



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JORGE LISME TICONA

**CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE MATERIAL  
CERÂMICO E DE TECIDOS DE CULTURAS ANTIGAS DA  
BOLÍVIA POR PXRF E ESPECTROSCOPIA RAMAN  
PORTÁTIL**

---

Londrina  
2017

JORGE LISME TICONA

**CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE MATERIAL  
CERÂMICO E DE TECIDOS DE CULTURAS ANTIGAS DA  
BOLÍVIA POR EDXRF E ESPECTROSCOPIA RAMAN  
PORTÁTIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Londrina  
2017

JORGE LISME TICONA

**CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE MATERIAL  
CERÂMICO E DE TECIDOS DE CULTURAS ANTIGAS DA  
BOLÍVIA POR EDXRF E ESPECTROSCOPIA RAMAN  
PORTÁTIL**

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Fabio Luiz Melquiades  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Renato Akio Ikeoka  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 21 de Fevereiro de 2017.

*Aos meus pais, Aurélia e Romualdo e minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Carlos Roberto Appoloni, pela orientação deste trabalho e por viabilizar os meios e recursos para a realização do mesmo.

Ao Doutor Fabio Lopes, por ter realizado os primeiros contatos que me permitiram ingressar no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL, além da realização de medidas *in situ* de PXRF de cerâmicas de Tiwanaku em La Paz – Bolívia, participação nas bancas de qualificação e defesa.

Ao Professor Dr. Paulo Sergio Parreira, pela colaboração nos ajustes dos espectros de XRF, discussão de dados de fluorescência de raios X de cerâmicas de Tiwanaku e participação na banca de defesa.

Ao Professor Dr. Fabio Luiz Melquiades, pela colaboração e participação nas discussões das análises de espectros e dados de XRF, participação nas bancas de qualificação e defesa.

Ao Professor Doutor Renato Akio Ikeoka pela participação na banca de defesa e demais contribuições para a realização deste trabalho.

À Professora Dra. Marcia de Almeida Rizzuto do Instituto de Física da Universidade de São Paulo pela colaboração de medidas *in situ* de espectros Raman no Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) da Universidade de São Paulo, Brasil.

À Professora Dra. Ana Carolina Delgado Vieira por ter permitido fazer medidas Raman e PXRF nos tecidos pertencentes ao Museu de Arqueologia e Etnologia - MAE/USP, Brasil e informações fornecidas sobre este material.

À CAPES e CNPq pela bolsa de estudos que permitiu a realização deste trabalho e o suporte financeiro para realizar medidas *in situ* nos museus de São Paulo, Brasil e La Paz, Bolívia.

*"Great discoveries are made  
accidentally less often than the populace  
likes to think."*

**(Wilhelm Conrad Röntgen)**

Lisme Ticona, Jorge. **CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE MATERIAL CERÂMICO E DE TECIDOS DE CULTURAS ANTIGAS DA BOLÍVIA POR EDXRF E ESPECTROSCOPIA RAMAN PORTÁTIL**. 168 pp. Tese Doutorado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

## RESUMO

Neste trabalho foram analisados vasos e fragmentos cerâmicos pertencentes aos sítios arqueológicos de Tiwanaku, Achocalla, Ilha do Sol e Pariti localizados na Bolívia. As amostras de cerâmica foram medidas pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (PXRF). Foram identificados os elementos químicos que estão presentes nas faces convexa, côncava e na pasta cerâmica nas amostras. Os resultados das análises utilizando a estatística multivariada (PCA e HCA) mostraram a formação de três grupos principais compostos pelas amostras subaquáticas da Ilha do Sol, Tiwanaku e Achocalla, indicando que essas amostras foram manufaturadas com argila de três fontes diferentes. Um fragmento de Pariti e três fragmentos de Achocalla foram medidos pela técnica de micro fluorescência de raios X. As análises das imagens bidimensionais nas suas faces convexas desses fragmentos mostraram que as regiões de cores marrom, preta e branca têm altas concentrações dos elementos ferro, manganês e cálcio, respectivamente. Utilizando o espectrômetro Raman com duplo comprimento de onda foram analisadas amostras de tecidos pré-colombianos pertencentes à coleção do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) no Brasil. Os espectros Raman medidos *in situ* mostraram bandas largas com baixa relação sinal-ruído, indicando que, neste caso, o espectrômetro não foi adequado para obter informação molecular dos corantes aplicados nas fibras. As dificuldades para obter uma resposta espectral com alta relação sinal-ruído possivelmente foram causadas devido à mistura de corantes aplicados nas fibras como mostrado nas imagens microscópicas e à presença de produtos de degradação nos tecidos, os quais interferem fortemente o sinal Raman.

**Palavras-chave:** PXRF, Espectroscopia Raman Portátil. Micro-XRF, Cerâmicas de Tiwanaku, Tecidos Pré-colombianos.

Lisme Ticona, Jorge. **NON DESTRUCTIVE CHARACTERIZATION OF CERAMIC MATERIALS AND CLOTHS FROM OLD BOLIVIANS CULTURES BY EDXRF AND PORTABLE RAMAN SPECTROSCOPY**. 168 pp. Thesis (Ph.D. degree on Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2017.

