentada, a maioria dos arqueólogos os classifica a partir da observação visual, procurando, a partir de características geométricas e macroscópicas, alguma relação entre os fragmentos na tentativa de reconstruir o objeto original. Entretanto, estes métodos de classificação são por vezes pouco confiáveis e imprecisos. Por isso, uma análise das propriedades microscópicas, tais como a composição química dos fragmentos pode revelar que partes de fato pertencem ao mesmo objeto (ANDERSON, 1985).

A classificação de cerâmicas a partir de uma análise de sua composição associada à estatística multivariada pode ser utilizada para determinar a procedência dos artefatos, a partir da caracterização da argila utilizada e de técnicas de fabrico, as quais podem ser associadas a grupos humanos distintos ou a determinadas localidades geográficas. Deste modo, estes dados podem ajudar, por exemplo, no esclarecimento de intercâmbio cultural e comercial entre comunidades antigas. Na confecção das cerâmicas, em muitos casos as argilas são misturadas com "temperos", formando uma pasta úmida que é moldada no formato desejado e endurecida pelo cozimento em forno. Estes temperos são normalmente constituídos por material orgânico, como cascas de árvores, areia, cacos cerâmicos triturados e conchas, entre outros, e também podem auxiliar na identificação das origens do artefato cerâmico (TSOLAKIDOU, 2002a).

Nos grupos de argilominerais, as espécies mineralógicas e a respectiva composição geoquímica das argilas, apresentam variações causadas pelas diferentes condições geológicas de formação e em função do grau de substituições isomórficas ou troca por similaridade e cátions trocáveis. A importância dos elementos-traço na composição de cerâmicas reside no fato de que estas refletem as características de composição química original das argilas que a constituem. Considera-se estatisticamente improvável que a concentração de vários elementos-traço de argilas de uma determinada localidade coincida quantitativamente com a de argilas de outras localidades (TRAVESI, 1975). Ou seja, objetos produzidos a partir de uma argila específica apresentarão uma composição química semelhante entre si, diferindo em relação a outros que sejam produzidos a partir de uma argila diferente. Deste modo, as

cerâmicas relacionam-se a grupos de produção específicos, os quais, por sua vez, são correlacionados com suas respectivas origens (HEIN, 2004). Os componentes de interesse para a análise da composição são os chamados “caracterizantes”, que são utilizados para identificar o material, além de estabelecer sua provável procedência, seja ele argila ou o corpo cerâmico de um artigo manufaturado. Para tal fim é necessário o conhecimento da percentagem de alguns óxidos, dentre os quais os mais importantes são: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅ (HRADIL, 2003).

1.3. A cerâmica Marajoara

Na Amazônia desenvolveram-se avançadas culturas indígenas, entre as quais destaca-se a da Ilha de Marajó. A cultura Marajoara começou a ser estudada no final do século XIX, quando naturalistas e outros viajantes tomaram conhecimento da cerâmica funerária altamente elaborada e de grande qualidade que era encontrada enterrada em grandes aterros artificiais. Os primeiros estudos sobre a cultura Marajoara concluíram que aquele povo deveria ter migrado dos Andes. Hoje entende-se que a cultura Marajoara originou-se localmente, a partir de um processo de mudança que ocorreu entre as comunidades que já habitavam a ilha há 3.500 anos atrás (CLIFFORD, 1965).

A cultura Marajoara ocupou a Ilha de Marajó, na foz do rio Amazonas, e seu período de maior desenvolvimento ocorreu entre os séculos V e XIV. Nessa época, Marajó era mais povoada do que hoje. As populações concentravam-se ao longo dos rios principais, no centro da ilha, preferindo as cabeceiras e as zonas alagadas. As sociedades indígenas mantinham constante intercâmbio entre si e possuíam uma sofisticada rede de trocas de longa distância para matérias-primas e bens diversos (pedras raras, produtos animais e vegetais). Essa mesma rede foi utilizada por holandeses, ingleses e franceses e, inclusive, facilitou a interiorização do conquistador europeu (SCHAAN, 1996).

A sociedade Marajoara e sua cultura desapareceram nas primeiras décadas da dominação européia, vitimadas pelas doenças, guerras e pelos efeitos da missionização. No entanto, deixaram-nos como legado sua cerâmica e os antigos aterros onde moravam, realizavam suas cerimônias e enterravam seus mortos. E foi somente devido ao fato da utilização de cerâmica em rituais funerários que sua arte sobreviveu até os dias atuais. Os sítios arqueológicos típicos desta sociedade caracterizam-se pela

construção de monumentais aterros formados a partir de solo estéril arenoso retirado do leito de cursos de água próximos, formando camadas intercaladas por estratos de ocupação contendo: pisos de argila queimada, fogueiras, fragmentos de cerâmica e enterramentos. As poucas escavações arqueológicas bem documentadas empreendidas nestes locais no passado, contrastam com a grande quantidade de cerâmica retirada de forma indiscriminada desde o final do século XIX, e que atualmente constitui o acervo de coleções públicas e particulares no Brasil, Estados Unidos e Europa (SCHAAN, 1996).

O produto material mais importante elaborado por essas sociedades foi a cerâmica ritualística, que alcançou raro nível artístico e grande influência cultural. Ela foi caracterizada pela confecção de objetos cerimoniais altamente elaborados tanto na forma quanto na decoração. Suas técnicas decorativas incluíam pintura preta e vermelha sobre fundo branco, bordas ocas, modelagem, incisão e excisão. A cerâmica Marajoara (figura 1.1) é tida como uma das mais belas e sofisticadas do período pré-colombiano, considerando-se suas formas bem delineadas e variadas, sua rica simbologia e sua versatilidade, bastante incomum (PALMATARY, 1950). Em sua decoração utiliza-se uma linguagem iconográfica, onde as idéias são representadas através de grafismos cujas formas são inspiradas na fauna local. Cobras, lagartos, jacarés, escorpiões, tartarugas, emprestam suas formas para compor desenhos onde espirais, triângulos, retângulos, círculos concêntricos, ondas e ziguezagues se encontram de maneira harmoniosa e previsível, independente da técnica utilizada. O estudo desses ícones e sua combinação permite que se identifique nos grafismos os animais ali representados, possivelmente seres mitológicos ou sobrenaturais (SCHANN, 1996).

Sabe-se que o domínio tecnológico da produção da cerâmica pertence ao universo feminino na maioria das culturas amazônicas. Esse domínio era regularmente preservado através de rituais nos quais só participavam mulheres, os quais se realizavam durante os processos da pré-queima e queima das peças. Somado a este estudo, a análise iconográfica do material cerâmico, especialmente das urnas funerárias, tem levado à conclusão de que as mulheres tinham uma posição de destaque nas tradições religiosas Marajoaras (SCHANN, 1996, PALMATARY, 1950).

O bom estado de preservação da cerâmica no ambiente tropical, em contraste com a escassez de outros tipos de dados, faz com que os remanescentes cerâmicos encontrados sejam uma fonte privilegiada de informações sobre a cultura Marajoara e as culturas pré-históricas amazônicas de modo geral. No entanto, a ausência de registro

sobre os contextos deposicionais e o fato de a maioria das peças antigas das coleções terem sido arquivadas sem uma identificação precisa dos locais de coleta, impõe limites sobre o caráter e alcance das inferências que se podem construir a partir de coleções museológicas (SCHAAN, 1996). Esta, portanto, foi uma das dificuldades que norteou este trabalho, que visa auxiliar na implementação de uma classificação sistemática para o acervo de tangas e fragmentos do Museu Nacional da UFRJ.

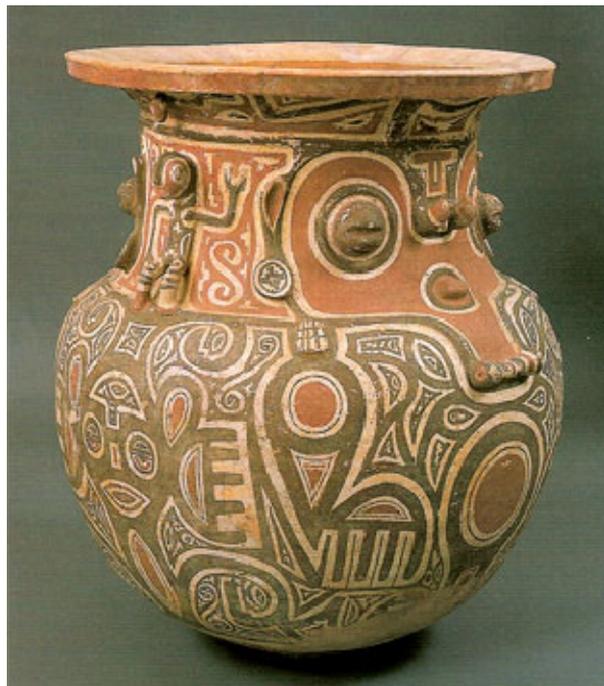


Figura 1.1. Exemplo típico de vaso de cerâmica Marajoara.

1.3.1. As tangas de cerâmica Marajoara

A influência feminina na cultura Marajoara não se mostra somente pelo simbolismo sexual nas iconografias das cerâmicas, mas também na produção e no uso de tangas de cerâmica por parte das mulheres. As tangas são triângulos convexos de cerâmica que possuem perfurações nas extremidades, para a inserção de cordões – o que indica seu uso como vestimenta (figura 1.2). Em algumas urnas funerárias, tem sido observado que a personagem feminina está trajando uma tanga, e há relatos de que tangas teriam sido encontradas amarradas por fora de urnas funerárias, na altura dos órgãos sexuais da personagem representada (PALMATARY, 1950).



Figura 1.2. Tanga Marajoara: vista da parte frontal e do verso da peça.

Elas são encontradas inteiras dentro de urnas funerárias, nos sepultamentos que, se deduz que sejam de mulheres. Também são encontradas fragmentadas nas escavações em áreas de moradia, em áreas de descarte e em áreas de circulação e produção de cerâmica. Inicialmente, as tangas foram classificadas pelos estudiosos em duas categorias distintas: as decoradas e as não-decoradas. As decoradas apresentam sua iconografia pintada em vermelho e, menos frequentemente, em preto, sobre engobo branco, ao passo que as não-decoradas geralmente recebem um engobo vermelho, com polimento, de forma a avivar a cor (SCHANN, 2007).

Pensou-se inicialmente que as decoradas pertenceriam à elite, às mulheres mais importantes, ao passo que as não-decoradas pertenceriam às mulheres comuns. No entanto, o fato de tangas decoradas e não-decoradas serem encontradas somente nos funerais de mulheres socialmente importantes, sustenta a tese de que ambas eram usadas pela elite, mas que haveria certamente uma diferenciação entre essas mulheres. Como as tangas sem decoração são mais frequentemente encontradas nas escavações e, usualmente, estão contidas em urnas funerárias grandes e cuidadosamente decoradas, este fato sugere que a diferença das usuárias de um e outro tipo poderia ser a idade ou o ciclo de vida pelo qual passavam. Neste sentido, é possível que as tangas decoradas fossem usadas por meninas em rituais de iniciação, durante a puberdade (em razão de seu tamanho, em geral menor), ao passo que as não-decoradas seriam usadas por mulheres mais velhas, casadas (SCHAAN, 2007).

A variação nos desenhos das tangas decoradas exhibe determinados padrões geométricos, representando contextos religiosos e sociais. A iconografia das tangas apresenta três campos decorativos, observados na figura 1.3, os quais veiculam

mensagens específicas. A faixa superior informa sobre a idade (puberdade), a segunda faixa estaria relacionada à linhagem (onde se observam os padrões da serpente mitológica), e o terceiro campo decorativo se relacionaria à família ou grupo social ao qual a jovem pertencia (SCHAAN, 1996).

Assim como muitos outros povos amazônicos, os Marajoara parecem ter acreditado que uma serpente ancestral os protegia. A serpente pode ter sido considerada responsável pela abundância da pesca, a maior fonte de proteína para os povos da ilha. A serpente mitológica protegeria os peixes e asseguraria sua reprodução anualmente. Para demonstrar sua consideração para com esse ser mitológico, representações de serpentes e padrões decorativos da pele da serpente estão presentes em praticamente todos os objetos de cerâmica, seguindo regras de composição rígidas. Na maioria dos casos, os padrões da pele da serpente consistem em dois elementos que se repetem ao longo de uma faixa (figura 1.3) (SCHAAN, 1996).

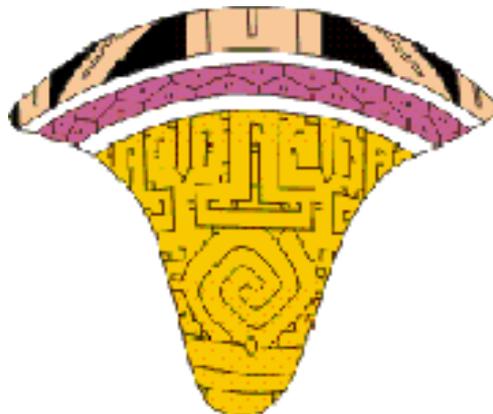


Figura 1.3. Representação dos três campos decorativos que exibem padrões distintos de desenhos geométricos.

Entre as tangas Marajoaras, também temos as diferenças nos tamanhos, proporção e curvatura, indicando uma variabilidade que estava relacionada à anatomia feminina. Furos nas extremidades das tangas eram feitos para a introdução de um cordão, com o objetivo de ajustar a peça ao corpo (figura 1.4) (SCHANN, 1996).



Figura 1.4. Exemplo de como eram utilizadas as tangas de cerâmica Marajoara.

1.4. Aplicações da técnica de Fluorescência de Raios X em arqueometria

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica de análise espectroscópica bastante utilizada em arqueometria para investigar a composição elementar de pigmentos (em manuscritos, pinturas e outros artefatos), objetos cerâmicos, ligas metálicas e estátuas. É uma técnica não-destrutiva que possibilita análise multielementar qualitativa e quantitativa com uma boa precisão. Devido ao fato da técnica de XRF ser capaz de determinar apenas a composição elementar e não a composição química ou geoquímica do material analisado, algumas vezes torna-se necessária a utilização de uma técnica complementar de análise (CALZA, 2007).

Alguns exemplos de aplicações da técnica de XRF em arqueometria desenvolvidos pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear serão descritos a seguir: a análise de uma calota craniana fossilizada, análise dos pigmentos utilizados no sarcófago de uma múmia egípcia e análise dos pigmentos do quadro da “Primeira Missa no Brasil” de Victor Meireles (CALZA, 2007).

No primeiro exemplo, utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), associada a testes estatísticos, a fim de se estudar uma calota craniana fossilizada, pertencente ao acervo do Museu Nacional. A calota craniana

(n. 2296) foi encontrada em 1975, entre ossos fossilizados, na coleção paleontológica de Harold Walter, proveniente de Lagoa Santa. Suas condições de extrema fossilização sugeriam a possibilidade de tratar-se de uma peça proveniente de um período anterior aos demais restos humanos encontrados na região. Durante exames realizados nos anos 70, por pesquisadores do museu, levantou-se a hipótese de que a peça seria uma falsificação (ANJOS *et al.*, 2005).

Os espectros de EDXRF obtidos para cada uma das partes da calota craniana foram bastante similares, apresentando os mesmos elementos. Os elementos majoritários foram: Ca, Fe e Sr; os minoritários foram: Mn, Zn e Pb; e os elementos encontrados em níveis de traços foram: S, K, Ti, Cu, Br, Rb e Zr. Foram aplicados testes de correlação e de Tukey aos resultados obtidos, observando-se uma fraca correlação entre as partes supraorbitais, a glabella e as demais partes da calota. Além das marcas de fratura nas bordas da calota, observadas em exame radiográfico prévio, diferenças na razão Ca/Sr entre suas partes reforçaram a hipótese de falsificação. Tais resultados levaram à conclusão de que a calota foi montada com fragmentos de fósseis colados (provavelmente ossos de animais), mascarados por uma crosta ou massa, simulando grãos de areia cimentados por sais de cálcio (ANJOS *et al.*, 2005).

O segundo caso trata da análise da composição elementar dos pigmentos encontrados em pinturas decorativas na cartonagem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano. A múmia em questão (n.158) trata-se de uma mulher bastante jovem e pertence à Coleção Egípcia do Museu Nacional, sendo considerada sua peça mais rara, em decorrência de seu embalsamamento com braços e pernas enfaixados separadamente (CALZA *et al.*, 2005 e 2008).

Neste caso, utilizou-se a técnica de Microfluorescência de Raios X e as medidas foram realizadas na linha de XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Os resultados obtidos para os fragmentos da cartonagem do sarcófago foram comparados com aqueles obtidos para um fragmento de linho do peitoral da múmia, cuja autenticidade era comprovada, de forma a estabelecer se ambos pertenceriam ao mesmo período histórico. Além disso, comparou-se a composição obtida para os pigmentos da cartonagem com a daqueles utilizados pelos egípcios durante o período em questão. A partir da análise por XRF foram estabelecidos os possíveis pigmentos para cada cor e amostra estudadas, baseando-se nos elementos que apresentaram maiores concentrações em cada caso. Dentre os possíveis pigmentos obtivemos: ocre, realgar, azul e verde egípcios, terra verde, negro de marfim, carbonato

de cálcio, etc. Todos estes pigmentos estão de acordo com aqueles utilizados pelos artesãos egípcios no século I d.C. Utilizou-se ainda análise estatística multivariada (HCA e PCA) aplicada aos resultados, o que confirmou que todas as amostras de cartonagem pertenciam ao mesmo período do fragmento de linho (CALZA *et al.*, 2005 e 2008).

No terceiro exemplo o protótipo de um sistema portátil de EDXRF, desenvolvido no LIN, foi utilizado na análise dos pigmentos do quadro “Primeira Missa no Brasil” de Victor Meireles, pertencente ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes - considerada uma das mais famosas pinturas brasileiras do século XIX. As análises por EDXRF e por Radiografia Computadorizada, realizadas pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear, corresponderam à fase inicial de um minucioso processo de restauro empreendido pelo museu. A Fluorescência de Raios X foi utilizada para caracterizar a composição elementar dos pigmentos utilizados pelo artista e para avaliar alterações visíveis na tela, de forma a revelar se correspondiam a desistências ou repinturas feitas pelo próprio autor, ou, ainda, a intervenções antigas ou modernas (CALZA, 2007).

A análise dos resultados de XRF para este quadro revelou a utilização de uma camada preparatória sob a pintura, contendo uma mistura dos pigmentos branco de zinco e branco de chumbo. Nas regiões de emassamento aparente, foi identificada a utilização de carbonato de cálcio, que era misturado à cola de peixe para compor a massa destinada a reparos na época. Nas regiões de alteração na pintura foram identificados retoques realizados no primeiro processo de restauro desta, ocorrido em 1878, com a presença do pigmento branco litopone. Estes dados permitiram aos restauradores realizar uma avaliação do estado da obra e de possíveis estratégias a serem empregadas para o seu restauro: como a remoção de materiais modernos estranhos à camada pictórica original, e, a possibilidade de recuperação de áreas danificadas utilizando pigmentos bastante similares aos utilizados pelo artista (CALZA, 2007).

1.5. Análise por Componentes Principais

Para a classificação de cerâmicas arqueológicas com base em sua composição, usualmente utilizam-se técnicas estatísticas avançadas (análise estatística multivariada), devido ao grande número de elementos e amostras analisados. Estas técnicas têm por

objetivo identificar agrupamentos em função de suas similaridades, levando a pré-classificação arqueológica feita a partir de macrodiferenciações para uma classificação a nível ordenado de composição química elementar (LATINI *et al.*, 2001)

A Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) é uma ferramenta estatística que permite extrair, de um determinado conjunto de dados multivariados, informações relevantes para o seu entendimento. Este conjunto de dados é organizado na forma de uma matriz (dados bidimensionais), onde as linhas podem ser amostras e as colunas variáveis, ou vice-versa. Neste sentido, utilizando-se PCA é possível efetuar uma simplificação, redução da dimensão original dos dados, modelamento, detecção de amostras anômalas (*outliers*), seleção de variáveis importantes em determinado sistema, classificação e previsão (MATOS *et al.*, 2003).

O método consiste, essencialmente, em reescrever as coordenadas das amostras em um outro sistema de eixos, que seja mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, o componente principal 1 (PC_1) detém mais informação estatística que o componente principal 2 (PC_2), que, por sua vez, agrega mais informação estatística que o componente principal 3 (PC_3), e assim por diante. Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois embora a informação estatística contida nas n variáveis originais seja a mesma dos n componentes principais, é usual que se obtenha em apenas 2 ou 3 dos primeiros componentes principais mais de 90% desta informação. O gráfico do componente principal 1 *versus* o componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para a observação dos pontos no espaço n -dimensional (MOITA, 1998).

A Análise por Componentes Principais também pode ser utilizada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico. Portanto, em uma análise estatística multivariada deve-se interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (MOITA, 1998).

1.6. Objetivo

O objetivo deste trabalho é associar os resultados obtidos com a técnica de XRF à estatística multivariada, a fim de identificar grupos de amostras que apresentem similaridades e/ou diferenças, de forma a contribuir para uma classificação sistemática destes artefatos. Neste trabalho foi analisada a composição elementar de 102 fragmentos de tangas de cerâmica Marajoara, pertencentes ao acervo do Museu Nacional da UFRJ, utilizando-se um sistema portátil de Fluorescência de Raios X.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas publicações que relatam aplicações da Fluorescência de Raios X em arqueometria e análise de cerâmicas arqueológicas.