### ABSTRACT

In this work ceramic vessels and fragments that belong to the archaeological sites from Tiwanaku, Achocalla, Sun Island and Pariti, located in Bolivia were analyzed. The ceramic samples were measured by Energy Dispersive X-ray Fluorescence technique (PXRF) to identify the chemical elements present in the convex and concave faces and in the ceramic paste. The analyzes' results achieved by multivariate statistics (PCA and HCA) showed the formation of three main groups composed of the underwater samples from Island of Sun, Tiwanaku and Achocalla, indicating that these samples were made with clay from three different sources. A fragment of Pariti and three fragments of Achocalla were measured by the micro-Fluorescence X-ray technique. The analysis of the two-dimensional images from the convex faces of these fragments showed that the brown, black and white color regions have high concentrations of iron, manganese and calcium elements, respectively. Using a dual wavelength Raman spectrometer, Pre-Columbian fabric samples belonging to the collection of the Museum of Archeology and Ethnology (MAE) in Brazil were also analyzed. The Raman spectra obtained by *in situ* measurements showed wide bands with low signal-to-noise ratio, indicating that, in this case, the spectrometer was not adequate to obtain molecular information of the dyes applied to the fibers. The difficulties in obtaining a spectral response with a high signal-to-noise ratio were possibly caused by the dyes mixture applied to the fibers, as shown in the microscopic images, and the presence of degradation products in the fabrics, which strongly interfere with the Raman signal.

**Keywords:** PXRF, Portable Raman Spectroscopy. Micro-XRF, Tiwanaku Ceramics, Pre-Columbian Textiles.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico. Fonte Ikeoka, 2014.....	45
Figura 3.2 - Esquema representativo do Efeito Auger. Fonte Ikeoka, 2014 .....	46
Figura 3.3 - Diagrama esquemático do espalhamento Compton .....	47
Figura 3.4 - Diagrama representando o espalhamento Rayleigh. ....	49
Figura 3.5 - Diagrama representando o fenômeno de produção de pares. Fonte capítulo 11_if_ufrj. ....	50
Figura 3.6 - Regiões de predominância do efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares em função da energia do fóton e do número atômico do material. Fonte: Yoshimura, 2009 e BURCHAM, 1974. ....	51
Figura 4.1 - Região dos raios X no espectro de ondas eletromagnéticas na qual se observa que os raios X tem frequência de onda aproximadamente entre 10 <sup>16</sup> Hz e 10 <sup>20</sup> Hz e comprimento de onda da ordem de Å. ....	54
Figura 4.2 - Esquema de um tubo de produção de raios X. ....	55
Figura 4.3 - Esquema de freamento responsável pela produção do espectro continua de raios X. ....	56
Figura 4.4 - Espectro contínuo de raios X emitido de um alvo de tungstênio para quatro diferentes valores de tensão elétrica (KV). (Eisberg R.M., 1961). ....	56
Figura 4.5 - Espectro de raios X produzido por um tubo de tungstênio.....	57
Figura 4.6 - Sistema de fluorescência de raios X: excitação da amostra, emissão dos raios X característicos e detecção dos raios X característicos (Parreira, 2008). ....	59
Figura 4.7 - Diagrama de emissão de raios X característicos (Ikeoka, 2015). ....	62
Figura 4.8 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro ( NASCIMENTO FILHO, 1999). ....	62
Figura 4.9 - Representação esquemática do efeito Auger ( Ikeoka 2015). ....	63
Figura 4.10 - Representação esquemática da geometria de excitação com feixe de raios X. ....	64
Figura 4.11 - Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M em função do número atômico dos elementos. (NASCIMENTO FILHO, 1999). ....	68
Figura 4.12 - Esquema ilustrando o funcionamento do detector de SDD (Ottoni, 2015). ....	69

Figura 5.1 - Localização do império de Tiwanaku. O lado esquerdo mostra a expansão de Tiwanaku no período pré-hispânico e o lado direito mostra a localização atual dos sítios arqueológicos de Tiwanaku (capital) e Achocalla (colônia de Tiwanaku). .....	72
Figura 5.2 - Equipamento portátil adquirindo medidas in situ de espectros de XRF de quatro fragmentos cerâmicos pertencentes ao Museu de Tiwanaku. ....	75
Figura 5.3 - Lado esquerdo: Equipamento portátil fazendo medidas de espectros de XRF de um dos vasos do sitio arqueológico de Achocalla. Lado direito: Quatorze fragmentos do sitio arqueológico de Achocalla fornecidos pelo Laboratório de Lítica – Universidad Mayor .....	76
Figura 5.4 - Duas amostras de cerâmica do sitio arqueológico de Pariti. A primeira amostra foi analisada por PXRF e microXRF .....	77
Figura 5.5 - Mini tubo de raios X modelo MAGNUM utilizado nas medidas. Fonte: Moxtec Inc. (2016).....	79
Figura 5.6 - Modelo FTC 200 de alta tensão utilizada tanto nas medidas in situ quanto nas medidas nos laboratórios. Fonte Moxtec Inc. 2016. ....	79
Figura 5.7 - Detector Si-Drift e pré-amplificador modelo X-123SDD. Fonte Moxtec Inc. 2016 .....	80
Figura 5.8 - Esquema da geometria de medida. Fonte: Lopes, 2014). ....	81
Figura 5.9 - Detector e Mini tubo de raios X utilizados nas medidas in situ e nos laboratórios Fonte: do autor .....	82
Figura 5.10 - Uma amostra do sitio arqueológico de Pariti e três fragmentos pertencentes ao sitio arqueológico de Achocalla. ....	84
Figura 5.11 - Vista esquemática do espectrômetro de imagem FF-MXRF utilizado para o mapeamento da densidade superficial elementar em amostras da Figura 5.10 ....	85
Figura 5.12 - Superposição de espectros de PXRF de cinco amostras de Tiwanaku medidos na face convexa (lado esquerdo). Zoom da figura 5.12 (lado direito). ....	89
Figura 5.13 - Superposição de espectros de PXRF de sete vasos de Achocalla medidos na face convexa (lado esquerdo). Zoom da figura 5.13 (lado direito). ....	89
Figura 5.14 - Superposição de espectros de PXRF de três fragmentos; frag1a, frag4a e frag8a de Achocalla medidas na face convexa (lado esquerdo). Zoom da figura 5.14 (lado direito). ....	89
Figura 5.15 - Superposição de espectros de PXRF de três fragmentos; frag1p, frag4p e frag8p de Achocalla medidas na pasta cerâmica (lado esquerdo). Zoom da figura 5.15 (lado direito). ....	90

Figura 5.16 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para 36 amostras arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku. O gráfico representa a relação das medidas feitas nas áreas de interesse e nas faces das amostras arqueológicas.....	92
Figura 5.17 - Zoom do terceiro quadrante da Figura 5.16 mostrando as amostras “pasA” e “matA” as quais se agrupam com as medidas na pasta cerâmica dos fragmentos de Achocalla adquiridas no LFNA. ....	93
Figura 5.18 - Gráfico Hotelling T2 vs. Qi Residuals para as trinta e seis amostras de cerâmicas arqueológicas dos sítios Achocalla e Tiwanaku.....	94
Figura 5.19 - Gráfico de Scores de PC1 vs PC2 das trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku por PXRF .....	95
Figura 5.20 - Gráfico de Loading de PC1 vs PC2 das variáveis das trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku analisados por PXRF. ....	96
Figura 5.21 - Gráfico de Biplot de PC1 vs PC2 das trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku analisados por PXRF .....	97
Figura 5.22 - Dendograma com as trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku analisados por PXRF.....	97
Figura 5.23 - Espectro da amostra Pariti, medida no pigmento marrom -aparentemente verniz- (com filtro de Mn).....	98
Figura 5.24 - Espectro da amostra Pariti, medida no pigmento preto (com filtro de Mn). ....	99
Figura 5.25 - Espectro da amostra F1 de Achocalla, medido na área branca (com filtro de Mn). ....	99
Figura 5.26 - Espectro da amostra F1 de Achocalla, medido na área marrom claro (sem filtro). ....	100
Figura 5.27 - Espectro da amostra F8 de Achocalla, medido na área “branca” (com filtro de Mn). ....	100
Figura 5.28 - Espectro da amostra F8 de Achocalla, medido na área “marrom” (com filtro de Mn). ....	101
Figura 5.29 - Distribuição bidimensional de Mn-Ka e Fe-Ka na face convexa do fragmento Pariti. ....	101
Figura 5.30 - Distribuição bidimensional de Mn-Ka e Ca-Ka e Fe-Ka na face convexa do fragmento um (F1) de Achocalla. ....	102

Figura 5.31 - Distribuição bidimensional de Fe-Ka e K-Ka na face convexa do fragmento quatro (F4) de Achocalla. ....	102
Figura 5.32 - Distribuição bidimensional de Mn-Ka, Fe-Ka e Ca-Ka na face convexa do fragmento quatro (F8) de Achocalla. ....	103
Figura 5.33 - Três espectros sobrepostos do fragmento Pariti medidos com PXRF. Área 1 (região preta), áreas 2 e 3 (região marrom). ....	104
Figura 6.1 - Lago Titikaca, onde se visualiza a Ilha do Sol e o “Arrecife de Khoa” no lado boliviano. ....	110
Figura 6.2 - Amostras de cerâmicas subaquáticas do sitio “Arrecife de Khoa” fornecidas pelo “Projeto Huiñaimarca” Arqueologia Subaquática. As amostras foram selecionadas a partir de dez estratigrafias diferentes. ....	112
Figura 6.3 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para dezessete amostras subaquáticas. O gráfico representa a relação das variáveis medidas nas faces convexa, côncava e na pasta. ....	115
Figura 6.4 - Gráfico de Loadings de PC1 vs PC2 para onze variáveis: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr. ....	116
Figura 6.5 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC3 para dezessete amostras subaquáticas. ....	117
Figura 6.6 - Gráfico de Loadings de PC1 vs PC3 para onze variáveis: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr. ....	117
Figura 6.7 - Gráfico de Scores e Loadings das duas primeiras PCs (PC1 vs PC2) para o conjunto de dados subaquáticos por PXRF. ....	118
Figura 6.8 - Gráfico de Scores e Loadings de PC1 vs PC3 para o conjunto de dados subaquáticos por PXRF. ....	119
Figura 6.9 - Dendograma obtido da análise de agrupamento hierárquico para as dezessete amostras subaquáticas analisadas por PXRF. ....	120
Figura 6.10 - Localização atual dos sítios arqueológicos de Tiwanaku, Achocalla e Ilha do sol no Lago Titikaca. ....	122
Figura 6.11 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para 51 amostras medidas nas faces convexas. ....	123
Figura 6.12 - - Gráfico dos Loadings de PC1 vs. Loadings de PC2 para 51 amostras medidas nas faces convexas das amostras de Achocalla, Tiwanaku e subaquáticas da Ilha do Sol. ....	124