2.1. Aplicações da Fluorescência de Raios X em arqueometria.

ANJOS *et al.* (2005), utilizaram a Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) para analisar uma calota craniana fossilizada, pertencente ao acervo do Museu Nacional. Concluindo que a mesma tratava-se de uma falsificação, montada com fragmentos de fósseis colados (provavelmente ossos de animais), mascarados por uma crosta ou massa simulando grãos de areia cimentados por sais de cálcio.

CIVICI *et al.* (2007), analisaram por EDXRF a composição elementar de 122 moedas de prata do século III, cunhadas pelo rei Monounios da Ilíria e das antigas cidades de Dyrrachion e de Korkyra. Os resultados mostraram que os grupos compostos por moedas diferentes, foram cunhadas com uma liga similar Ag-Cu, apresentando concentração de Ag entre 94 e 98%. A análise dos elementos-traço como Pb, Au e Bi, mostrou que as moedas cunhadas pelo rei Monounios da Ilíria apresentam composição similar àquela da maior parte das moedas de Dyrrachion e de Korkyra. Por outro lado, dois subgrupos contendo concentrações diferentes de Au e de Bi podem ser observados dentro do grupo geral das moedas cunhadas em Dyrrachion.

CALZA *et al.* (2007a, 2007b e 2008), analisaram fragmentos de cartongem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano, através de μ XRF com Radiação Síncrotron, identificando os pigmentos utilizados e comparando-os com aqueles utilizados pelos artesãos egípcios durante o período citado e com um fragmento de linho do peitoral da múmia. Concluindo que os pigmentos utilizados estavam de acordo com aqueles utilizados durante o período em questão e que todos os fragmentos analisados apresentavam grande similaridade entre si e com o fragmento de linho.

CALZA *et al.*(2009), utilizaram um sistema portátil de EDXRF para analisar os pigmentos utilizados em quatro obras do pintor Rodolfo Amoedo, pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes. O sistema portátil, desenvolvido no Laboratório de Instrumentação Nuclear, consiste em um tubo de raios X Oxford TF3005 com anodo de W, operando a 25 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Alguns dos pigmentos identificados foram: branco de zinco, branco de chumbo, ocre, umbra, vermilion, azul da Prússia, azul de cobalto, amarelo de cádmio, etc. Foram identificadas áreas de retoques modernos a partir da presença de Ti, relacionado com o pigmento branco de titânio.

HAHN *et al.* (2004) analisaram através de um equipamento portátil de μ XRF, os pigmentos dos quadros de Albrecht Dürer, Cornelis Cort, Servatius Raeven e Johannes-Sadeler. Os resultados obtidos permitiram avaliar a paleta de cores utilizada pelos artistas, durante o século XVI.

HIDA *et al.* (2001), analisaram moedas falsificadas (277 amostras) por Difração de Raios X (XRD) e Fluorescência de Raios X (XRF). Os métodos foram empregados sem nenhum pré-tratamento das amostras. As moedas falsificadas foram classificadas em dois grupos usando Análise por Conglomerados (CA) e Análise por Componentes Principais (PCA).

CREAG (2005) analisou por μ XRF e outras técnicas, a composição elementar de pigmentos de pinturas feitas em árvores por aborígenes australianos. O sistema utilizado consistia em um detector de Si(Li) com resolução de 180 eV e um tubo de raios X com anodo de Rh, operando com 50 kV e 1 mA.

IDA e KAWAI (2005) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um gerador de raios X Cool-X da Amptek (o qual utiliza um cristal piroelétrico para gerar elétrons que produzem raios X num alvo de Cu) e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek.

MORGENSTEIN (2005) utilizou um equipamento portátil de EDXRF para fazer uma análise geológica de amostras pré-históricas, mais precisamente de cerâmica pertencentes ao Egito, através dos elementos químicos encontrados em sua superfície.

Com a determinação da composição dessas amostras, associada a dados petrográficos, foi possível determinar a origem desses materiais.

PAPPALARDO *et al.* (2005) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X com anodo de Rh, operando a uma voltagem máxima de 40 kV, e um detector Si-PIN da Amptek. Este sistema foi utilizado na análise de jóias do Período Helenístico do acervo do museu Benaki de Atenas.

UDA (2004) desenvolveu um sistema portátil de EDXRF e XRD constituído por tubos de raios X VF-50J-Cu/S e VF-50J-W/S da Varian Medical Systems, operando a 35 kV e 1 mA, e detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Este sistema foi utilizado na análise de pigmentos na tumba de Amenhotep III (c.1364 A.C), no Egito; e na análise de um espelho de bronze da Dinastia Han (25-220 d.C.) e de uma estátua do Período Heian (794-1192 d.C.) no Japão.

VITTIGLIO *et al.* (1999) desenvolveram um sistema portátil de μ XRF, constituído por um tubo de Mo operando com 60 kV e 1 mA, no máximo, e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek com resolução de 190–220 eV. O sistema foi utilizado para analisar a liga metálica utilizada em objetos de bronze do antigo Egito.

WEN *et al.* (2007) analisaram através de SRXRF, a composição química dos pigmentos azuis de 42 fragmentos de porcelana chinesa pertencentes às dinastias Ming e Yuan. Os resultados obtidos indicaram que a manufatura do pigmento azul sofreu duas alterações significativas durante a dinastia Ming, e que os pigmentos azuis utilizados durante a dinastia Yuan eram provavelmente importados do Oriente Médio.

2.2. Aplicações da Fluorescência de Raios X na análise de cerâmicas arqueológicas.

AKEMY *et al.* (2007) analisaram através EDXRF, a composição elementar de cerâmicas provenientes de sete sítios arqueológicos da região Central do Rio Grande do Sul. O sistema utilizado neste trabalho consistia em um tubo de raios X com anodo de ródio, operando com tensão de 5 kV, corrente de 1 mA e um detector de Si(Li). Os elementos encontrados foram: Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Pb, S, Sr, Se, Ti, V e Zn. A

análise estatística multivariada (PCA) mostrou que as cerâmicas possivelmente apresentam a mesma procedência.

APPOLONI *et al.* (2004), estudaram um conjunto de fragmentos de cerâmica manufaturados pelos índios brasileiros da Tradição Tupi-Guarani utilizando EDXRF. O principal objetivo foi caracterizar a cerâmica e os pigmentos contidos na decoração de sua superfície, a fim de obter informações sobre a composição química dos pigmentos. O sistema utilizado foi um detector de Si(Li) com janela de Be e um tubo de raios X com anodo de molibdênio, operando a 15 kV e 40 mA e fontes de ^{238}Pu , ^{55}Fe e ^{109}Cd . Os elementos identificados nas amostras foram: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, As e Se.

BAKRAJI (2006) analisou através de XRF, a composição elementar de 55 fragmentos cerâmicos, sendo 54 provenientes de Tel-Alramad (Síria) e um do Brasil. O sistema utilizado consistia em detector de Si(Li) com resolução de 180 eV e uma fonte de ^{109}Cd . Os elementos encontrados foram: Br, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Y e Zr. A análise dos dados através de estatística multivariada revelou que as amostras dividem-se em quatro grupos diferenciados, estando o fragmento de origem brasileira fora de qualquer um dos grupos.

BARBA *et al.* (2006) caracterizaram a composição química por WDXRF e XRD, de pigmentos cerâmicos industriais que contêm cobalto. O sistema WDXRF utilizado nesse trabalho consistia em um espectrômetro da Philips PW 2400, cujo tubo possui anodo de ródio. A técnica de WDXRF foi utilizada para separar as amostras que continham somente cobalto de pigmentos que continham cobalto e cromo, enquanto a técnica de XRD possibilitou identificar a composição química dos pigmentos.

CALZA *et al.* (2007a e 2007c) analisaram através de EDXRF, a composição elementar de alguns fragmentos e tangas de cerâmica Marajoara, pertencentes ao acervo do Museu Nacional da UFRJ. O sistema utilizado neste trabalho consistia em um detector semicondutor de Si(Li) da ORTEC, com resolução de 180 eV, e um tubo de raios X com anodo de Mo, operando em 35 kV e 600 μA . Os elementos identificados foram: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. A análise por Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

CIVICI (2007) analisou através de EDXRF, a composição elementar de objetos cerâmicos do século III encontrados em Seferan (Albânia). O sistema utilizado consistia em um detector da CANBERRA de Si(Li) com resolução de 160 eV com um tubo de Mo, operando com 35 kV e 20 mA. Os elementos encontrados foram: K, Ca, Ti, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. Os resultados obtidos levaram à conclusão de que os objetos foram manufaturados a partir de argilas locais.

BARONE *et al.* (2005) analisaram através de WDXRF, a composição química de 79 fragmentos cerâmicos pertencentes ao período Helenístico encontrados nas cidades de Messina, Catania, Lentini e Siracusa (Itália). O sistema WDXRF utilizado nesse trabalho consistia em um espectrômetro da Philips PW 2400. Os elementos identificados foram: V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce e Th. A análise por Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

IDA e KAWAI (2004) analisaram vidro e cerâmica utilizando um gerador de raios X Cool-X da Amptek (o qual utiliza um cristal piroelétrico para gerar elétrons que produzem raios X num alvo de Cu) e um detector SDDS com resolução de 160 eV. Diversos elementos - como Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Sr, Ba e Pb - foram detectados nas amostras.

FERNANDEZ-RUIZ e GARCIA-HERAS (2007) analisaram através de TXRF, a composição elementar de cerâmicas, encontradas em sítios arqueológicos no norte da Espanha. Os elementos identificados foram: Cr, Hf, Ni, Rb, Al, Ba, Ca, K, Mn, Ti, V, Cu, Ga, Y e Fe. A análise por Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

KLEIN *et al.* (2004) analisaram através de WDXRF a composição química de 64 fragmentos cerâmicos encontrados em sítios arqueológicos no noroeste do Sudão. O sistema WDXRF utilizado nesse trabalho consistia em um espectrômetro da Philips PW 2400. Os elementos identificados em todas as amostras foram: V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Ba. Em algumas amostras foram detectados: Cs, Hf, Ta, Pb, Th e U, que são elementos terras-raras.

PADILLA *et al.* (2006) analisaram através de XRF e Ativação Neutrônica (NAA), a composição elementar de cerâmicas pertencentes à cultura indígena cubana. O sistema utilizado consistia em um detector de Si(Li) CANBERRA - com janela de Be de 25 µm e resolução de 190 eV - e uma fonte de ²⁴¹Am. Os elementos identificados através de XRF foram: Ba, K, Rb, Zr, Cr, Ce, Y, Ca, Fe, Zn e Sr. Os Resultados obtidos através de XRF foram corroborados através da análise por Ativação Neutrônica. A análise por Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

PAPACHRISTODOULOU *et al.* (2006) analisaram através de XRF, a composição elementar de fragmentos cerâmicos encontrados em escavações arqueológicas no Sul da Itália. O sistema utilizado consistia em um detector de Si(Li) da CANBERRA com resolução máxima de 171 eV e uma fonte de ¹⁰⁹Cd. Os elementos identificados foram: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Nd, Cr e Cu. A análise dos dados através de estatística multivariada revelou que as amostras dividiam-se em quatro grupos distintos.

PAPADOPOULOU *et al.* (2007) analisaram através de um sistema portátil de µXRF, a composição elementar de 29 fragmentos de cerâmica decorada pertencentes ao período Neolítico. O sistema utilizado neste trabalho consistia em um detector de Si(Li) com resolução máxima de 166 eV, e um tubo de raios X com anodo de Mo, operando com 35 kV e 900 µA. Os elementos identificados foram: Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe e Ni. A análise das razões das intensidades Ca/K e Fe/Mn foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

PECCHIONI *et al.* (2007) analisaram por WDXRF e XRD, fragmentos cerâmicos arqueológicos de diferentes tipos pertencentes ao período Helenístico, encontrados em escavações na cidade de San Rossore, Itália. O sistema WDXRF utilizado nesse trabalho consistia em um espectrômetro da Philips PW 1480, contendo um tubo com anodo de Rh. Os elementos-traço presentes nas amostras foram: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La e Ce. A análise por Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

ROLDÁN *et al.* (2006) desenvolveram um sistema portátil de EDXRF que utiliza um tubo de raios X com anodo de Pd, operando a 35 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN da Amptek com resolução de 170 eV (a 5,9 keV) e janela de Be de 12,5 μ m. Este sistema foi utilizado para analisar pigmentos azuis utilizados para decorar cerâmicas valencianas dos séculos XIV ao XX. Os elementos Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn foram identificados como sendo característicos dos pigmentos azuis.

ROMANO *et al.* (2006) desenvolveram um sistema portátil BSC-XRF constituído por um tubo de raios X, um detector Si-PIN (para monitorar a estabilidade das propriedades do feixe de raios X) e um detector Si(Li) (para coletar os raios X característicos emitidos pela amostra a ser analisada). Este sistema foi utilizado para análise de elementos-traço em cerâmicas provenientes de um depósito votivo de San Francesco em Catânia, Itália. Os elementos-traço identificados foram: Rb, Sr, Y, Zr e Nb.

UDA *et al.* (2002) analisaram a através de um sistema portátil de XRF, a composição elementar de fragmentos cerâmicos decorados encontrados em escavações nas cidades de Dahshur, Malqata e Abusir (Egito). O sistema utilizado no trabalho consistia em detector de Si(Li) com resolução máxima de 180 eV e um tubo de raios X com anodo de Pd operando com 40 kV e 250 μ A. Os elementos encontrados nos pigmentos azuis foram: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni e Zn.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Espectrometria de Fluorescência de raios X

A Fluorescência de Raios X é uma técnica espectroscópica de análise qualitativa e quantitativa baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que constituem uma amostra (KLOCKENKAMPER, 1996). Quando um átomo constituinte da amostra é excitado, este tende a ejetar elétrons de seus orbitais mais internos, e como consequência disto, elétrons de orbitais mais externos realizam um salto quântico para preencher a vacância produzida. Cada transição eletrônica envolve 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. Assim, de modo resumido, a análise por Fluorescência de Raios X consiste de três fases: excitação dos átomos que constituem a amostra, emissão de raios X característicos e detecção desses raios X (LACHANCE, CLAISSE, 1995, ANJOS, 2005).

3.1.1. Emissão de Raios X

A FRX ocorre a partir de um processo denominado efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de excitação de raios X (tubo de raios X, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc), um elétron pode ser ejetado dos níveis eletrônicos mais internos (Figura 3.1), gerando uma vacância. Para estabilização desta configuração eletrônica instável, elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher as vacâncias geradas, liberando energia correspondente à diferença de energia existente entre os dois níveis envolvidos (Figura 3.1). Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser utilizada na identificação do elemento químico em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é

diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos.

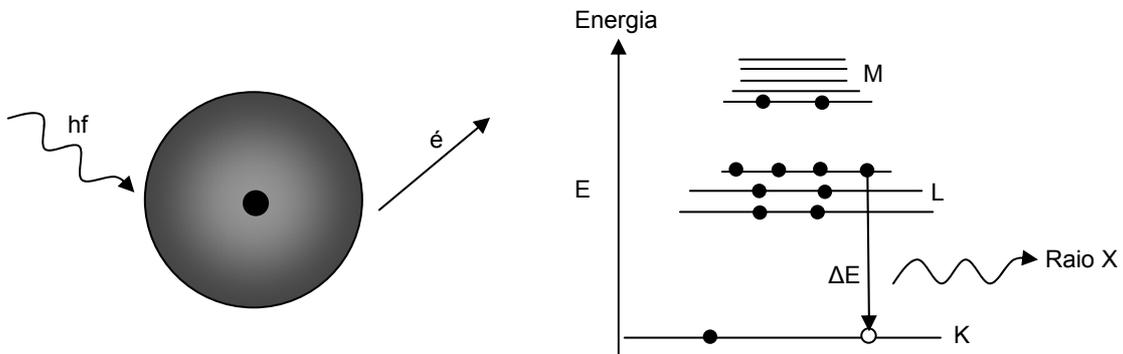


Figura 3.1. Representação esquemática do Efeito Fotoelétrico (ΔE é a diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos).

A energia dos fótons de raios X emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos. Como exemplo, a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons K-L3. A energia destes fótons é expressa da seguinte forma:

$$E_{K-L_3} = E_K - E_{L_3} \quad [3.1]$$

Se a transição ocorrida for do subnível M3 para o nível K, temos a emissão de fótons da linha K-M3, cuja energia será expressa por:

$$E_{K-M_3} = E_K - E_{M_3} \quad [3.2]$$

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia. Na figura 3.2 (ANJOS, 2005) podem ser observadas, de forma esquemática, as principais linhas de emissão até $n = 4$.

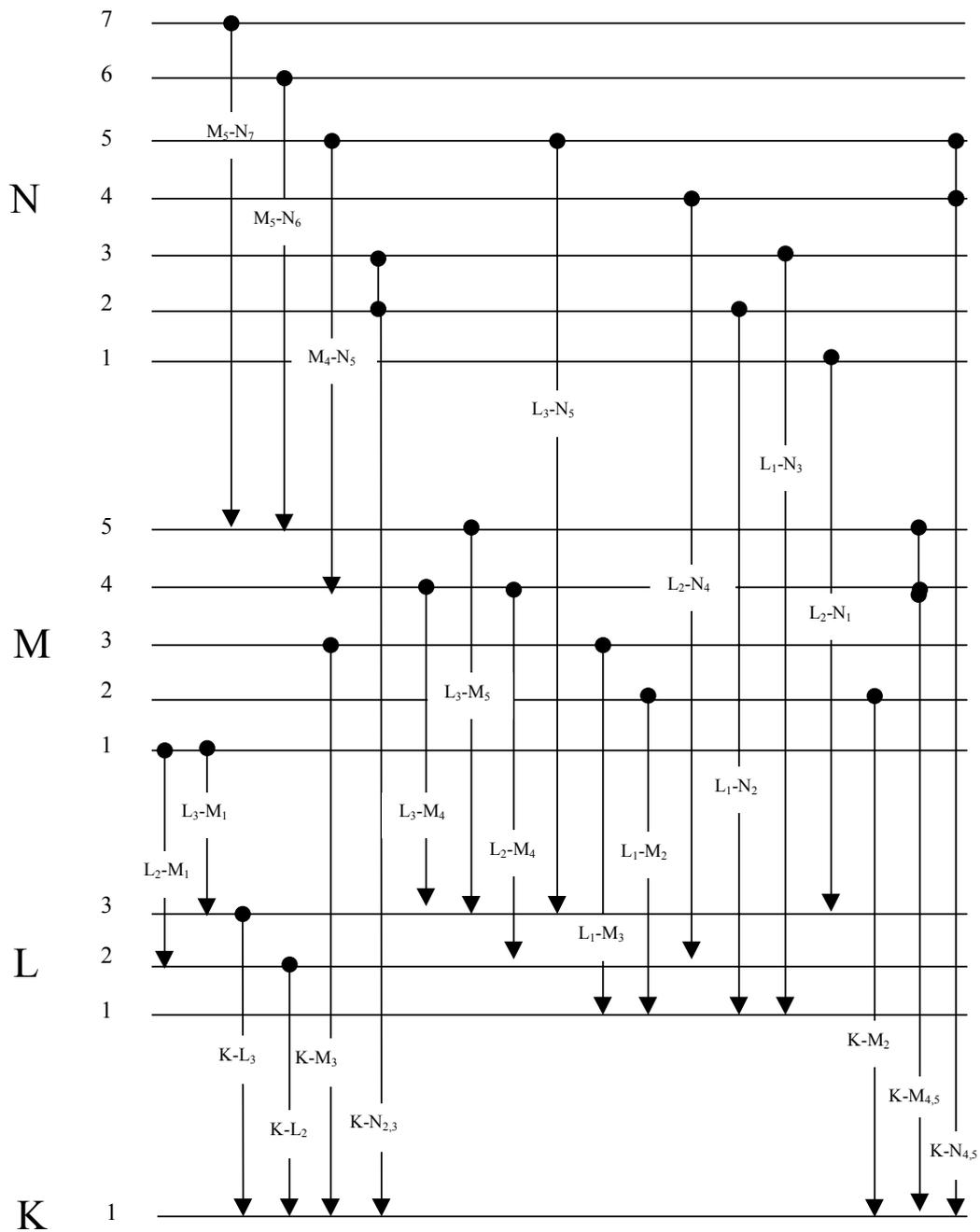


Figura 3.2. Diagrama de energias para as linhas K, L, M e N.

Entretanto, existem transições entre estados quânticos que são consideradas proibidas, pois não satisfazem as regras de seleção para a variação dos números quânticos, dadas por:

$$\begin{pmatrix} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{pmatrix} \quad [3.3]$$

Para que ocorra uma transição entre dois estados quânticos é necessário que um elétron seja liberado, o que somente acontece quando a energia da radiação incidente é igual ou superior à energia de ligação deste elétron ao átomo.