Figura 6.13 - Dendograma com cinquenta e uma amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla, Tiwanaku e Ilha do Sol analisados por PXRF.....	125
Figura 6.14 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para trinta e três amostras medidas na pasta cerâmica.....	126
Figura 6.15 - Gráfico dos Loadings de PC1 vs. Loadings de PC2 para trinta e três amostras de fragmentos de Achocalla e subaquáticas da Ilha do Sol. ....	127
Figura 6.16 - Dendograma das medidas na pasta cerâmica para trinta e três fragmentos de Achocalla e Ilha do Sol analisados por PXRF. ....	128
Figura 7.1 - Culturas Pré-colombianas no “Los Andes Centrales” na América do Sul .....	132
Figura 7.2 - Lado esquerdo, tecido da cultura Moche. Bolsa decorada com figura de personagens estilizados, geometrizados e figura de aves. Lado direito, tecido da cultura Nazca. Fragmento de mural, composto por oito módulos retangulares decorados com felinos e estrelas com oito pontos.....	133
Figura 7.3 - Lado esquerdo, tecido da cultura Wari. Pano com figuras de personagens estilizados e cabeças de cobras. Lado esquerdo, tecido da cultura Tiwanaku. Boné de Quatro Pontas. ....	134
Figura 7.4 - Amostras dos tecidos arqueológicos Pré-colombianos da coleção do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE), analisadas por espectroscopia Raman. ....	137
Figura 7.5 - Fibras arqueológicas da cultura Puki pertencentes ao Museu Nacional de Etnografia e FolKlore (MUSEF) da Bolívia, analisadas por espectroscopia Raman. ....	137
Figura 7.6 - Fibras naturais de vicuñas; de esquerda a direita, vicuña boliviana (vicbol), vicuña chilena (vicchil) e vicuña peruana (vicper). ....	138
Figura 7.7 - Equipamento Raman utilizado nas medidas dos espectros Raman de; tecidos arqueológicos da coleção do MAE-USP, fibras da cultura Puky da Bolívia e fibras naturais de vicuña. ....	140
Figura 7.8 - Espectros de calibração do espectrômetro Raman dual utilizado nas medidas in situ. Linha de cor preta para o laser 532nm e linha de cor vermelha para o laser 785nm.....	141
Figura 7.9 - Sobreposição de espectros Raman medido de materiais sintéticos luva (cor vermelha) e plástico (cor azul) com laser 785nm.....	142

Figura 7.10 - Espectros Raman do tecido moderno jeans3 adquirido com laser de comprimento de onda 532nm.....	143
Figura 7.11 - Espectros Raman do tecido moderno jeans2 adquirido com laser de comprimento de onda 785nm.....	144
Figura 7.12 - Comparação de espectros Raman de jeans2 adquiridos com os espectrômetros Raman do LFNA e da USP.....	145
Figura 7.13 - Lado esquerdo, sobreposição de espectros Raman medidos na área verde com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.....	146
Figura 7.14 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área branca com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.....	147
Figura 7.15 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área preto na frente (pretofr) com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm. ....	147
Figura 7.16 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área verde na frente ( verdefr) com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm. ....	148
Figura 7.17 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área cinza escuro (cinzaesc) com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm. ....	148
Figura 7.18 - Foto da amostra “69_8-22” (lado direito). Espectro Raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo). ....	150
Figura 7.19 - Espectro Raman da área amarela “P4” (lado esquerdo) e espectro Raman da área vermelha “P2” (lado direito). ....	150
Figura 7.20 - Espectro Raman da área verde “P3” (lado esquerdo) e superposição de espectros Raman das três cores (lado direito). ....	151
Figura 7.21 - Foto da amostra “69_18-24” (lado direito). Espectro raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo). ....	151
Figura 7.22 - Superposição de espectros Raman das quatro cores; pontos “P2”, “P3”, “P4” e “P5” da amostra 69_18_24. ....	152
Figura 7.23 - Foto da amostra “93_1-20” (lado direito). Espectro Raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo). ....	152

Figura 7.24 - Superposição de espectros Raman de duas cores; pontos “P2” e “P3” da amostra 93_1_20 .....	153
Figura 7.25 - Foto da amostra “RGA6090” (lado direito). Espectro Raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo).....	153
Figura 7.26 - Superposição de espectros Raman de duas cores; pontos “P2” e “P3” da amostra RGA609.....	154
Figura 7.27 - Superposição de espectros Raman de fibras de algodão.....	155
Figura 7.28 - Espectros Raman da amostra “R2221” para duas potencias diferentes. ....	156
Figura 7.29 - Espectros Raman da amostra “R2223”. Lado esquerdo espectro Raman com linha de base com bandas em 490 [cm-1], 1163 [cm-1] e 1344 [cm-1]. Lado direito espectro Raman sem linha de base. ....	156
Figura 7.30 - Espectros Raman sem linha de base de fibras naturais de Vicuña chilena medidos com laser 785nm. ....	157
Figura 7.31 - Zoom das bandas Raman de fibras naturais de Vicuña chilena medidos com laser 785nm.....	158
Figura 7.32 - Fotografia da amostra de tecido “SNo1” acima e abaixo duas imagens microscópicas das fibras de cor amarelo (lado esquerdo) e marrom (lado direito), fornecidos pelo MAE-USP.....	159
Figura 7.33 - Fotografia da amostra de tecido “RGA6110” acima e abaixo quatro imagens microscópicas das fibras de cores amarelo, vermelho, verde escuro e verde claro, fornecidos pelo MAE-USP. ....	160
Figura 7.34 - Fotografia da amostra de tecido “RGA 6040” em forma de “Topo” acima e abaixo duas imagens microscópicas das fibras, fornecidos pelo MAE-USP.....	161
Figura 7.35 - Fotografia da amostra de tecido “SNo1” acima e abaixo dois espectros sobrepostos de PXRF medidos nas áreas amarela e marrom. ....	162
Figura 7.36 - Fotografia da amostra de tecido “RGA6110” acima e abaixo cinco espectros sobrepostos de PXRF medidos nas áreas amarela, preto, vermelho, verde escuro e verde claro.....	163
Figura 7.37 - Fotografia da amostra de tecido “RGA 6040” em forma de “Topo” acima e abaixo dois espectros sobrepostos de PXRF medidos em dois pontos diferentes. ....	164

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Principais interações dos raios X.....	43
Tabela 5.1 - Especificações técnicas do tubo de raios X modelo MAGNUM .....	78
Tabela 5.2 - Especificações técnicas do detector de Raios X modelo X-123SDD ....	80
Tabela 5.3 - Especificações técnicas do set up Micro-XRF .....	84
Tabela 5.4 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos in situ nas amostras de Achocalla e Tiwanaku.....	86
Tabela 5.5 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos no LFNA na face convexa nos fragmentos de Achocalla .....	87
Tabela 5.6 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos no LFNA na face côncava nos fragmentos de Achocalla.....	87
Tabela 5.7 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos no LFNA na pasta cerâmica nos fragmentos de Achocalla.....	88
Tabela 5.8 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das oito PCs. ....	91
Tabela 6.1 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das seis PCs.....	115
Tabela 6.2 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das oito PCs .....	123
Tabela 6.3 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das seis PCs.....	126
Tabela 7.1 - Especificações técnicas do espectrômetro EZRAMAN-I DUAL WAVELENGTH ANALYZER .....	140
Tabela 7.2 - Dados referentes a amostra jeans3 na Figura 7.10 .....	143
Tabela 7.3 - Dados referentes a amostra jeans2 na figura 7.11.....	144
Tabela 7.4 - Dados referentes a quatro amostras de tecidos arqueológicos do MAE. ....	149



## SUMÁRIO

1	Capítulo 1 .....	18
1.1	Introdução .....	18
1.2	Objetivos .....	20
1.3	Referência Bibliográficas do Capítulo 1 .....	21
2	Capítulo 2 .....	25
2.1	Revisão da Literatura .....	25
2.2	Referências Bibliográficas do Capítulo 2 .....	39
3	Capítulo 3 .....	43
3.1	Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria .....	43
3.2	Efeito Fotoelétrico.....	44
3.3	Espalhamento Compton .....	46
3.4	Espalhamento Rayleigh.....	48
3.5	Produção de Pares.....	50
3.6	Referências Bibliográficas do Capítulo 3 .....	52
4	Capítulo 4 .....	53
4.1	Raios X.....	53
4.2	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia .....	58
4.2.1	Excitação de elementos químicos e emissão de raios X característicos..	59
4.2.2	Intensidade dos Raios X Característicos .....	63
4.2.3	Rendimento de Fluorescência .....	66
4.2.4	Detecção de Raios X Característicos .....	68
4.3	Referências Bibliográficas do Capítulo 4 .....	70
5	Caracterização Não Destrutiva e Classificação de Cerâmicas Arqueológicas de Tiwanaku e Achocalla por PXR .....	72
5.1	Introdução .....	72
5.2	Materiais e Métodos .....	74
5.2.1	Amostras do Museu de Tiwanaku .....	75
5.2.2	Amostras do sitio arqueológico de Achocalla .....	75
5.2.3	Amostras do sitio arqueológico de Pariti .....	77
5.2.4	Experimental .....	78

5.2.5	Metodologia das medidas com o Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X.....	82
5.2.6	Medidas com o Sistema de Micro Fluorescência de Raios X de amostras dos sítios arqueológicos de Pariti e Achocalla. ....	83
5.3	Resultados e Discussões .....	86
5.3.1	Análise multivariada e classificação .....	91
5.3.2	Análise de espectros e imagens de Micro Fluorescência de Raios X. ....	98
5.4	Conclusões.....	105
5.5	Referências Bibliográficas do Capítulo 5.....	106
6	Caracterização Não Destrutiva e Classificação de Cerâmicas Subaquáticas do Lago Titikaka por PXRF .....	109
6.1	Introdução .....	109
6.2	Materiais e Métodos .....	112
6.3	Resultados e Discussões .....	114
6.4	Análises Conjuntas de Amostras de Cerâmicas Arqueológicas dos Sítios Tiwanaku, Achocalha e Ilha do Sol.....	121
6.5	Conclusões.....	128
6.6	Referências Bibliográficas do Capítulo 6.....	130
7	Capítulo 7 – Caracterização In Situ de Tecidos Pré-Colombianos por Espectroscopia Raman Portátil com Duplo Comprimento de Onda .....	132
7.1	Introdução .....	132
7.2	Materiais e Métodos .....	136
7.2.1	Amostras .....	136
7.2.2	Equipamento Raman.....	139
7.3	Resultados e Discussões .....	142
7.3.1	Análises de espectros Raman de tecidos modernos.....	142
7.3.2	Análises de espectros Raman de tecidos Pré-colombianos do MAE ....	145
7.3.3	Análises de espectros Raman fibras arqueológicas da cultura Puki. ....	155
7.3.4	Análises de espectros Raman de fibras naturais de vicuña. ....	157
7.3.5	Análises de espectros de PXRF de tecidos Pré-Colombianos do MAE .	158
7.4	Conclusões.....	165
7.5	Referências Bibliográficas do Capítulo 7.....	166

# 1 CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o estudo de materiais cerâmicos e objetos do patrimônio cultural tornou-se um dos principais campos de investigação multidisciplinar devido à necessidade de entender, explicar e esclarecer o nível de desenvolvimento social e tecnológico atingidos pelas culturas pré-hispânicas em América Latina. Ao mesmo tempo, esses estudos vêm contribuindo com critérios adequados para procedimentos de restauração e conservação do patrimônio cultural e histórico em diferentes países (Rizzutto, 2012) (Calza et al. 2009).