3.1.2. A probabilidade de excitação

A fração da radiação incidente que ocasiona a emissão de uma determinada linha de raios X característicos é determinada pela probabilidade de excitação, que é produto de três outras probabilidades:

$$P_{E_i} = P_{\text{nível}} \cdot P_{\text{linha}} \cdot P_{\text{fluorescência}} \quad [3.4]$$

Onde:

$P_{\text{nível}}$: probabilidade da radiação incidente retirar elétrons de um dado nível quântico;

P_{linha} : probabilidade de uma determinada linha ser emitida dentro de sua série;

$P_{\text{fluorescência}}$: probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X ao invés de elétron Auger, a partir de uma transição realizada entre dois estados quânticos.

3.1.3. A razão salto/absorção

A probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons, preferencialmente, de um dado nível relaciona-se com a fração da radiação que é absorvida naquele nível:

$$P_{\text{nível}} = \frac{\text{absorção da radiação num nível específico}}{\text{absorção da radiação em todos os níveis}} \quad [3.5]$$

Para o nível K, tem-se:

$$P_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad [3.6]$$

Onde:

τ_K : seção de choque para o efeito fotoelétrico;

r_K : razão salto/absorção.

r_K é dada por:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots} \quad [3.7]$$

Na prática, a razão salto/absorção pode ser calculada através da seguinte relação:

$$r = \frac{\tau_{\text{E absorção}} - \Delta E}{\tau_{\text{E absorção}} + \Delta E} \quad [3.8]$$

A probabilidade de que uma determinada linha seja emitida dentro de uma série é dada pela intensidade relativa desta linha em relação ao restante das outras linhas na série. Deste modo, a probabilidade de que a linha K-L_{2,3} seja emitida, em relação às outras linhas K, é dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{\sum I_{\text{todas as linhas K}}} \quad [3.9]$$

Da mesma forma, a probabilidade de que a linha L₃-M_{4,5} seja emitida, em relação às outras linhas L, é dada por:

$$f_{L_3-M_{4,5}} = \frac{I_{L_3-M_{4,5}}}{\sum I_{\text{todas as linhas L}}} \quad [3.10]$$

3.1.4. O rendimento de fluorescência

Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de raios X ou a ejeção de elétrons secundários (ou Auger), de forma que a produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de

raios X. Neste caso, o fóton liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. A fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios X é denominada rendimento de fluorescência, sendo dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida (linha de emissão analisada) (SKOOG, LEARY, 1992, CHRISTIAN, 1994). O rendimento de fluorescência para a linha K (ω_K) é dado pelo número de fótons emitidos como fluorescência de raios X, para todas as linhas K, dividido pelo número de fótons criados devido às transições entre os estados quânticos (HUBBEL *et al.*, 1994):

$$\omega_K = \frac{n_{K-L_3} + n_{K-L_2} + n_{K-M_3} + \dots}{N_K} = \frac{\sum n_K}{N_K} \quad [3.11]$$

Da mesma forma, é possível obter-se o rendimento de fluorescência para as linhas L (ω_L). Neste caso, têm-se três valores diferentes: ω_{L1} , ω_{L2} e ω_{L3} . Os elementos com baixo número atômico, que apresentam baixo rendimento de fluorescência, exibem, conseqüentemente, baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão, sendo, portanto, mais difíceis de serem determinados por XRF (SKOOG, LEARY, 1992, CHRISTIAN, 1994). Na figura 3.3 (ANJOS, 2005, HUBBEL *et al.*, 1994) pode ser observado o rendimento de fluorescência de raios X para linhas K e L, em função do número atômico.

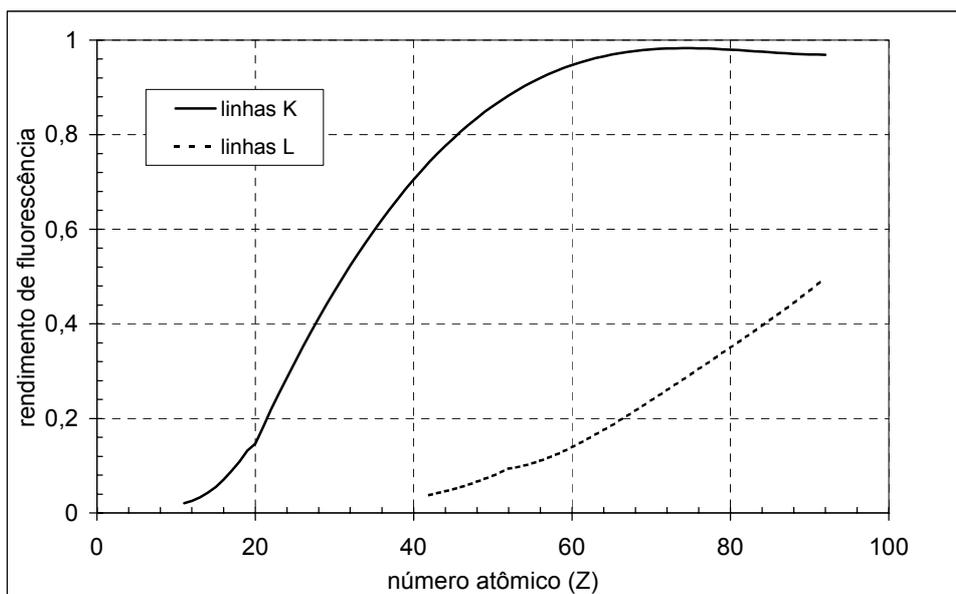


Figura 3.3. Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.

3.2. Interação entre radiação e matéria

3.2.1. O coeficiente de absorção de massa

Quando um feixe de raios X atravessa um determinado material, alguns de seus fótons interagem com átomos deste material, podendo originar três tipos de interação: absorção fotoelétrica; espalhamento coerente (ou Rayleigh) e espalhamento incoerente (ou Compton). A taxa de fótons transmitidos quando um feixe de fótons, com intensidade I_0 e energia E , atravessa um material puro de espessura x é dada por (CESAREO, *et al.*, 1992):

$$\frac{dI}{dx} = -I_0 \cdot \rho \mu(E) \quad [3.12]$$

$$dI = -I_0 \cdot \rho \mu(E) \cdot dx \quad [3.13]$$

Integrando-se entre 0 e x , tem-se:

$$I = I_0 \cdot \text{EXP}(-\mu(E) \cdot \rho \cdot x) \quad [3.14]$$

Onde:

$\mu(E)$: coeficiente de absorção de massa do material para energia E ;

ρ : densidade do material.

O coeficiente de absorção de massa é representado por três processos diferentes de interação dos raios X com o material:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{\text{inc.}}(E) + \sigma_{\text{coe.}}(E) \quad [3.15]$$

Onde:

$\tau(E)$: coeficiente de absorção de massa fotoelétrica;

$\sigma_{\text{inc.}}(E)$: coeficiente de absorção de massa para espalhamento incoerente;

$\sigma_{\text{coe.}}(E)$: coeficiente de absorção de massa para espalhamento coerente.

Se o material absorvedor for um composto ou uma mistura, o coeficiente de absorção de massa $\mu(E)$ pode ser avaliado como uma média ponderada de cada elemento da mistura:

$$\mu(E) = \sum_i^n W_i \mu_i(E) \quad [3.16]$$

$$\sum_i^n W_i = 1 \quad [3.17]$$

3.2.2. Efeito fotoelétrico

Ocorre quando a energia dos fótons do feixe incidente é totalmente absorvida por um elétron de uma camada interna de um determinado átomo do material. Este elétron (fotoelétron) abandona o átomo com uma determinada energia cinética deixando uma vacância em seu lugar. Elétrons de orbitais mais externos realizam um salto quântico e ocupam esta vacância ocasionando a emissão de fótons de fluorescência ou elétrons Auger.

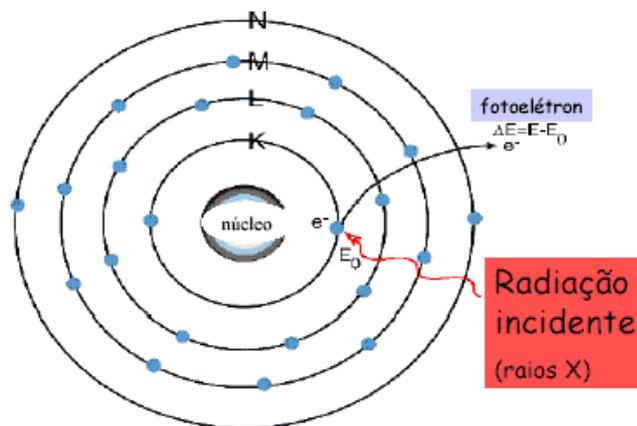


Figura 3.4. Representação esquemática do Efeito Fotoelétrico utilizando o modelo atômico de Bohr

A energia necessária para que ocorra a emissão de fotoelétrons originários de níveis internos do átomo é conhecida como borda de absorção e é característica para cada elemento. Maiores detalhes serão vistos na seção sobre bordas de absorção.

3.2.3. Espalhamentos Rayleigh e Compton

O fenômeno de espalhamento de raios X é importante em espectroscopia, pois é responsável pela intensidade da radiação de fundo (background) durante uma determinada análise. Assim como a absorção é a soma de três fenômenos, o espalhamento é a soma de dois: espalhamento coerente (também conhecido como espalhamento elástico ou Rayleigh), no qual os raios X são defletidos sem perda de energia, isto é, sem aumento no comprimento de onda e espalhamento incoerente (espalhamento inelástico ou Compton), no qual fótons de raios X são defletidos com perda de energia, conseqüente aumento no comprimento de onda e ejeção de um fotoelétron. O espalhamento afeta as análises por espectroscopia de raios X, por exemplo, aumentando a quantidade de radiação espalhada conforme aumenta o número atômico do material alvo, devido ao aumento no número de elétrons.

3.2.4. Efeito Auger

Quando um elétron é ejetado de um nível mais interno, o átomo sofre um rearranjo eletrônico para que a vacância criada seja preenchida por um elétron de um nível mais externo (mais energético) do átomo. A energia pode ser liberada como um fóton de raios X (fluorescência), ou alternativamente, como um elétron. No último caso, ocorre um efeito Auger: o fóton de raios X liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. Este elétron, denominado elétron Auger, é liberado, por sua vez, com uma energia correspondente à diferença entre as energias do fóton absorvido e de ligação do elétron.

O efeito Auger é mais comum em elementos com baixo número atômico ($Z < 20$) porque os elétrons estão mais fracamente ligados e os fótons de raios X característicos são mais facilmente absorvidos. Uma das conseqüências desse efeito é que as linhas espectrais de uma dada série não são tão intensas como previsto pelo número de vacâncias criadas no orbital associado. A emissão de fótons de fluorescência e elétrons Auger são processos concorrentes e a predominância de um ou outro depende basicamente do número atômico do elemento analisado na amostra. A emissão de elétrons Auger é a principal limitação na sensibilidade de experimentos com elementos que apresentam baixo número atômico.

3.2.5. Bordas de absorção

Quando fótons de raios X com energia suficiente atingem um átomo, pode ocorrer a ejeção de um fotoelétron de uma camada interna do átomo. A energia requerida para a ejeção de um fotoelétron é chamada energia de borda de absorção e sua intensidade depende do elemento e do elétron que está sendo ejetado. A probabilidade de um elétron ser ejetado é dado pelo coeficiente de absorção de massa μ_M .

3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X

Para a análise quantitativa por Fluorescência de raios X assume-se que uma amostra seja homogênea, isto é, que a distribuição dos elementos i seja uniforme em todo o seu volume, apresente densidade ρ_M e uma espessura D , sendo composta por n elementos com diferentes concentrações W_i ($i = 1, \dots, n$), conforme observado na figura 3.5 (ANJOS, 2005). A intensidade da radiação fluorescente (para a linha K-L_{2,3}) emitida por um elemento i , na camada dx , quando um feixe colimado de raios X (de energia E_0 e intensidade I_0) atinge a amostra em um ângulo ψ_1 (em relação à sua superfície) e o detector, em um ângulo ψ_2 , é dada por (ANJOS, 2005, DE BOER, 1990):

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = \underbrace{(I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2)}_{\text{geometria}} \cdot \underbrace{\left[\tau_i(E_0) \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \cdot \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right]}_{\text{parâmetros fundamentais}} \cdot \underbrace{\varepsilon(E_i)}_{\text{absorção da radiação na energia } E_i} \cdot \underbrace{\left[\text{EXP} \left(-\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\Psi_1)} \right) \right]}_{\text{absorção da radiação na energia } E_0} \cdot \underbrace{\left[\text{EXP} \left(-\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\Psi_2)} \right) \right]}_{\text{absorção da radiação na energia } E_i} \cdot dx \quad [3.18]$$

Onde:

I_0 : intensidade da radiação incidente;

Ω_1 : ângulo sólido relativo à fonte;

Ω_2 : ângulo sólido relativo ao detector;

E_0 : energia do feixe incidente;

E_i : energia do feixe emergente;

$\tau_i(E_0)$: seção de choque para o efeito fotoelétrico;

$\omega_{i,K-L_{2,3}}$: rendimento de fluorescência;

$f_{i,K-L_{2,3}}$: probabilidade de emissão da linha K-L_{2,3};

$\varepsilon(E_i)$: eficiência do detector para a energia da radiação fluorescente emitida pelo elemento i;

$\mu_M(E_0)$: coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia E_0 dos fótons da radiação incidente;

$\mu_M(E_i)$: coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia da radiação fluorescente (E_i) produzida por um elemento i na amostra.

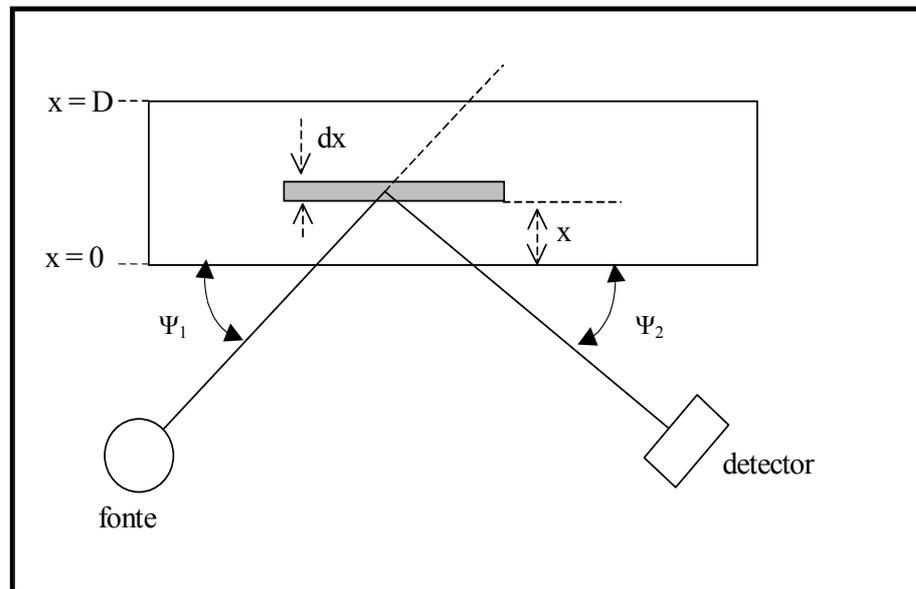


Figura 3.5. A geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X.

Agrupando-se os termos responsáveis pela produção de fluorescência em um único termo - a constante dos parâmetros fundamentais (K_i):

$$K_i = \left[\tau_i(E_0) \omega_{i,K-L_{2,3}} f_{i,K-L_{2,3}} \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \quad [3.19]$$

E ainda as constantes I_0 , Ω_1 e Ω_2 (que dependem apenas da intensidade da fonte e da geometria do sistema fonte-detector) no fator de geometria do sistema (G):

$$G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad [3.20]$$

Reescrevendo-se os coeficientes de absorção de massa para as energias dos feixes incidente e emergente como um coeficiente de absorção de massa total, tem-se:

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\text{sen}(\Psi_1)} + \frac{\mu_M(E_i)}{\text{sen}(\Psi_2)} \quad [3.21]$$

Substituindo-se as equações 3.19, 3.20 e 3.21 na equação 3.18, e integrando-se em toda a espessura da amostra, a intensidade da radiação fluorescente de um elemento i , com concentração W_i , na amostra será dada por:

$$I_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i).\rho_i \cdot \frac{1}{\chi_i \cdot \rho_M} \cdot [1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M \cdot D)] \quad [3.22]$$

Onde:

$\rho_M \cdot D$: densidade superficial da amostra ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);

$\frac{\rho_i}{\rho_M} = W_i$: concentração do elemento i na amostra em ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) ou ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

O produto $G.K_i.\varepsilon_i(E_i)$ pode ser representado por uma outra variável:

$$S_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i) \quad [3.23]$$

O termo S_i é denominado sensibilidade do sistema para o elemento i na amostra, sendo função dos parâmetros fundamentais, do fator de geometria associado ao arranjo experimental e da eficiência de detecção. Desta forma, a equação 3.22 pode ser reescrita como:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot \frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M \cdot D)]}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad [3.26]$$

3.4. Análise por Componentes Principais (PCA)

A Análise por Componentes Principais é uma poderosa ferramenta de visualização, que possibilita a representação de conjuntos de dados multivariados em um novo sistema de referência, caracterizado por um número menor de variáveis ortogonais em relação ao conjunto original, chamado de componentes principais (PCs). Tal característica é especialmente importante quando se trabalha com espectros, porque ela permite visualizar e extrair importantes informações aparentemente ocultas (CALZA *et al.*, 2007c e 2007d).

O método PCA gera uma representação gráfica que permite a identificação de grupos de amostras que apresentam comportamentos similares ou características distintas. A informação relativa ao conjunto de dados originais é sumarizada nos gráficos de *scores* e *loadings*. Observando-se o gráfico dos *loadings* é possível identificar as variáveis que são responsáveis pelas analogias ou diferenças detectadas, enquanto o gráfico dos *scores* fornece informações acerca das amostras (MARENCO *et al.*, 2005, BUENO *et al.*, 2005a e 2005b).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. O sistema portátil de EDXRF

Os componentes do sistema portátil de EDXRF serão resumidamente descritos nos próximos itens (CALZA, 2007).

4.1.1. Tubo de raios X

O tubo de raios X utilizado no sistema é o modelo TF3005 da Oxford Instruments Inc. A ampola de vidro é revestida apenas com uma camada de silicone, o que tornou necessário recobrir o tubo com uma fita de chumbo, a fim de garantir a blindagem do sistema e torná-lo seguro para ser utilizado. Na tabela 4.1 encontram-se as especificações do tubo. Abaixo, na figura 4.1, pode-se observar uma foto do tubo.



Figura 4.1. Tubo de raios X TF3005 da Oxford Instruments Inc.

Tabela 4.1. Especificações do tubo de raios X.

Corrente máxima no anodo:	0,5 mA
Voltagem máxima no anodo:	30 kV
Potência:	15 watts
Corrente máxima no filamento:	1,5 A
Estabilidade:	0,2% acima de 4 horas
Espessura da janela de Be:	127 μm
Tamanho focal (nominal):	67 mm
Catodo:	filamento de tungstênio (W)
Temperatura máxima de operação:	55°C
Dimensões:	102 mm (comprimento) 33 mm (diâmetro)
Massa:	~ 200 g
Anodo:	W

4.1.2. Detector

O detector utilizado é o modelo XR-100CR (fotodiodo Si-PIN) da Amptek, com resfriamento termoelétrico (Peltier), monitor de temperatura e uma janela de Be de 25 μm de espessura. O detector apresenta uma área ativa de 6 mm² e espessura do cristal de Si de 500 μm . A resolução em energia, a 5,9 keV, varia entre 145-175 eV (20 e 12 μs) e 175-210 eV (6 μs).

Na figura 4.2 pode ser observado o detector com sua fonte de alimentação.



Figura 4.2. Detector XR-100CR da Amptek com sua fonte de alimentação.

4.1.3. Analisador multicanal

O sistema de XRF utiliza um analisador multicanal MCA-8000A da Amptek, que possui dimensões de 165 x 71 x 20 mm e pesa aproximadamente 300 g (figura 4.3).



Figura 4.3. Analisador multicanal MCA-8000A da Amptek.

4.1.4. Fonte de alta tensão

A fonte de alta tensão utilizada é da marca Spellman modelo XRM-65P50, série C23776-140, conectada ao tubo de raios X, a qual pode ser observada na figura 4.4. A tensão da fonte pode variar de 0 a 65 kV e a corrente de 0 a 770 μ A.



Figura 4.4. Fonte de alta tensão.

4.1.5. Módulo para alojar o sistema detector-tubo

O tubo de raios X e o detector ficam alojados no interior de um módulo, posicionando a saída do feixe de raios X a um ângulo de 60° em relação à janela do detector, conforme observado na figura 4.5. Na figura 4.6 pode ser observada a parte externa do sistema portátil de XRF e, na figura 4.7, a parte frontal do mesmo.

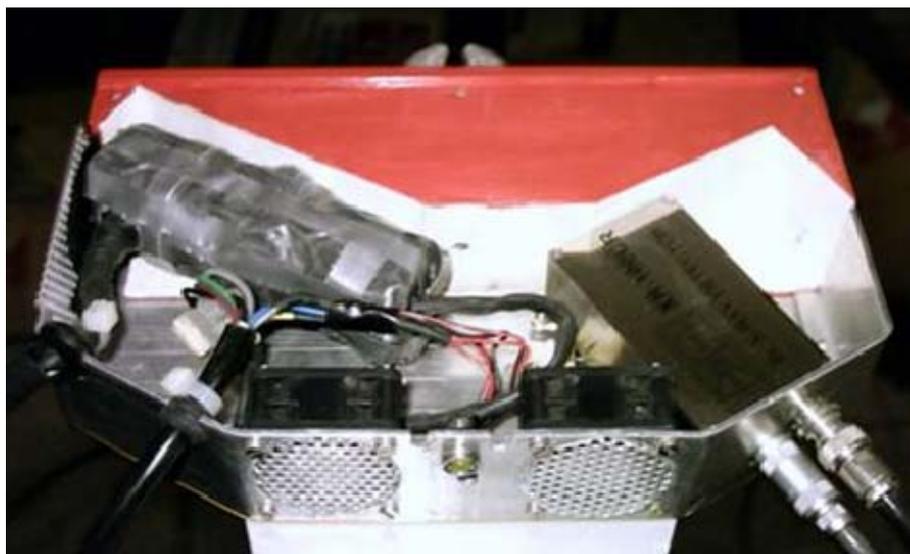


Figura 4.5. Parte interna do módulo do sistema portátil de XRF.



Figura 4.6. Parte externa do sistema portátil de XRF.

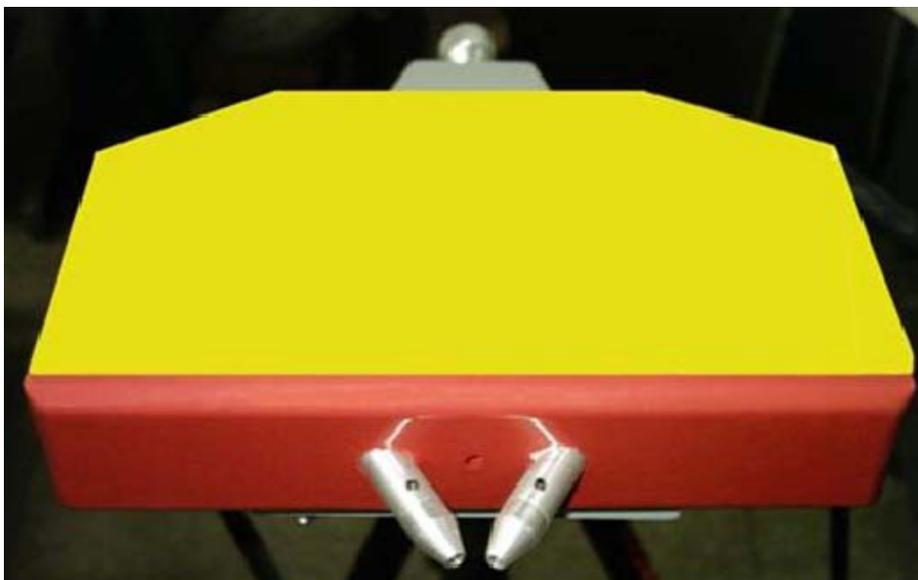


Figura 4.7. Parte frontal do sistema portátil de XRF.

São utilizados colimadores de alumínio (figura 4.8) para o tubo de raios X e o detector - com diferentes diâmetros de abertura - a fim de se evitar o múltiplo espalhamento e a produção de linhas de raios X característicos de materiais do arranjo experimental ou das proximidades, e ainda possibilitar medidas em pontos mais específicos da amostra ou em uma área maior da mesma. Os colimadores posicionam-se na parte frontal, externamente ao módulo, a uma distância de 4 cm deste, o que possibilita medidas em regiões de difícil acesso, como áreas próximas a molduras de quadros, áreas curvas de estátuas ou cerâmicas (figura 4.9), vasos, etc. Além disso, a troca dos colimadores durante as análises é facilitada.

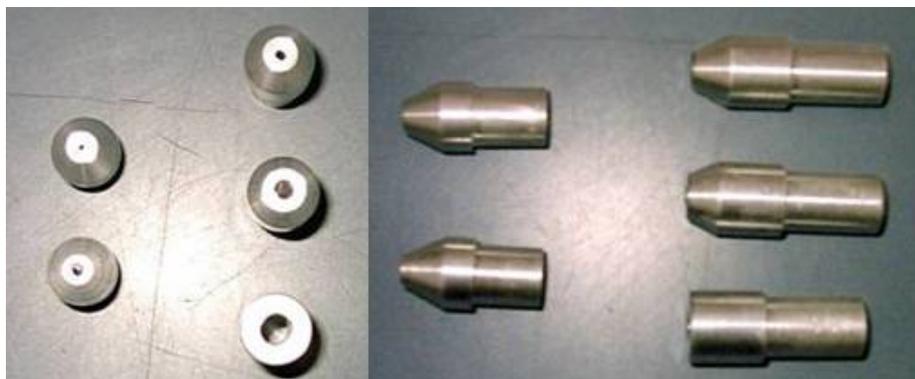


Figura 4.8. Colimadores de alumínio para o tubo de raios X e o detector.



Figura 4.9. Exemplo de medida realizada em regiões curvas.

O sistema portátil de XRF conta, ainda, com um dispositivo de posicionamento, que utiliza uma haste metálica terminada por um batente, de forma a demarcar o ponto exato da amostra que está sendo medido (conforme pode ser observado na figura 4.10). Esta haste é introduzida através de um orifício na parte traseira do módulo, passando através do ponto onde ocorre a intersecção dos feixes incidente e emergente. O batente limita o deslocamento da haste no sentido horizontal, garantindo a reprodutibilidade das medidas, uma vez que a distância do sistema em relação à superfície da amostra permanece sempre a mesma. Além disto, este dispositivo permite que sejam realizadas medidas bastante precisas em regiões pequenas, facilitando a análise de pequenos detalhes em quadros, vasos, etc.



Figura 4.10. Sistema de posicionamento em relação à amostra.

O tubo de raios X conecta-se a uma fonte de alta tensão e o detector, por sua vez, a uma fonte de alimentação e a um microcomputador - através do analisador multicanal portátil - onde são processados os sinais e analisados os resultados obtidos a partir dos espectros de XRF (figura 4.11).

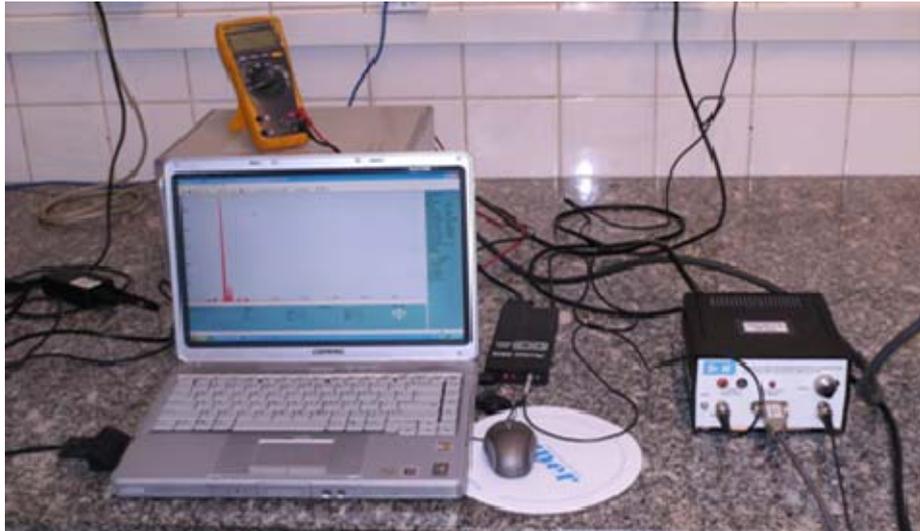


Figura 4.11. Microcomputador ligado à fonte de alta tensão e detector.

O sistema é adaptado a um tripé - que pode ser desmontado e fechado para facilitar seu transporte até o local da análise, sendo ainda bastante leve e resistente. A este tripé adapta-se uma peça de madeira (figuras 4.12 e 4.13), que possibilita controlar melhor o deslocamento do módulo na direção horizontal. Esta peça, girada no sentido horário, desloca gradativamente o sistema para frente, aproximando-o da amostra e, no sentido inverso, promove o afastamento do mesmo.

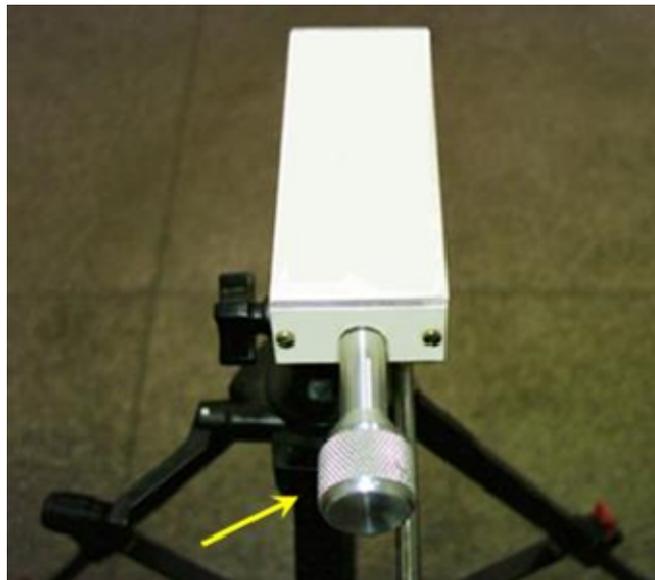


Figura 4.12. Sistema de posicionamento horizontal do módulo.



Figura 4.13. Sistema de posicionamento horizontal do módulo (A) e sistema de posicionamento em relação à amostra (B).

O sistema possui refrigeração (figuras 4.5 e 4.14) para o tubo de raios X - dois miniventiladores na parte traseira - a fim de se evitar superaquecimento no decorrer de medidas mais demoradas e/ou contínuas ou que sejam realizadas em locais que não possuam sistema de ar condicionado.



Figura 4.14. Parte traseira do módulo. Visão da parte externa do sistema de refrigeração.

O sistema possui um LED amarelo (figura 4.15) que permanece piscando enquanto raios X são produzidos, funcionando como um alerta de segurança para os usuários e o público, em geral.



Figura 4.15. LED amarelo que acende quando raios X estão sendo produzidos.

4.2. Amostras analisadas utilizando o sistema portátil de EDXRF

Os estudos de procedência de cerâmicas antigas baseiam-se na suposição de que objetos cerâmicos produzidos a partir de uma argila específica irão apresentar uma composição química similar, o que possibilitará distingui-los de objetos produzidos a partir de uma argila distinta. Em termos químicos, as argilas contêm elementos em diferentes proporções, sendo originadas a partir de diversos tipos de rochas (ígneas, vulcânicas ou metamórficas), gerando, portanto, diferentes composições químicas. Desta forma, pode-se associar uma cerâmica a um grupo de produção particular, que, por sua vez, está associado a uma determinada região. Os componentes de interesse no estudo da composição das cerâmicas, chamados de “caracterizantes”, são utilizados para identificar o material, assim como estabelecer sua procedência mais provável (TSOLAKIDOU *et al.*, 2002, BARONE *et al.*, 2003 e HEIN *et al.*, 2004).

Neste trabalho analisou-se a composição elementar de 102 fragmentos de tangas da cerâmica Marajoara, pertencentes ao acervo do Museu Nacional. Em cada um dos fragmentos foram irradiados 6 pontos (3 na parte da frente e 3 no verso) com um feixe de raios X de tensão de 25 kV e uma corrente de 100 μ A, com tempo de aquisição de

600 segundos para cada ponto analisado. Foram utilizados colimadores de alumínio de 2 mm no tubo de raio X e no detector. Os espectros foram analisados com o auxílio do *software* QXAS-AXIL da IAEA. As amostras são identificadas na tabela 4.2 e nas figuras 4.16 a 4.24 onde também estão indicados os pontos onde as amostras foram irradiadas.

Os resultados obtidos a partir da Fluorescência de Raios X foram colocados numa planilha do Excel e submetidos a uma análise estatística multivariada através de Componentes Principais (PCA), utilizando-se o programa SPSS 10, a fim de identificar possíveis grupos de amostras que apresentassem similaridades ou diferenças entre si. O resultado deste trabalho será utilizado para auxiliar na implementação de uma catalogação sistemática destes artefatos, uma vez que eles foram recolhidos há várias décadas de sítios arqueológicos da região amazônica e encontram-se armazenados aleatoriamente, devido à ausência de informações precisas sobre seu ponto de coleta.

Foram realizados dois tipos de análise, o primeiro utilizando todo o espectro, ou seja, as informações contidas nos 2048 canais. Como foram analisados três pontos em cada face das amostras – três na parte frontal e três no verso de cada fragmento de tanga – foi utilizada a média em cada face para cada uma das 102 amostras. Assim, cada amostra ficou com 2048 pontos correspondendo à parte frontal e mais 2048 correspondendo ao verso. Estes dados foram inseridos no pacote estatístico e os resultados serão discutidos no capítulo 5. Este tipo de abordagem foi utilizada devido ao sucesso de um trabalho recente desenvolvido por CALZA *et al.* (2007c) que analisou uma pequena parte dos fragmentos de tanga do acervo do Museu Nacional da UFRJ, detectando a distribuição destes em três grupos distintos.

O segundo tipo de análise realizado, mais convencional, utilizou as intensidades relativas obtidas para cada elemento presente nas amostras. Novamente, foi utilizada a média para as intensidades obtidas nos três pontos analisados na parte frontal e nos três pontos no verso dos fragmentos de tangas. Os resultados obtidos a partir desta abordagem serão discutidos no capítulo 5.

Tabela 4.2. Correspondência dos números de catalogação para as amostras analisadas.

Amostras	Numeração	Amostra	Numeração	Amostra	Numeração
(9161) 1	1	(9169) 7	35	(9169) 41	69
(9161) 2	2	(9169) 8	36	(9169) 42	70
(9161) 3	3	(9169) 9	37	(9169) 43	71
(9161) 4	4	(9169) 10	38	(9169) 44	72
(9161) 5	5	(9169) 11	39	(9169) 45	73
(9161) 6	6	(9169) 12	40	(9169) 46	74
(9161) 7	7	(9169) 13	41	(9169) 47	75
(9161) 8	8	(9169) 14	42	(9169) 48	76
(9161) 9	9	(9169) 15	43	(9169) 49	77
(9161) 10	10	(9169) 16	44	(9169) 50	78
(9161) 11	11	(9169) 17	45	(9169) 51	79
(9161) 12	12	(9169) 18	46	(9169) 52	80
(9161) 13	13	(9169) 19	47	(9169) 53	81
(9161) 14	14	(9169) 20	48	(9169) 54	82
(9161) 15	15	(9169) 21	49	(9169) 55	83
(9161) 16	16	(9169) 22	50	(9169) 56	84
(9161) 17	17	(9169) 23	51	(9169) 57	85
(9161) 18	18	(9169) 24	52	(9169) 58	86
(9161) 19	19	(9169) 25	53	(9169) 59	87
(9161) 20	20	(9169) 26	54	(9169) 60	88
(9161) 21	21	(9169) 27	55	(9169) 61	89
(9161) 22	22	(9169) 28	56	(9169) 62	90
(9161) 23	23	(9169) 29	57	(9169) 63	91
(9161) 24	24	(9169) 30	58	(9169) 64	92
(9161) 25	25	(9169) 31	59	(9169) 65	93
(9161) 26	26	(9169) 32	60	(9169) 66	94
(9161) 27	27	(9169) 33	61	(9169) 67	95
(9161) X	28	(9169) 34	62	(9169) 68	96
(9169) 1	29	(9169) 35	63	(9169) 69	97
(9169) 2	30	(9169) 36	64	(9169) 70	98
(9169) 3	31	(9169) 37	65	(9169) 71	99
(9169) 4	32	(9169) 38	66	(9169) 72	100
(9169) 5	33	(9169) 39	67	(9169) 73	101
(9169) 6	34	(9169) 40	68	(9169) 74	102

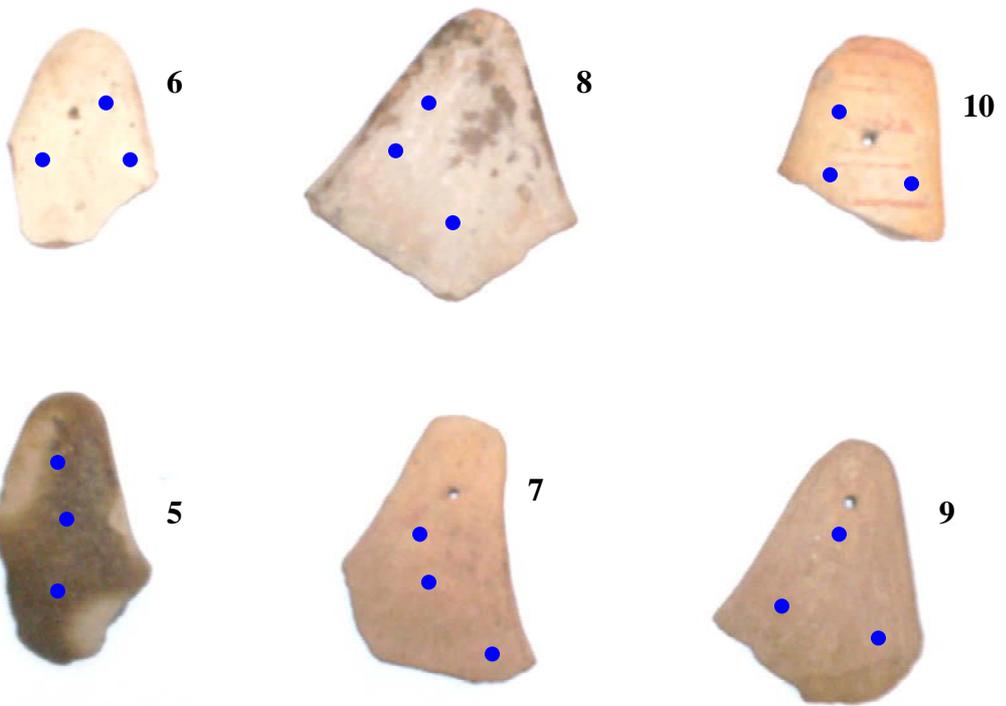
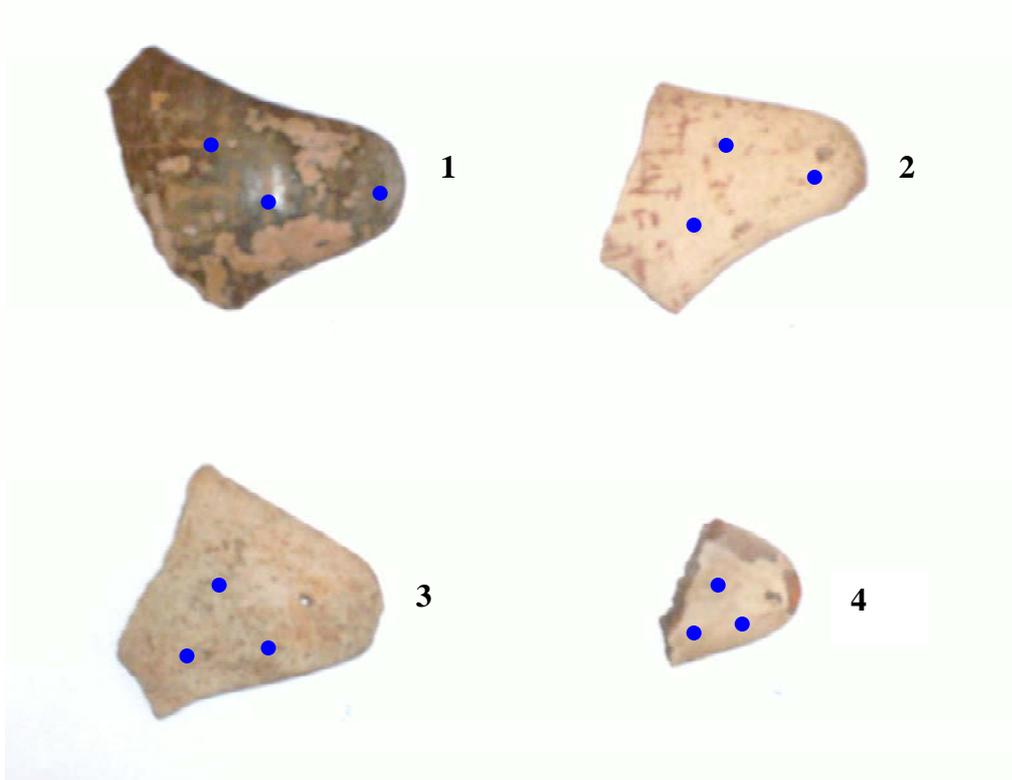


Figura 4.16. Amostras de 1 a 10.