Em particular, as cerâmicas e os tecidos pré-hispânicos (Paz, 2005) (Ghezzi, 2011) (Amy, et al., 2000) encontrados em sítios arqueológicos e armazenados nos museus são testemunhos materiais do passado e fontes de informação documental e tecnológica (Felicissimo, et al., 2006). Assim, os estudos desses materiais é um dos exemplos mais evidentes da interação entre analistas científicos, historiadores de arte e arqueólogos, que ao aplicar conhecimentos e técnicas modernas procuram o mesmo fim: obter o máximo de informação científica possível a partir da herança cultural deixada pelos povos da América pré-hispânica.

Além disso, o estudo e análise de artefatos e/ou fragmentos cerâmicos (Espinoza, et al., 2003) (Milheira, et al., 2009) e tecidos de origem pré-hispânicos, na atualidade, é de grande interesse devido à implementação de projetos de resgate, revalorização e fortalecimento de valores culturais e identidades próprias de cada país.

Na América do Sul, houve várias culturas pré-hispânicas que atingiram níveis de desenvolvimento social e tecnológico superiores ou similares às outras culturas antigas no mundo e que posteriormente foram truncadas pela colonização espanhola. Entre as culturas mais antigas e importantes da região andina, pode-se citar: Chiripa (1500 A.C. – 400 A.C), Wari, Puky e Tiwanaku (400 A.C - 1200D.C), Senhorios Aymaras (1100 – 1476 D.C.) e Inca (1476 – 1540 D.C.).

De acordo com a literatura, o império de Tiwanaku foi estabelecido na bacia do Lago Titicaca e, durante o período de seu desenvolvimento, foi expandido até as margens do Oceano Pacífico. Atualmente, os restos arqueológicos dessa cultura são encontrados em museus de La Paz (Bolívia) e em vários sítios arqueológicos como,

por exemplo, Tiwanaku (capital), Achocalla, Ilhas do: Sol, Lua, Quiwaya e Pariti (este último descoberto em 2004), entre outros.

As cerâmicas correspondem à maior quantidade de material arqueológico de Tiwanaku já encontradas e entre elas encontram-se artefatos de cerâmica intactos e milhares de fragmentos correspondentes a períodos diferentes dessa cultura. Entre os grupos de cerâmicas de Tiwanaku pode-se mencionar as cerâmicas decoradas com pigmentos e as cerâmicas sem pigmentos (rústicas) (Villanueva, et al., 2012).

Outra fonte de informação documental das culturas pré-hispânicas são as peças de tecidos armazenadas e conservadas em alguns museus da América do Sul. (Jiménez, 2000) (Choque, 2009) (Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo – Brasil) (Museu Nacional de Etnografia e Folklore - Bolívia). Os cronistas mencionam que a origem dos tecidos andinos encontram-se nos cabos, cordas, cestos e esteiras elaborados com fibras vegetais. Os primeiros tecidos andinos apareceram em forma de rede e foram feitos manualmente, mas com a descoberta do tear (aprox. 3000 A.C.) começaram a utilizar fibras brandas como o algodão e fibra de camelídeos (Marín et al., 2007). Entre os tecidos das culturas pré-hispânicas armazenados nos museus, têm-se: Chimú (1000-1400 D.C.), Wari, Tiwanaku e Puki (400-1100 D.C.), Paracas (1200-200 A.C.), Nazca (200 A.C.-600 D.C.), Chancay (1100-1400 D.C.) e Inca (1200-1500 D.C.) (Tres Milenios de Textiles: Museu Nacional de Etnografia e Folklore-Bolívia, 2013) (Choque, 2009).

A análise dos materiais citados a partir de técnicas espectroscópicas não destrutivas de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) (Akio Ikeoka, et al., 2012) (Cesareo, et al., 2010) e Espectroscopia Raman (RS) (Claude, et al., 1997) (Howell, et al., 2006) é de muita importância para caracterizar objetos de interesse cultural, que vão desde a datação até a completa identificação de sua procedência. Além disso, os equipamentos portáteis EDXRF e RS permitem fazer estudos "*in situ*" (Robin, et al., 1997; Aurélie, et al., 2011) de artefatos e obras de artes únicas e de grande valor histórico e cultural.

Cabe ressaltar que a combinação de técnicas não destrutivas atômico-nucleares possibilitam a análise de materiais do patrimônio histórico-cultural sem destruí-los nem danificá-los, e fornecem informações precisas a respeito da composição elementar, processo de manufatura, identificação de bancos de matéria prima utilizados, tipo de fornos e temperatura de cocção das cerâmicas, composição

de pastas e pigmentos assim como podem avaliar o estado de conservação, entre outros aspectos.

O Laboratório de Física Nuclear Aplicada - LFNA ([www.fisica.uel.br/gfna](http://www.fisica.uel.br/gfna)) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina tem desenvolvido muitos trabalhos de caracterização de material arqueológico e de patrimônio cultural há cerca de duas décadas, (Appoloni, et al., 1996) (Appoloni, et al., 1997) (Silva, et al., 2004) (Appoloni, et al., 2007) (Oton, 2012) (Akio Ikeoka, et al., 2011) e conta com equipamentos portáteis de EDXRF e RS, entre outros equipamentos de bancada.

Neste trabalho de pesquisa, foi utilizada a técnica de EDXRF portátil (Adan-Bayewitz , et al., 1999) (Nathan, et al., 2012) para estudar os fragmentos e vasos cerâmicos dos sítios arqueológicos de Tiwanaku e Achocalla, fragmentos de cerâmica subaquática do “Arrecife de Khoa” da Ilha do Sol e amostras de tecidos arqueológicos da coleção do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) da Universidade de São Paulo. Enquanto a Espectroscopia Raman (RS) foi utilizada para estudar as amostras de tecidos arqueológicos da coleção do MAE.

## 1.2 OBJETIVOS

Os objetivos foram os seguintes:

### a) Cerâmicas pré-hispânicas.

- ❖ Determinar semi-quantitativamente os elementos químicos que constituem os vasos e fragmentos cerâmicos.
- ❖ Aplicar a análise multivariada para classificar as amostras de cerâmica do mesmo sítio arqueológico e de sítios arqueológicos diferentes para encontrar as fontes de argila utilizadas na fabricação das mesmas, bem como o intercâmbio cultural e comercial entre as comunidades que ocuparam uma região.
- ❖ Verificar a existência de tratamento diferenciado nas faces dos vasos e fragmentos cerâmicos utilizando técnicas de agrupamento para amostras de cada sítio.

## **b) Tecidos pré-hispânicos.**

- ❖ Determinar os compostos e elementos químicos presentes nas amostras dos tecidos do MAE.
- ❖ Identificar os tipos de fibras: animais ou vegetais que foram utilizados para a confecção dos tecidos.
- ❖ Estudar e obter informações sobre o estado de conservação dos tecidos, identificando os elementos e/ou condições ambientais que afetam e provocam processos de degradação.

### **1.3 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 1**

ADAN-BAYEWITZ D., et al. DETERMINING POTTERY PROVENANCE: APPLICATION OF A NEW HIGH-PRECISION X-RAY FLUORESCENCE METHOD AND COMPARISON WITH INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS. *Archaeometry* 41, I (1999), 1-24. Printed in Great Britain.

RODMAN, A. O. and FERNADEZ, A. "LOS TEJIDOS HUARI Y TIWANAKU: COMPARACIONES Y CONTEXTOS". California State Ulliversiry, Hayward. Art Department, Museo de la Universidad de Trujillo. La Libertad Peru. Bolitín de Arqueologia PUCP, N.o 4, 2000, 119-130.

APPOLONI C.R., PARREIRA, P.S, et al "Estudo de cerâmica arqueologia do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas". *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia. São Paulo.2: 135-149 1997.*

APPOLONI C. R., P. S. PARREIRA, E. de SOUZA, J. C. A. QUACCHIA, V. F. NASCIMENTO FILHO, G. GIGANTE, R. CESAREO e R. M. da CUNHA e SILVA – Non-destructive analysis of Brazilian archaeological pottery from the region of Londrina city. *Anais do V International Conference on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Art, Budapeste, Hungria, 1996, p. 76-88.*

Appoloni C. R., Paulo S. Parreira and Fabio Lopes. ACTIVITIES ON ARCHAEOLOGY, ART AND CULTURAL HERITAGE CONSERVATION AT THE APPLIED NUCLEAR PHYSICS LABORATORY (LFNA), STATE UNIVERSITY OF LONDRINA (UEL). 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007 Santos, SP, Brazil, September 30 to October 5, 2007.

Aurélié Tournié, Linda C. Prinsloo, et al. The first *in situ* Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results. *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011) 399–406.

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* v.38, pp.327-332, 2009.

Cesareo, R., Bustamante, A., Calza, C. et al. Energy-dispersive X-ray fluorescence Analysis of a pre-Columbian funerary gold mask from the Museum of Sicán, Peru, *X-Ray Spectrometry* v.39,pp.122-126 2010.

Choque Arce, Adan. TEXTILES ANDINOS PREHISPANICOS Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Perú Cusco, 2009.

Claude Coupry, et al. Raman Spectroscopic Investigation of Blue Contemporary Textiles. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, 85-89 (1997).

Espinoza, F. R., Appoloni,C.R., et al. EDXRF Study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia. São Paulo*.13: 199-210. 2003. FELICISSIMO, M. et al. PIXE and PIGE analysis of pre-colonial pottery from Pantanal – MS, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Budapeste*, v. 267, n. 1, p. 209-217, 2006.

Ghezzi Iván. El análisis composicional en el estudio de la producción y distribución de la cerámica prehispánica. *Bulletin de l'Institut Français d'Études Andines / 2011, 40 (1): 1-29.*

Howell G. M. Edwards, et al. Raman spectroscopic analysis of a unique linen artefact: the *HMS Victory* Trafalgar sail. *Journal of Raman Spectroscopy* 2006; **37**: 1193–1200.

Akio Ikeoka , Appoloni C. R., et al. PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. *X-Ray Spectrom*, 2012, 41, 12–15.

Akio Ikeoka. ANÁLISE DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DO SAMBAQUI DO BACANGA (SÃO LUÍS, MA) POR EDXRF PORTÁTIL. Dissertação de Mestrado em Física. Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, 2011.

Jiménez Días Jesús. Los tejidos prehispánicos del Museo de América y la reconstrucción del pasado Andino. Universidad Complutense, (<https://dialnet.unirioja.es/descarga/.../1456003.pdf>) Madrid, 2000.

MARÍN JUAN C., ZAPATA BEATRIZ et al. Sistemática, taxonomía y domesticación de alpacas y llamas: nueva evidencia cromosómica y molecular. *Revista Chilena de Historia Natural* 80: 121-140, 2007.