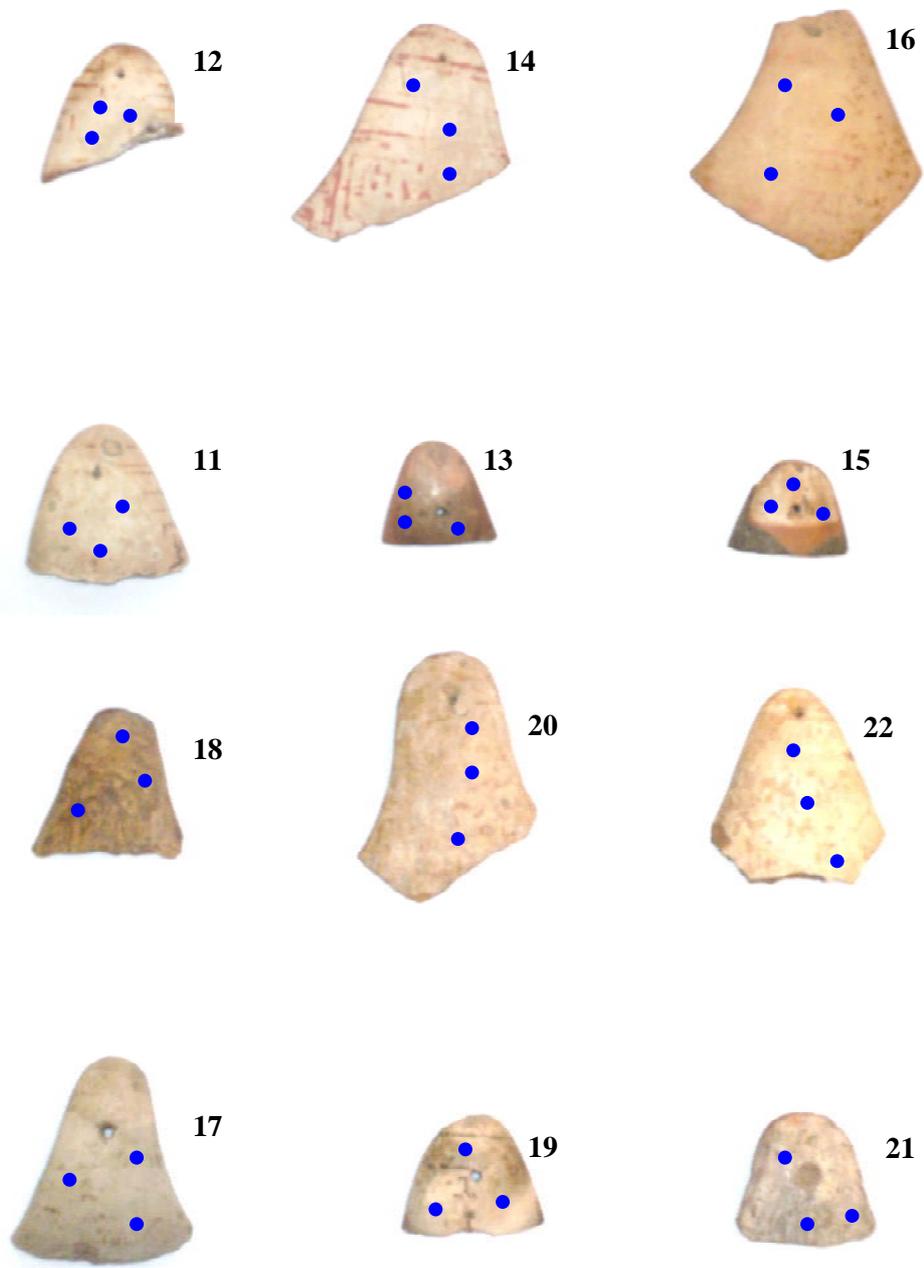


Figura 4.17. Amostras de 11 a 22.

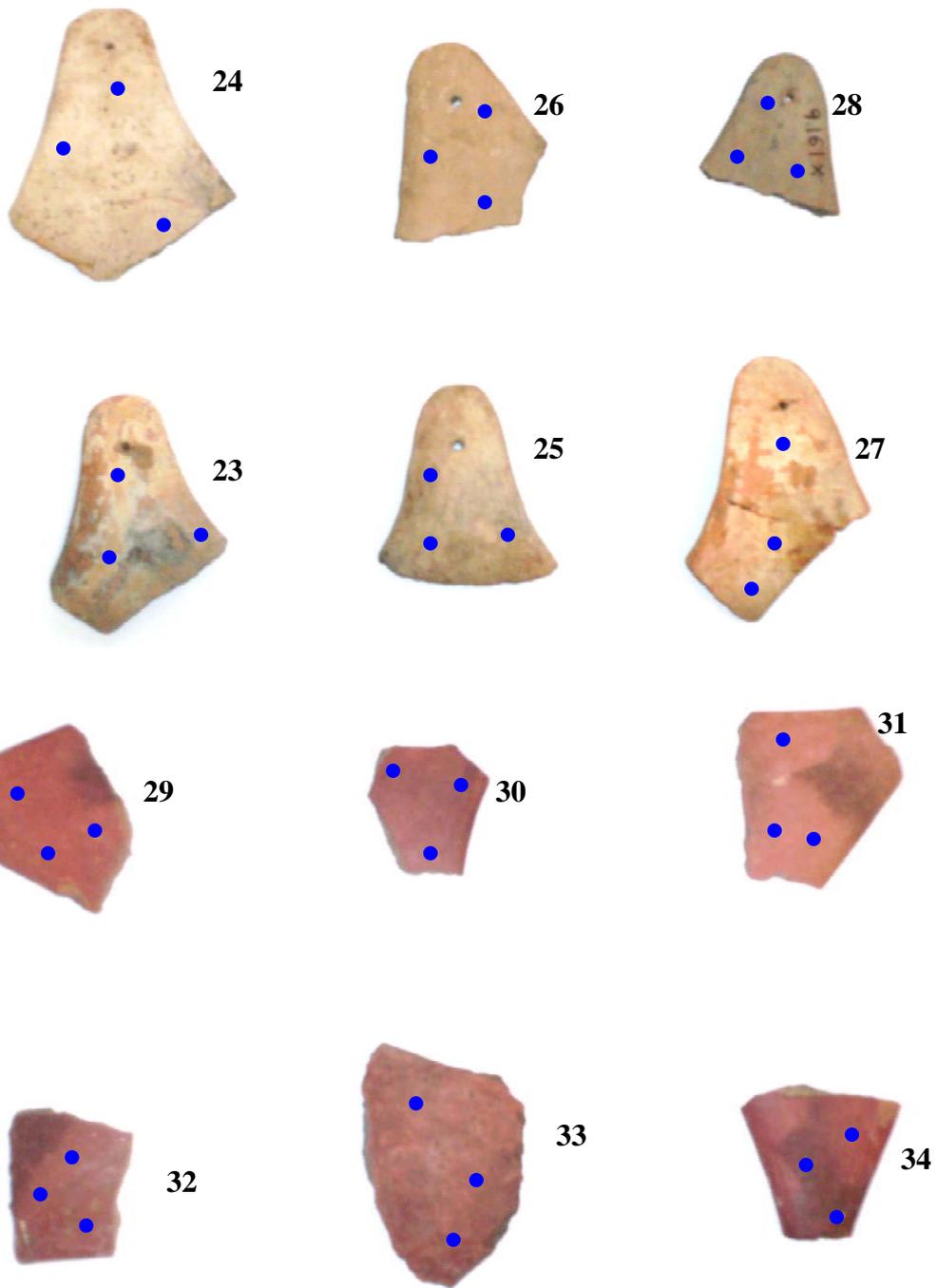


Figura 4.18. Amostras de 23 a 34.

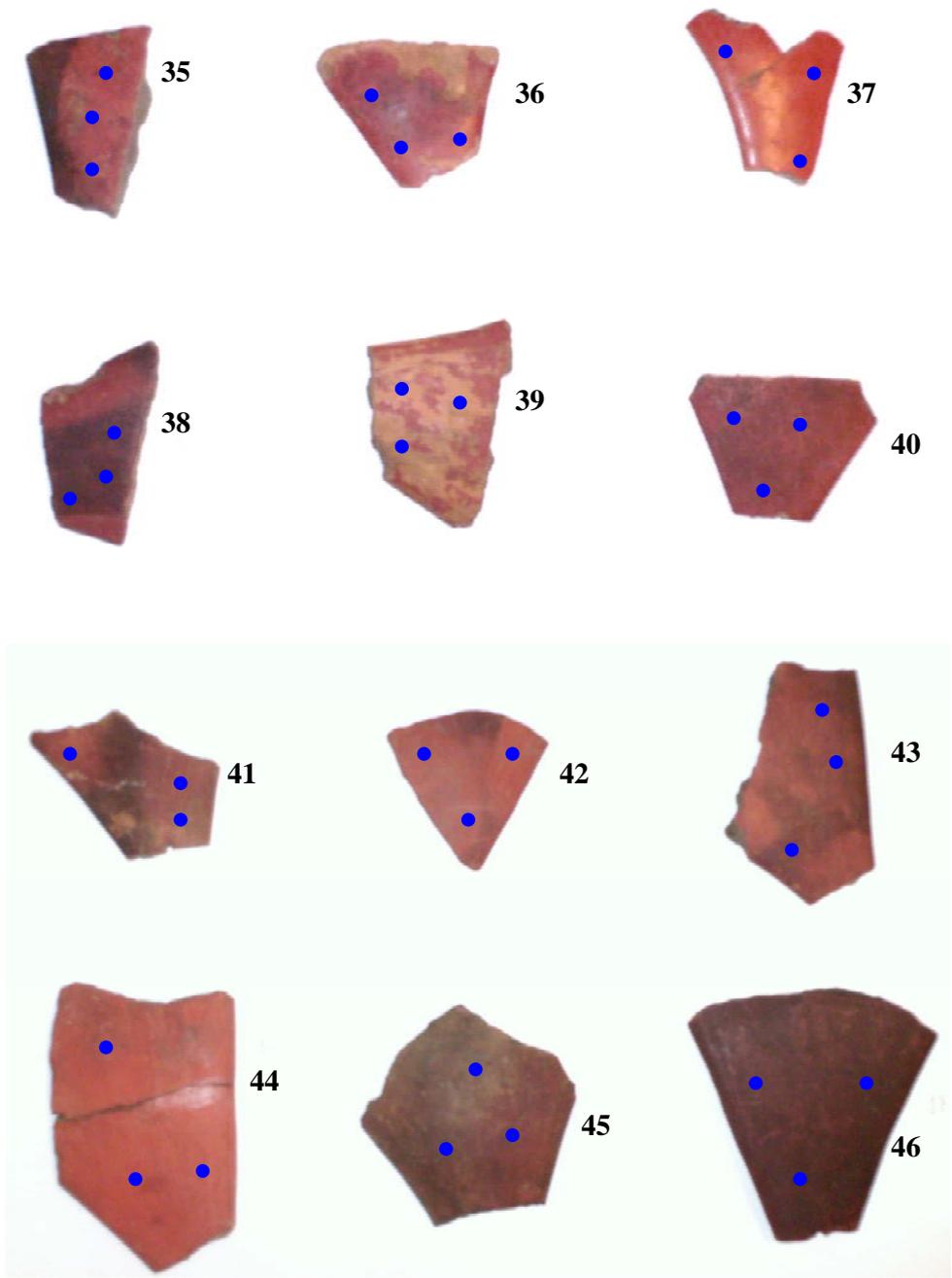


Figura 4.19. Amostras de 35 a 46.

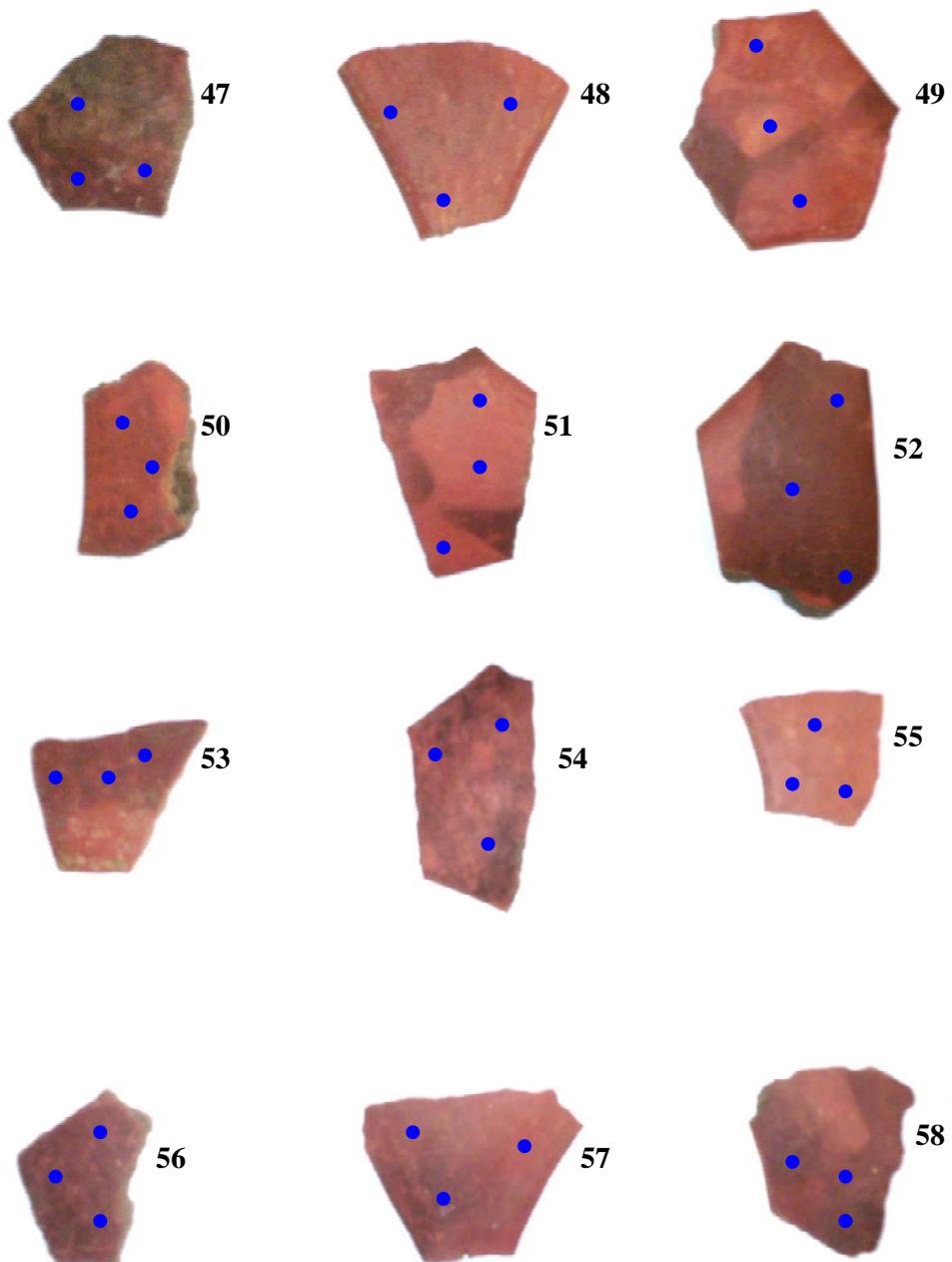


Figura 4.20. Amostras de 47 a 58.

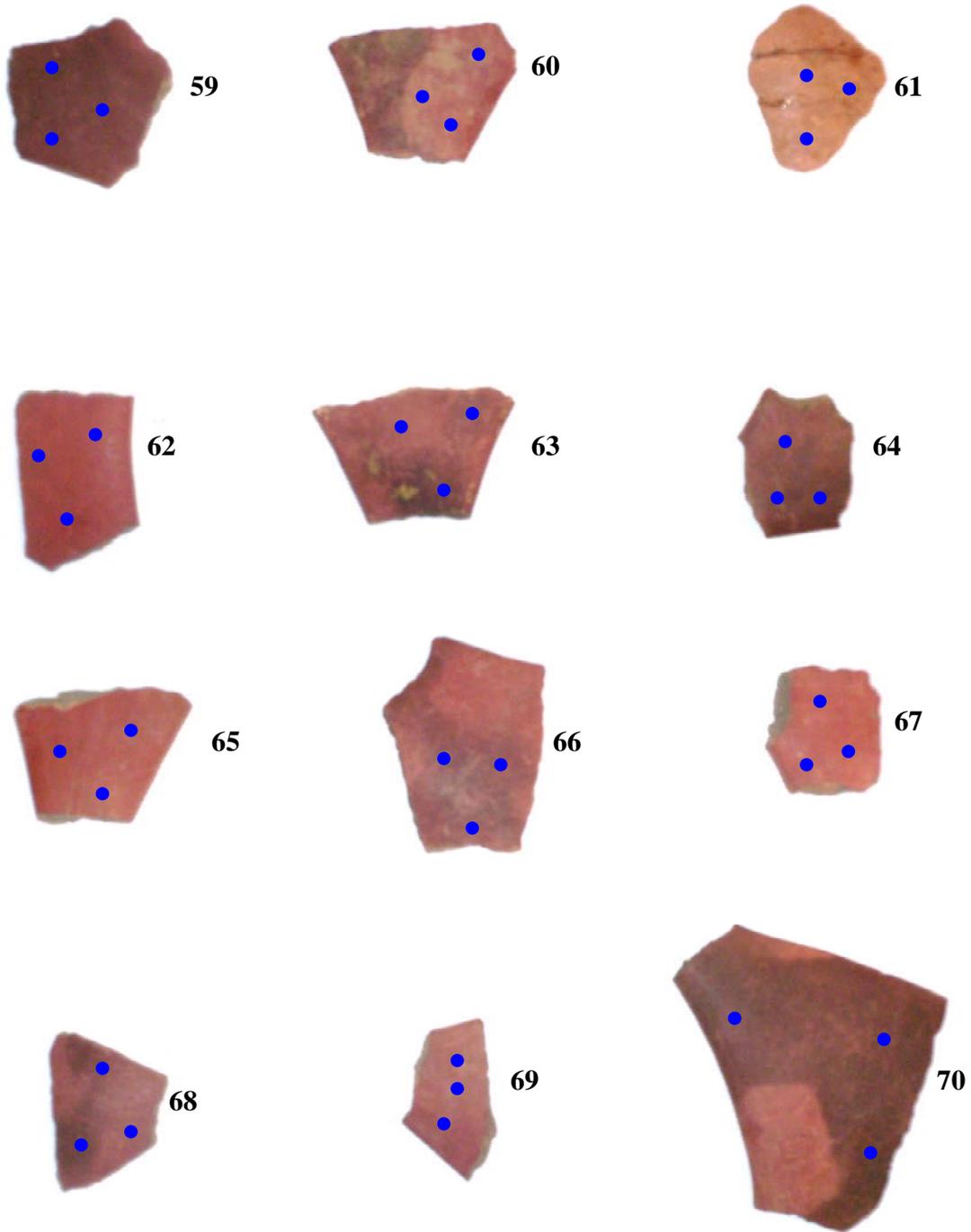


Figura 4.21. Amostras 59 a 70.

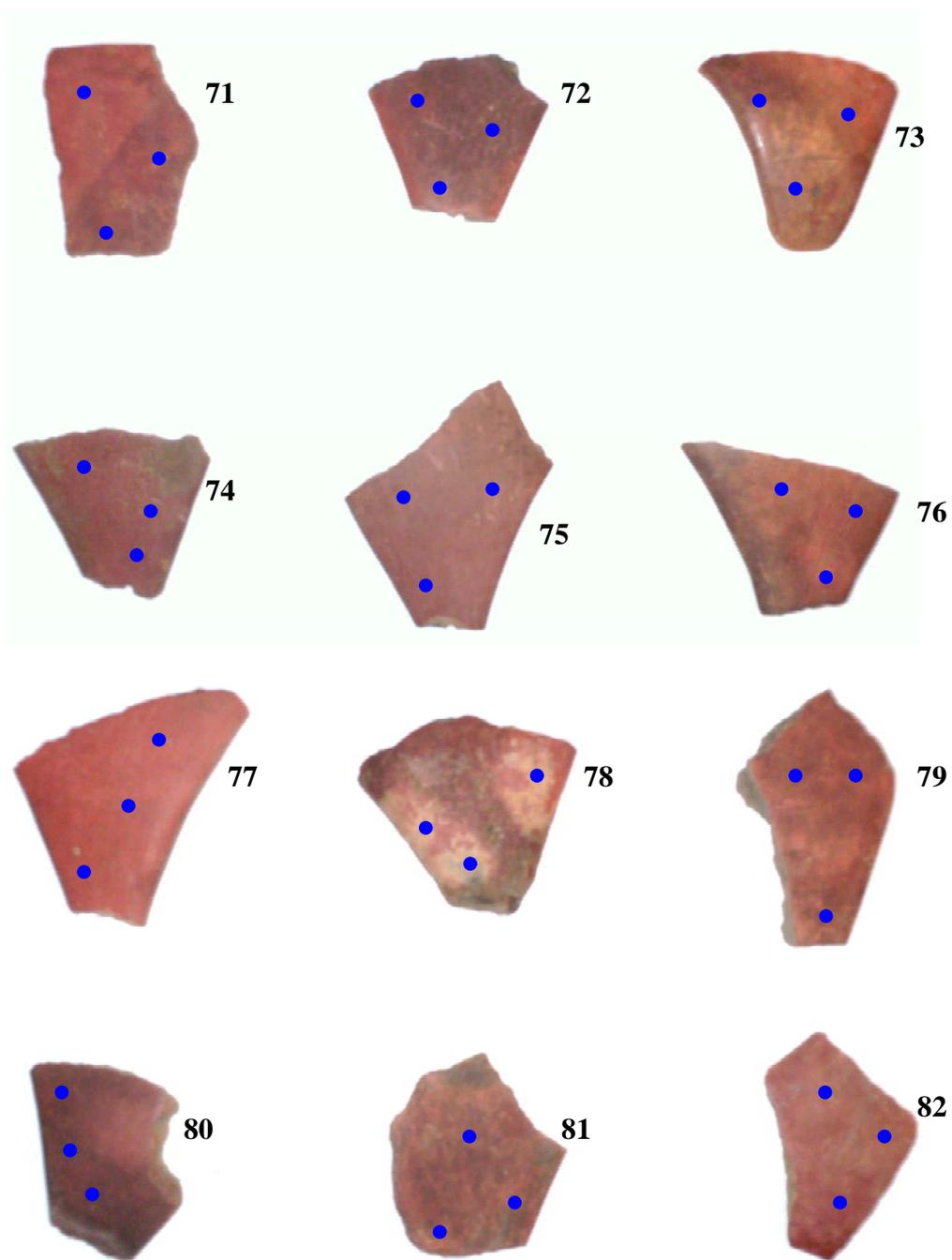


Figura 4.22. Amostra de 71 a 82.

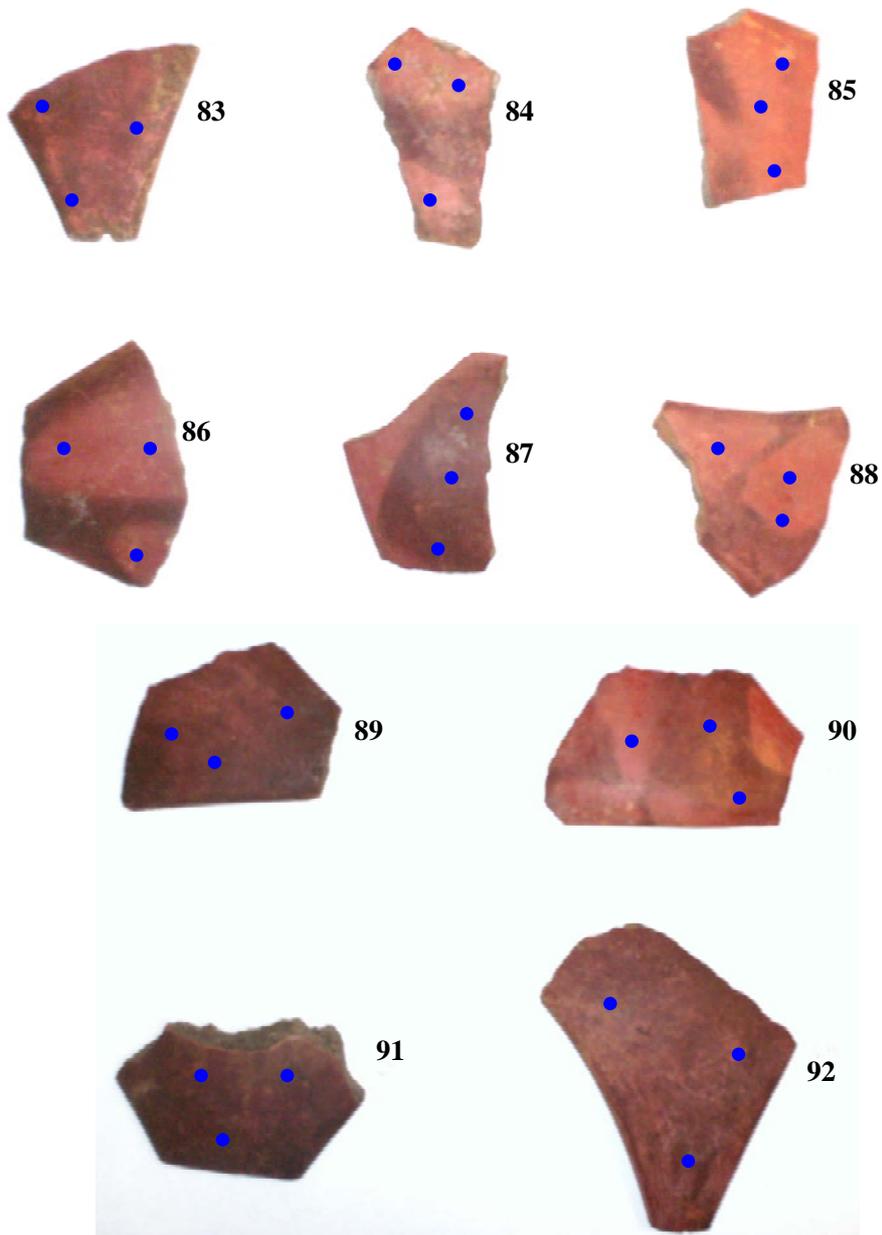


Figura 4.23. Amostras de 83 a 92.

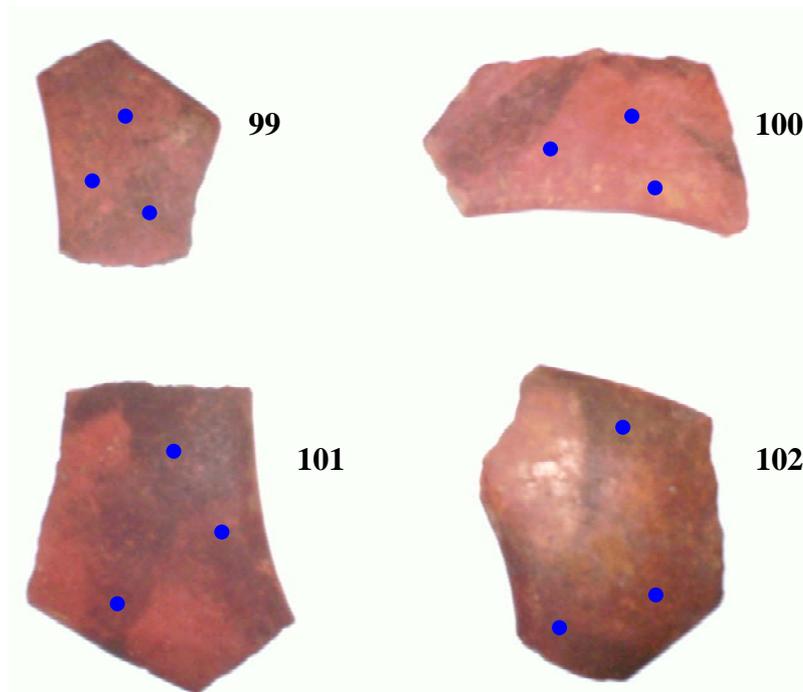
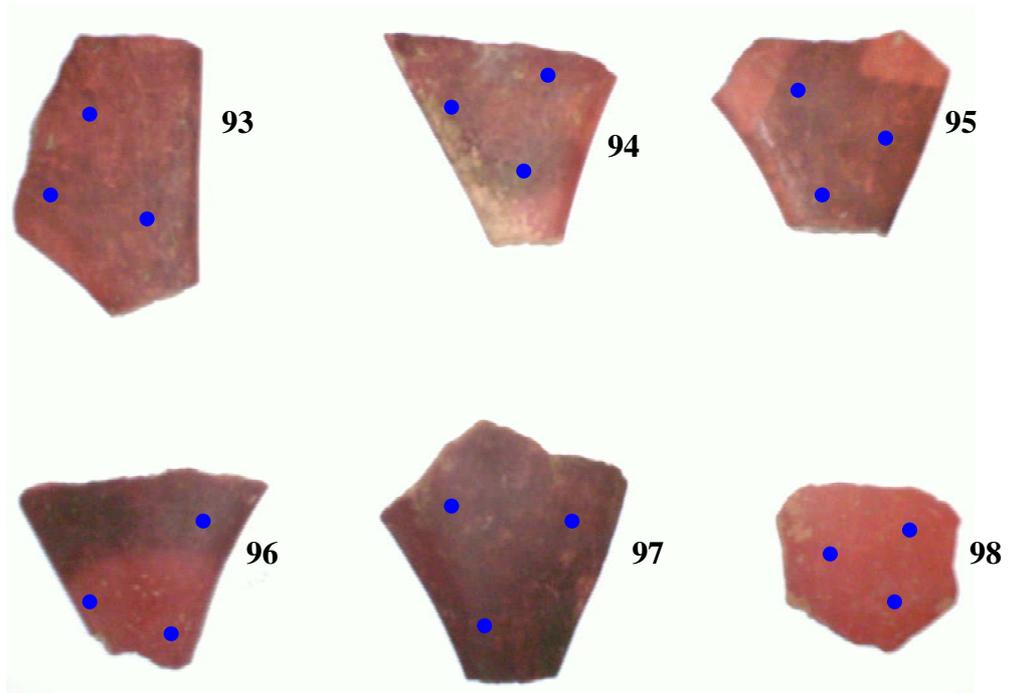


Figura 4.24. Amostras de 93 a 102.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Fluorescência de Raios X

A análise dos espectros de XRF das amostras revelou a presença dos seguintes elementos: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Y, Zr e Pb (figura 1). A presença de tungstênio (W) em todos os espectros deve-se ao anodo do tubo de raios X, que é constituído deste material. A maioria dos elementos encontrados nas amostras cerâmicas deste trabalho também foram encontrados nos trabalhos descritos no capítulo 2. Por exemplo, APPOLONI *et al.*, (2004) que analisou cerâmicas Tupi-Guarani identificou nessas amostras cerâmicas os seguintes elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, As e Se; enquanto CIVICI (2007) identificou nas amostras cerâmicas de objetos do século III, encontrados na Albânia, os seguintes elementos: K, Ca, Ti, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr e Pb.

A argila é uma matéria-prima natural que compõe a cerâmica e possui textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter, ainda, outros minerais (como quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas - silicatos de alumínio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) ou magnésio ($Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$), hidratados, que podem conter, ainda, outros compostos como óxidos de ferro (Fe_2O_3), potássio (K_2O), titânio (TiO_2) e outros. Por isso, seria esperado, identificarmos Al e Si em nosso trabalho, porém como estes elementos apresentam baixo número atômico, conseqüentemente, apresentam um baixo rendimento de fluorescência. A detecção destes elementos depende de alguns fatores como características do detector utilizado (espessura da janela, tipo de detector, etc.) e da atmosfera na qual as análises são realizadas (ar, vácuo, etc.).

Entre todos os elementos identificados neste trabalho, o ferro foi que apresentou as intensidades mais altas, devido à presença de óxido de ferro (Fe_2O_3), responsável pela coloração avermelhada da argila. Entretanto, estas intensidades apresentaram-se maiores ou menores de acordo com a amostra e a respectiva face analisada. No verso dos fragmentos observou-se um grande aumento nas intensidades de Fe e discreta

diminuição nas intensidades de outros elementos (como K, Ti e Sr, por exemplo). O ferro é o quarto elemento em abundância na crosta terrestre e com depósitos de minérios distribuídos por todos os continentes, é liberado de fontes naturais para o ar, água, sedimentos e solo, sendo componente essencial nas argilas. Os principais compostos de ferro encontrados em argilas são: a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As argilas apresentam coloração avermelhada quando o ferro está presente na forma de hematita, e cor preta quando encontra-se na forma de magnetita.

Na parte frontal dos fragmentos decorados com engobo branco, observou-se um aumento nas intensidades de Ca, indicando a utilização de carbonato de cálcio (CaCO_3) para a confecção desse engobo.

Os compostos de titânio também podem influenciar na coloração das argilas, os minerais mais comuns, neste caso, são os dióxidos de titânio rutilo e anatase (ambos TiO_2). Sua presença pode ser notada pela coloração esbranquiçada ou amarelada das peças, mas geralmente a presença destes óxidos tende a intensificar a cor proveniente de outros elementos como o ferro.

As 102 amostras de fragmentos de tanga analisadas apresentaram espectros bastante semelhantes, com os mesmos elementos químicos. Nas figuras 5.1 a 5.6 podem ser observados alguns exemplos de espectros de XRF característicos destes fragmentos.

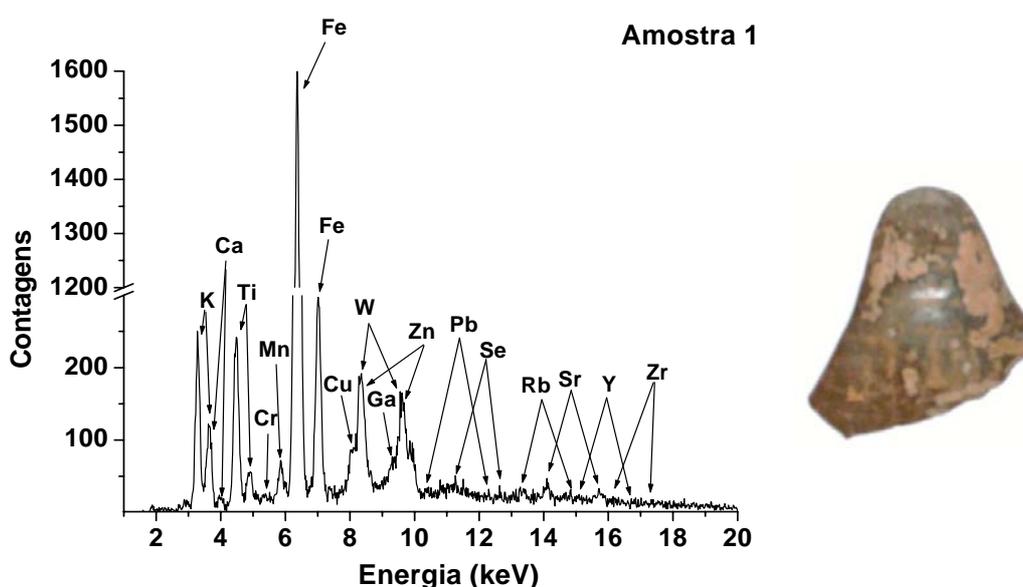


Figura 5.1. Espectro de XRF característico da amostra 1 com a foto do respectivo fragmento.

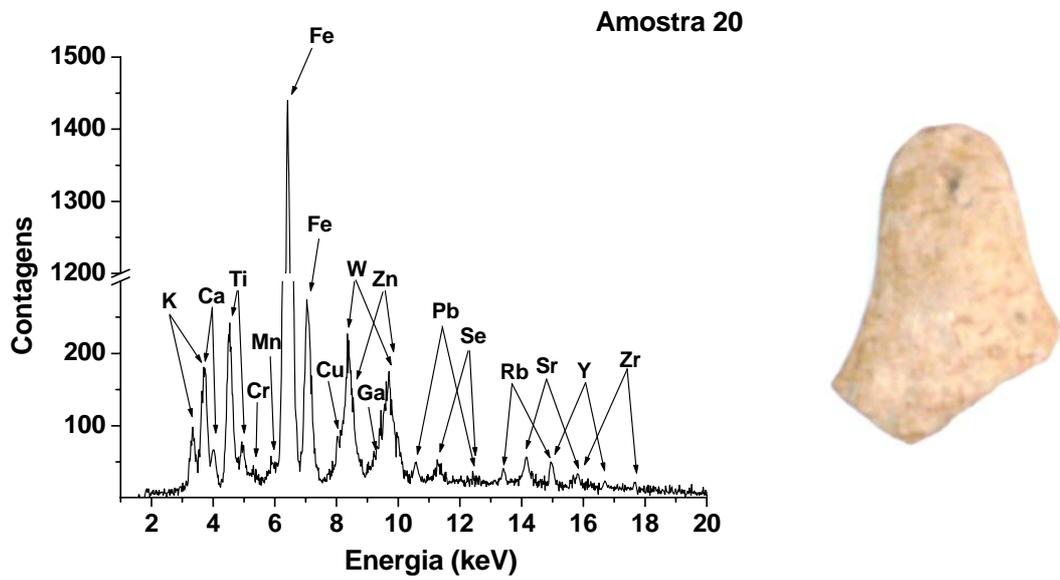


Figura 5.2. Espectro de XRF característico da amostra 20 com a foto do respectivo fragmento.

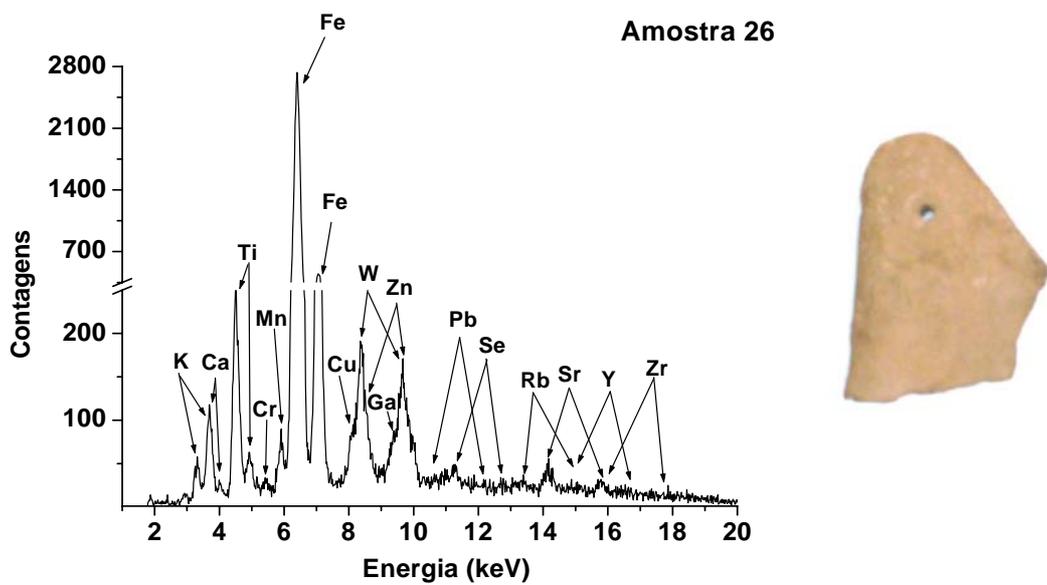


Figura 5.3. Espectro de XRF característico da amostra 26 com a foto do respectivo fragmento.

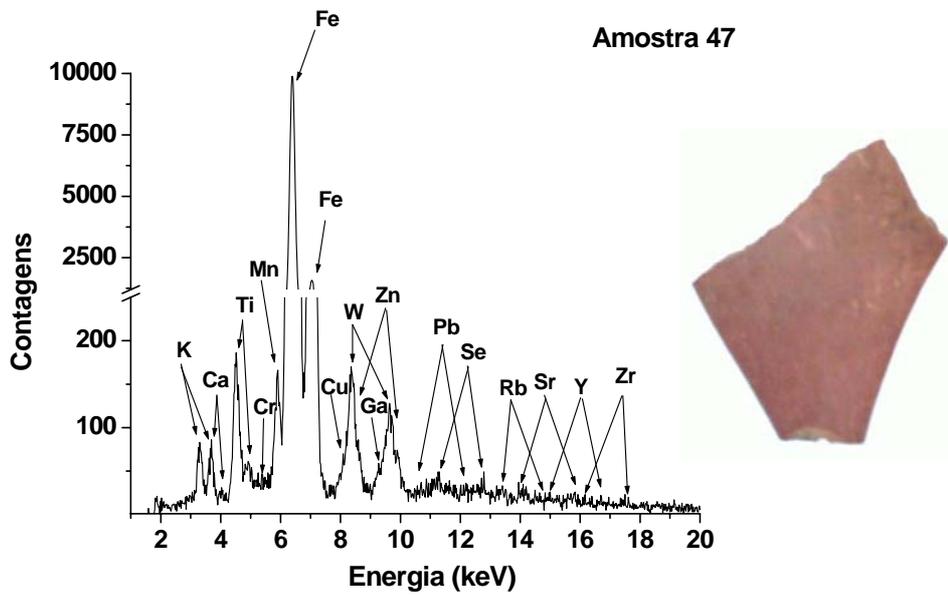


Figura 5.4. Espectro de XRF característico da amostra 47 com a foto do respectivo fragmento.

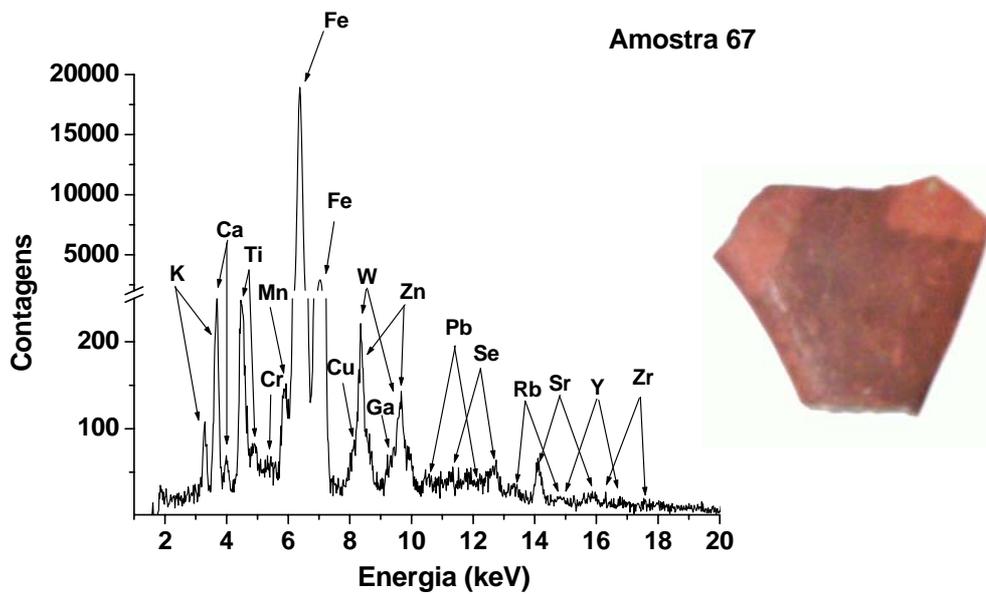


Figura 5.5. Espectro de XRF característico da amostra 67 com a foto do respectivo fragmento.

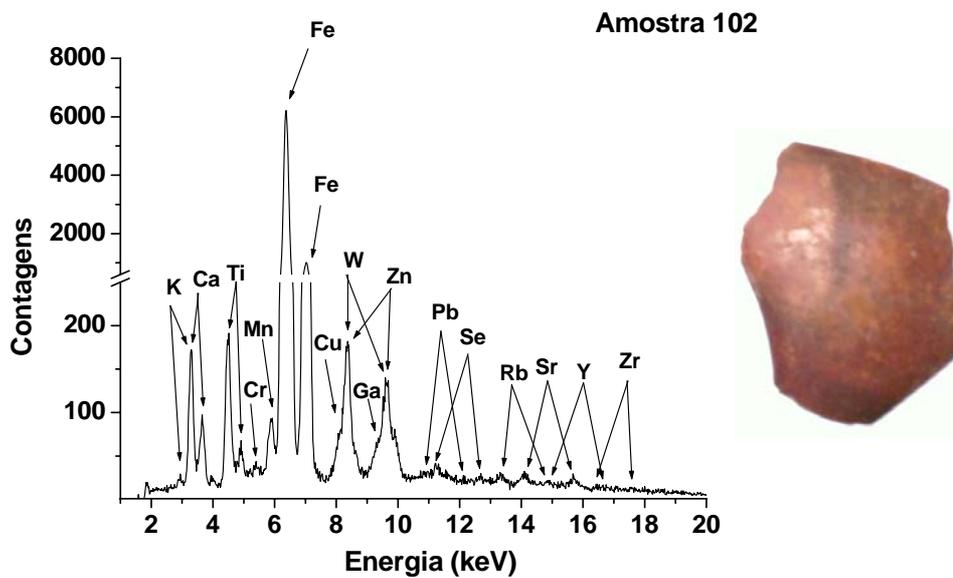


Figura 5.6. Espectro de XRF característico da amostra 102 com a foto do respectivo fragmento.

5.2. Análise por Componentes Principais (PCA)

A Análise por Componentes Principais (PCA) foi aplicada aos resultados obtidos por XRF a fim de avaliar possíveis semelhanças e/ou diferenças entre as amostras. Este tipo de análise irá agrupar as amostras por similaridade e, no caso de serem encontradas diferenças entre elas, serão formados dois ou mais grupos de amostras. Estes resultados são importantes, principalmente devido à escassez de informações com relação às amostras (como datação e pontos de coleta), a fim de auxiliar em uma classificação sistemática dos fragmentos. Em trabalhos deste tipo - envolvendo um grande número de dados como: contagens, energias, intensidades, elementos – a aplicação do método PCA facilita a análise dos resultados uma vez que permite reduzir a dimensionalidade dos dados sem perda de informação.

5.2.1. PCA utilizando as contagens obtidas para toda a região do espectro

O método PCA foi aplicado utilizando-se duas abordagens distintas. A primeira delas consistiu na utilização das contagens obtidas para toda a região do espectro (e não apenas onde aparecem picos relativos aos elementos), ou seja, a informação contida nos 2048 canais. Conforme descrito no capítulo IV, todas as amostras foram irradiadas em três pontos, em cada uma das faces – três na parte frontal e três no verso de cada fragmento de tanga – tendo sido calculada a média das contagens para cada face nas 102 amostras. Portanto, para esta primeira abordagem, consideraremos que cada amostra apresenta 2048 pontos em cada uma das faces. A decisão de realizar análises separadas para cada uma das faces deve-se à observação de que a parte frontal dos fragmentos normalmente exibe algum tipo de decoração à base de pigmentos naturais, enquanto no verso não há nenhuma cobertura sobre a peça - de forma que esta face reflete a composição da argila original utilizada. A inserção destes dados no programa SPSS 10, forneceu os seguintes gráficos de *scores* para as análises realizadas no verso e na parte frontal dos fragmentos, representados nas figuras 5.7 e 5.8, respectivamente:

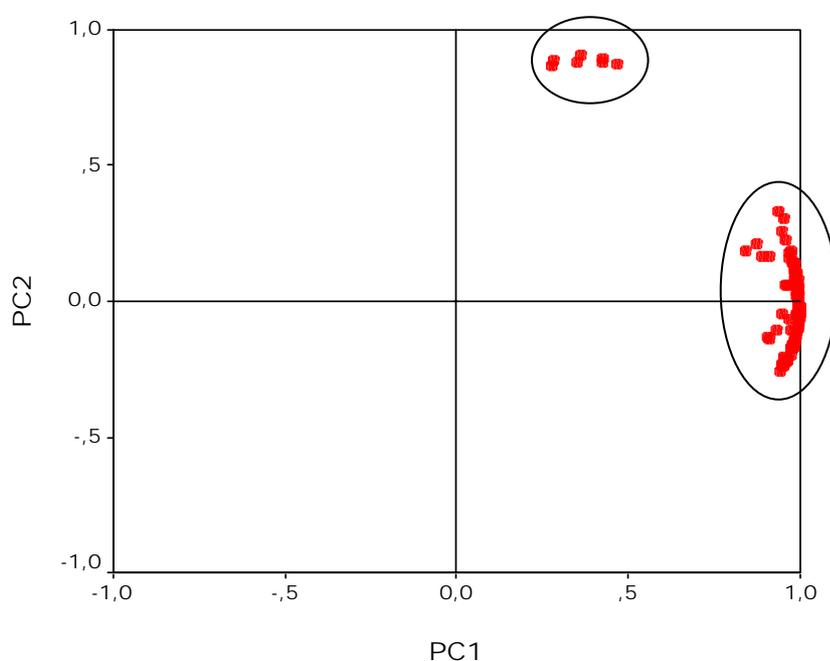


Figura 5.7. Gráfico dos *scores* obtido para a análise do verso dos fragmentos utilizando todo o espectro. Pode ser observado que as amostras ficaram distribuídas em dois grupos.

A partir da análise do gráfico dos *scores*, obtido para os pontos localizados no verso dos fragmentos (figura 5.7), pode ser observada a distribuição das amostras em dois grupos distintos. O grupo menor, localizado na parte superior do gráfico, contém as seguintes amostras: 33, 34, 35, 40, 42, 96 e 100. Já no grupo maior, localizado na lateral direita do gráfico, ficaram agrupados os fragmentos remanescentes.

Como os n componentes principais são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, o PC_1 detém mais informação estatística que o PC_2 , e este, por sua vez, detém mais informação que o PC_3 e assim sucessivamente. A partir desta característica, podemos reduzir a dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n variáveis originais seja a mesma dos n componentes principais, normalmente os dois primeiros componentes concentram mais de 90% desta informação. E é isto o que ocorre no caso estudado, no qual o PC_1 responde por 89,6% da variância observada nas amostras e o PC_2 por 7,1% dessa variância, o que totaliza 96,7% e permite dispensar os demais componentes na representação gráfica, a fim de se obter uma melhor visualização dos resultados.

A variância observada neste caso é devido a diferenças, ainda que bem pequenas, na composição da pasta básica de argila utilizada para confeccionar as tangas. Pode ter sido causada, portanto, por algum material adicional utilizado como tempero da pasta cerâmica ou por ter sido utilizada argila de localidades diferentes. Este resultado é importante, pois fornece indícios de que, dentre os 102 fragmentos analisados, alguns aparentam ser provenientes de localidades diferentes e/ou grupos de produção distintos.

O gráfico dos *scores*, obtido para os pontos localizados na parte frontal dos fragmentos (figura 5.8), apresentou uma distribuição muito semelhante ao gráfico anterior, com as amostras separando-se em dois grupos distintos. O grupo menor, localizado na parte superior do gráfico, contém as seguintes amostras: 16, 34, 35, 40, 41, 43, 86 e 100. Enquanto no grupo maior, localizado na lateral direita do gráfico, ficaram agrupados os fragmentos remanescentes. Este gráfico foi igualmente representado com base somente nos dois primeiros componentes principais, pois o PC_1 responde por 86,8% da variância observada nas amostras e o PC_2 por 7,7% dessa variância, o que totaliza 94,5%.

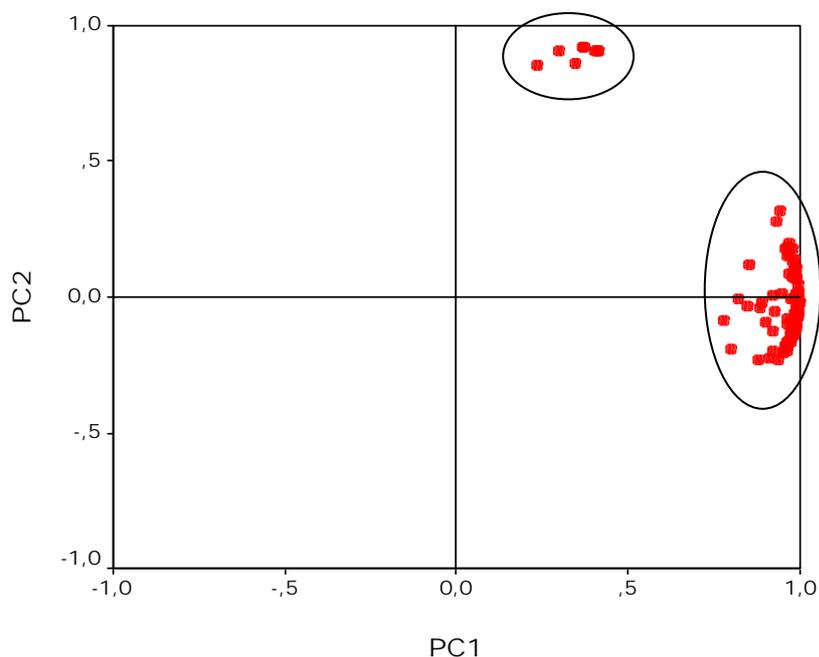


Figura 5.8. Gráfico dos *scores* obtido para a análise da parte frontal dos fragmentos utilizando todo o espectro. Pode ser observado que as amostras ficaram distribuídas em dois grupos.

Com base na observação das fotos obtidas para os fragmentos que ficaram no grupo menor (figura 5.9) nota-se que a amostra de número 16 se diferencia muito das outras do mesmo grupo por recoberta com engobo branco decorado com linhas vermelhas enquanto todas as outras são recobertas apenas com engobo vermelho, sem decoração adicional. Neste caso, as características de decoração das tangas devem ser levadas em consideração, pois, como se trata de uma análise da parte frontal, são estas características (cor, desenhos, etc.) que influenciam na variância observada entre as amostras, e não a composição da pasta de argila em si como no caso anterior. Já as amostras 34, 35, 40, 41, 43, 86 e 100 possuem características físicas semelhantes entre si.

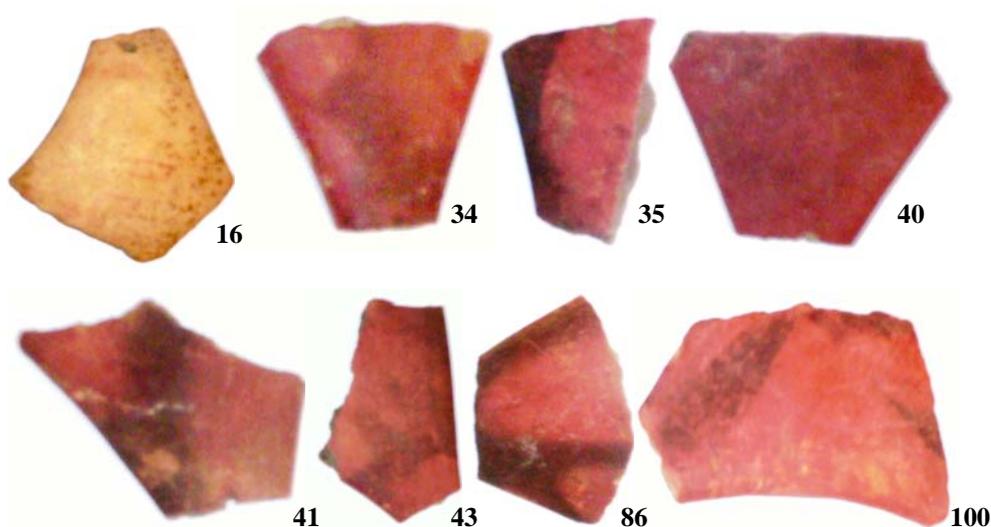


Figura 5.9. Amostras que ficaram no grupo menor: 16, 34, 35, 40, 41, 43, 86 e 100.

Comparando a distribuição das amostras nos gráficos 5.7 e 5.8, pode-se observar que as amostras 34, 35, 40 e 100 aparecem no grupo menor em ambos os casos. Este grupo é mais influenciado pelo PC_2 . Observando-se as fotos destas amostras é possível notar a semelhança visual entre elas: são recobertas por engobo vermelho, que apresenta algumas áreas com coloração mais escura. Como apresentaram comportamento similar nos dois gráficos obtidos (para a parte frontal e para o verso), podemos concluir que, além da semelhança visual, parecem ter sido utilizados pigmentos e pasta cerâmica com uma composição química bastante semelhante para a confecção destes fragmentos.

5.2.2. PCA utilizando as intensidades relativas obtidas para cada elemento

A segunda abordagem realizada, mais convencional, utilizou as intensidades relativas obtidas para cada elemento químico presente nas amostras. Novamente, foi utilizada a média para as intensidades obtidas nos três pontos analisados na parte frontal e nos três pontos no verso dos fragmentos de tangas. As intensidades obtidas para o ferro não foram consideradas para efeito das análises, já que este elemento apresenta intensidades muito altas, bem acima dos demais elementos, por ser componente majoritário da argila utilizada na confecção das tangas. Nas figuras 5.10 e 5.11 podem

ser observados os gráficos dos *scores* obtidos para os pontos analisados no verso e na parte frontal dos fragmentos, respectivamente.

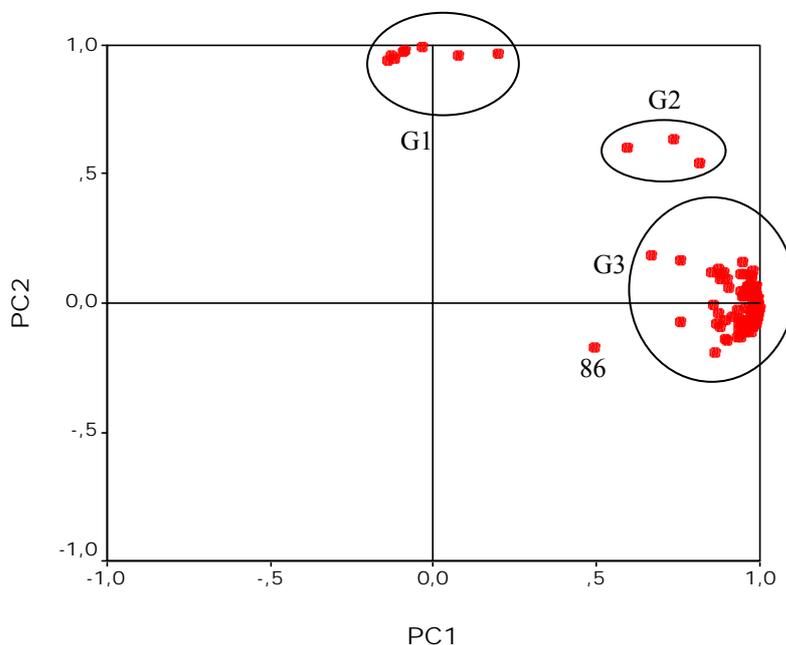


Figura 5.10. Gráfico dos *scores* obtido para a análise do verso dos fragmentos utilizando as intensidades relativas para os elementos presentes na amostra.

A partir da análise do gráfico dos *scores*, obtido para os pontos localizados no verso dos fragmentos (figura 5.10), utilizando-se a intensidade relativa dos elementos, foi observada a separação das amostras em três grupos e, ainda, com a amostra 86 isolada das demais como um *outlier*. Se levarmos em conta a proximidade entre os grupos G2 e G3, poderíamos reunir estes grupos em um só, considerando o grupo G2 como um subgrupo do G3. Neste caso, teríamos uma distribuição das amostras bastante semelhante àquelas obtidas para os dois casos discutidos no item 5.2.1, no qual foram utilizadas as contagens. O grupo G1 é composto pelos seguintes elementos 33, 34, 35, 39, 40, 42, 96 e 100. Comparando-se com os demais resultados, pode-se observar que todos os elementos que apareceram no G1, com exceção da amostra 39, são as mesmas amostras que apareceram no grupo menor do gráfico 5.7.

No grupo G2 encontramos as seguintes amostras: 15, 41 e 99 observando os espectros destas amostras, verifica-se que as intensidades obtidas para os elementos são bastante similares entre todas e distintas das demais amostras. O fragmento 15 é

recoberto com engobo branco e decorações vermelhas enquanto os outros dois fragmentos são recobertos apenas com engobo vermelho. E, no grupo G3, ficaram localizados os demais fragmentos.

Uma vez que as amostras que compõem os grupos G2 e G3 são as mesmas que estão contidas no grupo maior do gráfico 5.7, parece bastante lógico considerar estes dois grupos como um único, sendo o G2 um subgrupo do G3 conforme proposto anteriormente.

A amostra 86 possui características físicas semelhantes a todas as amostras do G1, ou seja, ela apresenta-se recoberta com engobo vermelho, assim como os fragmentos que estão em G1. Portanto, não foi possível identificar alguma alteração visual (na decoração) que ocasionasse este comportamento. Devido ao fato de, tanto na análise da parte frontal quanto do verso dos fragmentos ter ocorrido a mesma situação, parece que esta diferenciação se deu por diferenças observadas nas intensidades relativas dos elementos nos espectros desta amostra em relação às demais.

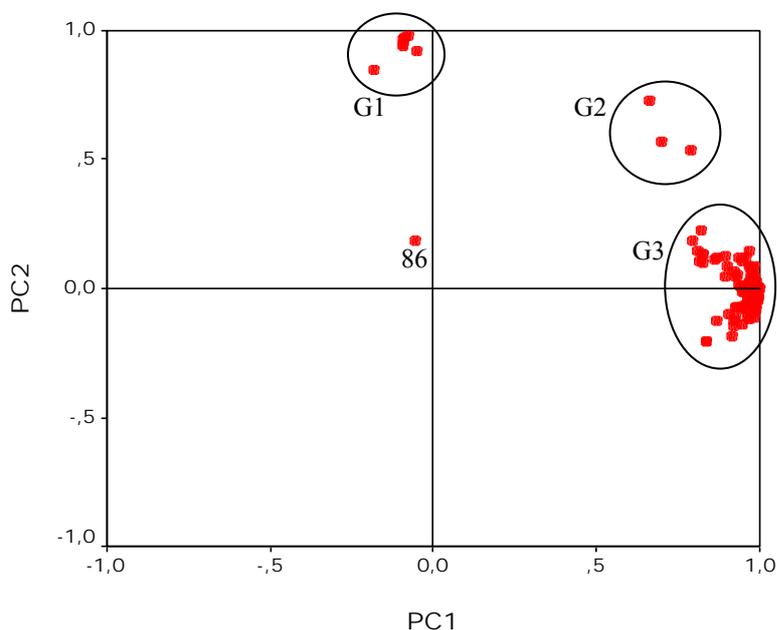


Figura 5.11. Gráfico dos *scores* obtido para a análise da parte frontal dos fragmentos utilizando as intensidades relativas para os elementos presentes na amostra.

A análise do gráfico dos *scores*, obtido para os pontos localizados na parte frontal dos fragmentos (figura 5.11), utilizando-se a intensidade relativa dos elementos, revelou

o mesmo resultado obtido para o caso anterior: a separação das amostras em três grupos e a amostra 86 como um *outlier*. O grupo G1 é composto pelos seguintes elementos: 16, 34, 35, 40, 41, 43, e 100. Comparando-se a distribuição das amostras no grupo G1 com a distribuição no grupo menor do gráfico 5.8, pode-se observar que os elementos são os mesmos, com exceção do fragmento 86 (*outlier*). As características macroscópicas destas amostras já foram discutidas anteriormente no item 5.2.1, bem como a influência da decoração da parte frontal nos resultados observados.

No grupo G2 temos as seguintes amostras: 42, 79 e 96. Observando-se as figuras destas amostras, pode-se notar que esses fragmentos são bastante semelhantes são recobertas apenas com engobo vermelho. No grupo G3 ficaram concentrados os demais fragmentos. Novamente, a mesma conclusão proposta para o caso anterior, quanto aos grupos, pode ser aplicada aqui, tendo em vista que as amostras que compõem os grupos G2 e G3 são as mesmas que estão contidas no grupo maior do gráfico 5.8.

5.2.3. A influência dos elementos químicos na distribuição das amostras

Os gráficos 5.12 e 5.13 representam a influência dos elementos químicos que compõem as amostras na variância observada. Novamente, foi desconsiderada a contribuição do ferro, que apresenta intensidades muito altas em relação aos demais elementos, podendo interferir nos resultados. Os elementos que mais influenciaram na variância observada – na separação das amostras em grupos distintos – foram aqueles que apresentaram os maiores pesos nos dois primeiros componentes principais, uma vez que são considerados como as variáveis mais importantes do ponto de vista estatístico. Como cada componente principal é uma combinação linear das variáveis ortogonais, os pesos de cada variável são os coeficientes que correspondem aos autovalores da matriz de covariância (ou correlação) e indicam a contribuição ou importância relativa desta variável no componente principal em questão.

Como pode ser observado pela própria distribuição dos elementos nos gráficos, nenhum elemento, de forma isolada, exerce influência muito marcante na variância observada. No caso da análise dos pontos localizados no verso dos fragmentos de tanga (figura 5.12), os elementos que mais influenciaram na separação das amostras em grupos distintos foram, no caso do PC₁, Cr e Rb que são responsáveis, respectivamente, por 18% e 17% da variância observada neste componente. No caso do PC₂, foram Sr e

Ca, responsáveis por, respectivamente 39% e 38% da variância observada neste componente.

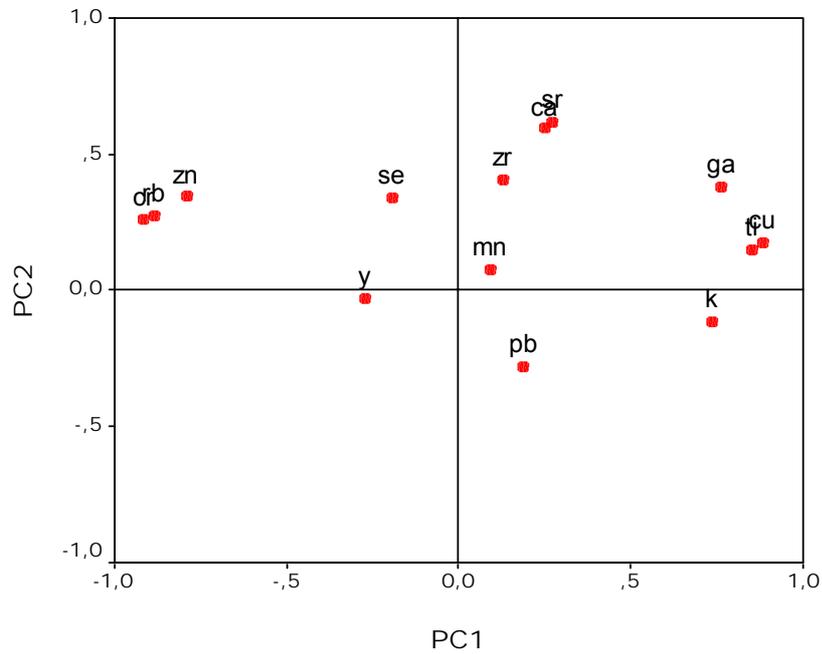


Figura 5.12. Gráfico dos *loadings* obtido para a análise do verso dos fragmentos utilizando as intensidades obtidas para os elementos presentes na amostra.

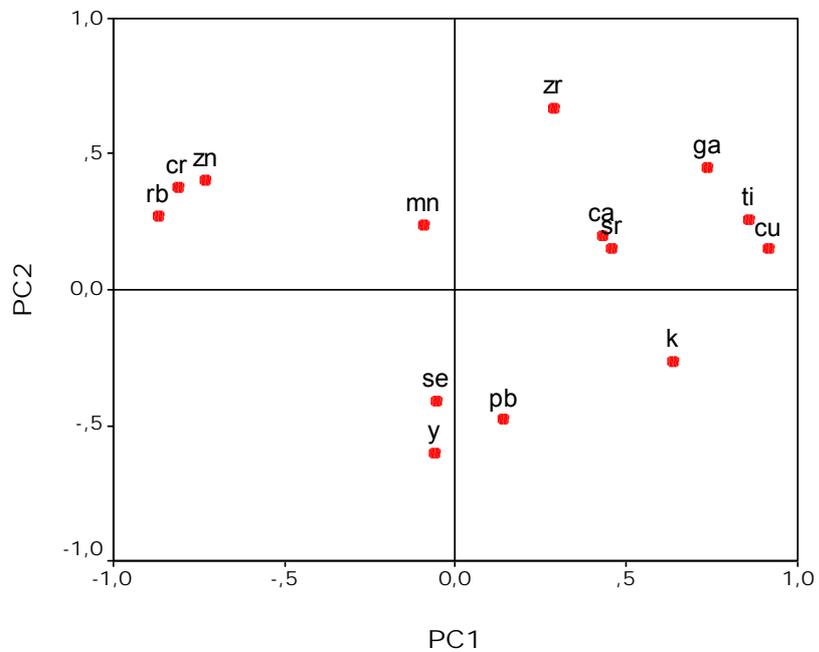


Figura 5.13. Gráfico dos *loadings* obtido para a análise da frontal dos fragmentos utilizando as intensidades obtidas para os elementos presentes na amostra.

Já no caso da análise dos pontos localizados na parte frontal dos fragmentos de tanga (figura 5.13), os elementos que mais influenciaram na separação das amostras em grupos distintos foram, no caso do PC₁, Cu e Rb (responsáveis por, respectivamente, 18% e 17% da variância observada para este componente). E, no caso do PC₂, foram Zr e Y, responsáveis por, respectivamente, 32% e 29% da variância observada.

5.2.4. Conclusões baseadas nas análises por PCA

A análise dos resultados obtidos através de PCA apresenta duas possibilidades para a separação dos fragmentos analisados em grupos. A primeira seria a utilização de uma pasta cerâmica distinta na manufatura destas tangas, ou seja, apresentando pequenas variações em sua composição, seja pela adição de materiais diferentes (ou em concentrações diferenciadas) como tempero desta pasta, ou pela utilização de argila de localidades distintas.

A segunda possibilidade seria estas tangas terem sido manufaturadas por grupos de produção distintos, ou seja, diferentes tribos, que, no entanto, estariam intimamente ligadas já que as diferenças na “receita” de preparo das peças parecem ser pouco significativas. De qualquer forma, devido à ausência de dados históricos e geográficos precisos com relação às amostras, não é possível estabelecer com exatidão qual a hipótese correta.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A técnica de XRF demonstrou ser bastante adequada para a análise de artefatos arqueológicos, possibilitando a identificação dos elementos presentes, através de uma análise direta de cada fragmento, sem a necessidade de retirada de amostras. Este fato é de fundamental importância no caso de objetos que tratam-se, muitas vezes, de peças únicas e de grande valor histórico-cultural.

Embora a argila usualmente apresente altas concentrações de Al e Si, estes elementos não puderam ser detectados nas análises, devido ao fato de apresentarem baixo número atômico, o que ocasiona um baixo rendimento de fluorescência. A detecção destes elementos depende de alguns fatores como características do detector utilizado (espessura da janela, tipo de detector, etc.) e da atmosfera na qual as análises são realizadas (ar, vácuo, etc.).

Foram detectadas variações nas intensidades dos elementos em função da decoração utilizada nas peças e da realização da análise na parte frontal ou no verso. No verso dos fragmentos observou-se um grande aumento nas intensidades de Fe e discreta diminuição nas intensidades de outros elementos (como K, Ti e Sr, por exemplo). Já na parte frontal dos fragmentos decorados com engobo branco, observou-se um aumento nas intensidades de Ca, indicando a utilização de carbonato de cálcio (CaCO_3) para a confecção desse engobo.

As altas intensidades observadas em todos os espectros para o elemento Fe podem ser explicadas pela presença de óxido de ferro (Fe_2O_3), de coloração vermelha, em grandes concentrações na argila utilizada na confecção das peças. As intensidades deste elemento apresentaram-se maiores ou menores de acordo com a amostra em questão e a respectiva face analisada.

A utilização da técnica de EDXRF combinada com PCA revelou ser uma alternativa bastante viável, que nos permite separar as amostras arqueológicas em grupos de acordo com diferenças, muitas vezes mínimas, na sua composição.

A análise dos resultados obtidos, através de PCA, apresenta duas possibilidades para a separação dos fragmentos em dois grupos distintos:

i) a utilização de uma pasta cerâmica distinta na manufatura, com pequenas variações em sua composição, seja pela adição de materiais diferentes (ou em concentrações diferenciadas) como tempero, ou, ainda, pela utilização de argila de localidades distintas;

ii) a possibilidade das tangas terem sido manufaturadas por grupos de produção distintos: diferentes tribos, que, no entanto, estariam intimamente ligadas já que as diferenças na “receita” de preparo das peças parecem ser pouco significativas.

Devido à ausência de documentação histórica e registros precisos sobre a coleta das amostras analisadas, ainda não é possível afirmar qual das duas possibilidades com respeito à diferenciação das peças, levantadas por este trabalho, é a correta.

Um futuro trabalho comparando os dados obtidos aqui com aqueles obtidos nas mesmas condições experimentais para outras peças de cerâmica Marajoara, que sejam datadas e catalogadas de forma precisa, poderá ajudar a esclarecer os locais de origem e período histórico destes fragmentos.

Como sugestões para trabalhos futuros, dando prosseguimento às análises desenvolvidas neste trabalho, podemos sugerir:

i) a aquisição de um tubo de raios X com anodo de ródio (Rh) ou paládio (Pd), como alternativa para analisar elementos que possuam energias próximas às linhas L do tungstênio (W), constituinte do anodo do tubo atualmente utilizado;

ii) complementação das análises com o emprego da técnica de Difração de Raios X (XRD), a fim de estabelecer a composição química dos fragmentos;

iii) análise de outras peças cerâmicas pertencentes a culturas indígenas diferentes, como a Tupi-Guarani, por exemplo, e comparação dos resultados obtidos para estas peças com aqueles obtidos neste trabalho para os fragmentos Marajoaras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIAENS, A., “European actions to promote and coordinate the use of analytical techniques for cultural heritage studies, Trac, Trends”, *Analytica Chimica Acta* 23 (8): 583– 586 (2004).

DERMORTIER, G., ADRIAENS, A., “COST Actions G1 and G8: EU programs on the use of radiation in art and archaeometry”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226: 3 –9 (2004).

AKEMY. I.B.T., SARKIS. J.E.S., SALVADOR. V.L.R., et al. “Análise arqueométrica de cerâmica Tupi Guarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF)” *Química Nova*, Vol. 30, N°. 4, 785-790, (2007).

ANDERSON, A. “*Interpreting pottery*” New York: Pica Press, p. 210, (1985).

ANJOS, M. J., *Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2000).

ANJOS, M.J., LOPES, R.T., MENDONÇA DE SOUZA, S. M. F. et al. “Investigation of a fossilized calotte from Lagoa Santa, Brazil, by EDXRF”, *X-Ray Spectrometry* v. 34, n. 3, pp. 189-193, (2005).

APPOLONI, C.R., SILVA, R. M., PEREZ, C.A., et al. “EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics” *Radiation Physics and Chemistry*, BV 61, PP. 711-712, (2004).

BARONE, G., GIUDICE, A.L.O., MAZZOLENI, P., et al., “Chemical Characterization and Statistical Multivariate Analysis of Ancient Pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa(Sicily)”, *Archaeometry* 47, 4: 745–762, (2005).

BAKRAJI, E.H., “Application of multivariate statistical methods to classify archaeological pottery from Tel-Alramad site, Syria, based on x-ray fluorescence analysis”, *X-Ray Spectrometry*; 35: 190–194, (2006).

BARBA, A., GAZULLA, M.F., GOMEZ, M.P., et al., “Characterisation of cobalt-containing ceramic pigments by WD-XRF and XRD”, *X-Ray Spectrometry*; 35: 383–389, (2006).

BARONE, G., CRUPI, V., GALLI, S., et al., “Spectroscopic investigation of Greek ceramic artefacts” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 651-653, pg. 449, (2003).

BUENO, M.I.M.S., CASTRO, M.T.P.O., SOUZA, A.M., et al., “X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment” *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems* 78: 96, (2005a).

BUENO, M.I.M.S., BORTELO, G.G., CARLOS, L.M., “A new application of X-ray scattering using principal component analysis – classification of vegetable oils” *Analytica Chimica Acta* 539: 283, (2005b).

CALZA, C.F., *Desenvolvimento de Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X com Aplicações em Arqueometria*. Tese de D.Sc. , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2007).

CALZA, C., ANJOS, M.J., BUENO, M.IM.S. et al. “XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, *X-Ray Spectrometry* v. 36, n. 5, pp. 348-354, (2007a).

CALZA, C., ANJOS, M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F. et al. “X-Ray Microfluorescence analysis of pigments in decorative paintings from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 263, pp. 249-252, (2007b).

CALZA, C., ANJOS, M.J., BUENO, M.IM.S. et al., “EDXRF analysis of Marajoara pubic covers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 263, pp. 245-248, (2007c).

CALZA, C., ANJOS, M.J., BRANCAGLION, A., MENDOUÇA DE SOUZA, S., et al., “Fluorescência de Raios X aplicada à Arqueometria”, *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação vol.1*, n.6, pp. 338-34, (2007d).

CALZA, C., ANJOS, M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F. et al. “X-ray Microfluorescence with Synchrotron Radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt”, *Applied Physics A* v.90, pp. 75-79, (2008).

CALZA, C., PEDREIRA, A., LOPES, R.T., “Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system”, *X-Ray Spectrometry*, In press, doi: 10.1002/xrs.1167 (2009).

CESAREO, R. HANSON, A.L., GIGANTE, G.E. et al. “Interaction of keV Photons with Matter and New Applications”, *Physics Reports* v. 213, n. 3, pp. 117-178, (1992).

CHRISTIAN, G.D., *Analytical Chemistry*. 5 ed. New York, John Wiley & Sons, (1994).

CIVICI, N., DILO, T., GJONGECAJ, S.H., et al., “IIIrd century BC silver coins from Kreshpan hoard (Albania): data from bulk elemental analysis and microstructure studies”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*: V.258, Issue 2, Pages 414-420, (2007).

CIVICI, N. “Analysis of Illyrian terracotta figurines of Aphrodite and other ceramic objects using EDXRF spectrometry” *X-Ray Spectrometry*; 36: 92–98, (2007).

CLIFFORD, E., AND MEGGERS, B.J., *Guia para Prospecção Arqueológica no Brasil*. Guias n. 2. Belém: CNPq, INPA, MPEG, (1965).

CREAGH, D.C., “The characterization of artefacts of cultural heritage significance using physical techniques”, *Radiation Physics and Chemistry*, 74; 426–442, (1965).

CUSTÓDIO, P.J., CARVALHO, M.L., NUNES, F. et al. “Direct analysis of human blood (mothers and newborns) by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 19, pp. 151–158, (2005).

DEBOER, D.K.G. “Calculation on X-Ray Fluorescence Intensities from Bulk and Multilayer Samples”, *X-Ray Spectrometry*, v. 19, pp. 145-154, (1990).

FERNANDEZ – RUIZ, R., E GARCIA – HERAS, M., “Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi quantitative approach”, *Spectrochimica Acta Part B*, 62; 1123–1129, (2007).

GUERRA, M.F. “Elemental analysis of coins and glasses”, *Applied Radiation and Isotopes* v. 46, n. 6-7, pp. 583-588, (1995).

HAHN, O., OLTROGGE, D., BEVERS, H., “Coloured Print of the 16Th Century: Non-Destructive Analyses on Coulored Engravings from Albrecht Durer And Contemporary Artists”, *Archaeometry* 46, 2; 273–282, (2004).

HEIN, A., DAY, P.M., ONTIVEROS, M.A.C. et al. “Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics”, *Applied Clay Science* v. 24, pp. 245-255, (2004).

HIDA, M., SATO, H.; SUGAWARA H., MITSUI, T., “Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods”, *Forensic Science International*, Volume 115, Number 1, 1; 2001, pp. 129-134, (2004).

HRADIL, D., GRYGAR, T., HRADILOVA, J., et al. “Clay and iron oxide pigments in the history of painting”, *Applied Clay Science* v. 22, pp. 223-236, (2003).

HUBBEL, J.H., TREHAN, P.N., NIRMAL, S. et al. “A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L and Higher atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields”, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* v. 23, n. 2, pp. 339-364, (1994).

IDA, H., KAWAI, J., “Portable x-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric x-ray generator” *X Ray Spectrometry*, BV 34, pp. 225-229, (2005).

IDA, H., KAWAI, J., “Identification of Glass and Ceramics by X-ray Fluorescence Analysis with a Pyroelectric X-ray Generator”. *Analytical Sciences*, BV 20, pp1211, (2004).

JOKUBONIS, C., WOBRAUSCHEK, P., ZAMINI, S. et al. “Results of quantitative analysis of Celtic glass artifacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 58, pp. 627-633, (2003).

KEUNE, K., *Binding Medium, Pigments and Metal Soaps Characterized and Localized in Paint Cross Sections*, Dissertation, Molart report, Archetype, London, (2005).

KLEIN, M., JESSE, F., KASPER, H.U., et al., “Chemical characterization of ancient pottery from Sudan By X – ray fluorescence spectrometry (XRF), Electron microprobe Analyses (EMPA) and inductively coupled plasma (EMPA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP – MS)”, *Archaeometry* 46 , 3; 339–356, (2004).

KLOCKENKAMPER R., *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. Institut fur Spectrochemie und Angewandte Spektroskopie*. V. 140. Dourtmund, Germany, (1996).

LACHANCE, G. R., CLAISSE, F., *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*, 1 ed. , New York, John Willey & Sons, (1996).

LATINI, R.M., BELLIDO JUNIOR, A.V., VASCONCELLOS, M.B.A., et al. “Classificação de cerâmicas arqueológicas da bacia amazônica”. *Química Nova*, vol. 24, n. 6, pp. 724-729, (2001).

MARENGO, E., ACETO, M., et al., 2005, “Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP–MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools” *Analytica Chimica Acta* 537; 359, (2005).

MATOS, G.D., PEREIRA FILHO, E.R., POPPI, R.J., et al. “Análise exploratória em Química Analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens”. *Revista Analytica* n.6, pp. 38-50, (2003).

MOITA NETO, J.M., MOITA, G.C. “Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados”. *Química Nova* vol. 21, n. 4, pp. 467-469, (1998).

MORGENSTEIN, M, “Using portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis for on-site study of ceramic sherds at El Hibe, Egypt”. *Journal of Archaeological Science*, 1613-1623, (2005).

PADILLA, R., P. Van ESPEN, P.V., TORRES, P.PG., “The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study”, *Analytica Chimica Acta* 558; 283–289, (2006).

PALMATARY, H. C. *The pottery of Marajo Island, Brazil. Transactions of the American Philosophical Society*, Philadelphia, v. 39, n. 3, (1950).

PAPACHRISTODOULOU, C., OIKONOMOU, A., IOANNIDES, A., et al. “A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis”, *Analytica Chimica Acta* 573–574; 347–353, (2006).

PAPADPOULOU, D., SAKALI, A., MEROUSISC, N., et al. “Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580; 743–746, (2007).

PAPPALARDO, L., KARYDAS, A.G., KOTZAMANI, N., et al., “Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: BV.239*, PP114-121, (2005).

PECCHIONI, E., CANTISANI, E., PALLECCHI, P., et al., “ Characterization of the Amphorae, Stone Ballast and Stowage Materials of Ship from the Archeological Site of

Pisa – San Rossore, Italy: Inferences on their Provenance and Possible Trading Routes.” *Archaeometry* 49, 1; 1–22, (2007).

ROLDÁN, C., COLL, J., FERRERO, J. “EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times”, *Journal of Cultural Heritage* v. 7, pp. 134-138, (2006).

ROMANO, F.P., PAPPALARDO, G., PAPPALARDO, L. et al. “Quantitative non-destructive determination of trace elements in archaeological pottery using a portable beam stability-controlled XRF spectrometer”, *X-Ray Spectrometry* v. 35, pp. 1-7, (2006).

SCHAAN, D.P., *Iconografia Marajoara: Uma abordagem estrutural*, M.Sc, PUC, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil (1996).

SCHAAN, D.P., “A arte da cerâmica marajoara encontros entre o passado e o presente”, *Goiânia*, v. 5, n.1, p. 99-117, jan./jun. (2007).

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4 ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, (1992).

TRAVESI, A. *Análisis por Activación Neutrónica: Teoría, práctica y aplicaciones*, Junta de Energía Nuclear; Madrid, p.447, (1975).

TSOLAKIDOU, A., BUXEDA, J., KILIKOGLU, V., “Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry” *Analytica Chimica Acta*, Vol. 474, pg. 177, (2002a).

TSOLAKIDOU, A., KILIKOGLU, V., “Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence” *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, v.374; 566, (2002b).

VITTIGLIO, G., JANSSENS, K., VEKEMANS, B., et al., "A compact small-beam XRF-instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value", *Spectrochimica Acta B*, 54; 1697-1710, (1999).

UDA, M., "In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Bv.226, pp 75-82, (2004).

UDA, M., NAKAMURA, M., YOSHIMURA, S., et al. "Amarna blue" painted on ancient Egyptian pottery", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189; 382–386, (2002).

WEN, R., WANG, C.S., MAO, Z.W., et al., "The Chemical Composition Of Blue Pigment On Chinese Blue – And – White Porcelan Of Yuan And Ming Dynasties", *Archaeometry* 49 ; 1; 101–115, (2007).