Milheira, R. G., Appoloni, C.R., Parreira, P. S. Arqueometria em cerâmicas Guarani no sul do Brasil: um estudo de caso. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo*, 19: 355 - 364, 2009.

Nathan Craig, et al. Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Peru. *Journal of Archaeological Science* 34 (2007) 2012-2024.

OTON HENRIQUE MARCORI. METODOLOGIAS ANALÍTICAS ATÔMICO-NUCLEARES APLICADAS AO ESTUDO DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS. Trabalho de Conclusão de Curso em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Bacharel. Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni 2012.

Paz, Jose Luis. REPORTE DE LAS EXCAVACIONES EN PK-23 (Comunidad de Chuñu Chuñuni, Valle Alto de Tiwanaku). Universidad Mayor de San Andrés (U.S.M.A) 2005. ([www.arqueobolivia.com/revistas.php](http://www.arqueobolivia.com/revistas.php)).



Rizzutto, Márcia de Almeida. A FÍSICA APLICADA À ANÁLISE E ESTUDO DOS OBJETOS DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO Boletim Eletrônico da ABRACOR – Número 6. Maio de 2012.

Robin J. H. Clark and Peter J. Gibbs. Non-Destructive *In Situ* Study of Ancient Egyptian Faience by Raman Microscopy. Journal of Raman Spectroscopy 28 (1997) 99-103.

Silva Fabiola A., Appoloni C. R. A arqueometria e a análise de artefatos cerâmicos: um estudo de fragmentos cerâmicos etnográficos e arqueológicos por fluorescência de Raios X (EDXRF) e transmissão Gama. Revista de Arqueologia, 17: 41-61, 2004.

TRES MILENIOS DE TEXTILES, Museo Nacional de Etnografía y Folklore-MUSEF, <http://www.musef.org.bo/opac-tmpl/css/es/musef/archivos/Textiles.pdf>, Acceso Abril 2013.

Villanueva, J.E., Patiño, T.M. El conjunto cerámico “corporativo” de Tiwanaku en la ofrenda de Pariti. Publicación Digital Saberes Bolivianos 2012.

## 2 CAPÍTULO 2

### 2.1 REVISÃO DA LITERATURA

A fim de contribuir com conhecimentos científicos à reconstrução do passado histórico dos povos e das antigas civilizações que habitaram em diversos continentes do mundo, pesquisadores de diversas áreas vêm estudando restos de materiais arqueológicos dessas culturas há várias décadas.

Segundo a literatura, pesquisadores da área de ciências exatas utilizando diversas técnicas espectroscópicas destrutivas e não destrutivas, têm publicado muitos trabalhos sobre a análise de materiais arqueológicos: cerâmicas, metais e ligas, têxteis e líticos, entre outros. Neste capítulo apresentamos a revisão bibliográfica dos trabalhos e artigos científicos publicados a respeito da análise de cerâmicas e tecidos arqueológicos, utilizando técnicas como a Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia Raman, entre outros.

Appoloni et al (2001) estudaram um conjunto de fragmentos de cerâmica pertencentes à tradição Tupi-Guarani do Brasil. A metodologia de Florescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF) foi utilizada para obter a composição química da pasta cerâmica e da camada superficial dos fragmentos de cerâmica. O *set-up* experimental consistiu de três fontes radiativas anelares ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{109}\text{Cd}$ ), um tubo de Raios-X (15 kV, 40 mA, alvo de Mo e filtro de Zr), um detector Si (Li) ( $30\text{mm}^2$ , com uma janela de Be) e um analisador multicanal. Os resultados mostraram que a pasta cerâmica se caracteriza por altas concentrações de Fe, Ti e Zr e baixas concentrações de Ca, Rb, Sr, Ba e Y. Foi constatado que os pigmentos preto, vermelho e branco presentes na camada superficial dos fragmentos cerâmicos são devidos à presença de Mn, Fe e Ba respectivamente. Além disso, utilizando o método de representação poligonal observou-se que foram utilizados os mesmos materiais na produção das cerâmicas.

Christina Papachristodoulou et al (2006) estudou sessenta e quatro fragmentos cerâmicos do sitio Orraon, na Grecia, por espectroscopia XRF. O arranjo

experimental consistiu de uma fonte anelar  $^{109}\text{Cd}$  (12mm de diâmetro) localizada num container cilíndrico e acoplado a um detector Si(Li) CANBERRA SL80175 (com cristal de 5mm de espessura e área de  $8\text{ mm}^2$ ) com janela de Berílio e resolução em energia de 171 eV para a energia de 5.9 keV  $K\alpha$  do Mn. Nesse trabalho foram determinadas as concentrações dos seguintes elementos químicos: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Pb. Dos quinze elementos medidos, Cr e Cu não foram incluídos na análise estatística multivariada devido à baixa precisão da medida.

A análise de componentes principais (PCA) da matriz de dados  $64 \times 13$  apresentou a formação de quatro grupos composicionais mostrando que a separação de grupos está relacionada com a escolha de métodos de produção específicos das cerâmicas em claro acordo com a classificação arqueológica. Os resultados desse estudo têm contribuído com o desenvolvimento de dados de composição química e estabelecimento de grupos de referência das cerâmicas.

Bakraji (2006), utilizando um equipamento de banca de XRF, estudou 54 fragmentos de cerâmica do sítio arqueológico Tel- Alahmad na Síria, e uma amostra de cerâmica do Brasil. Todas as amostras foram moídas em pó fino e compactadas em pastilhas. As amostras foram irradiadas por uma fonte radiativa de  $^{109}\text{Cd}$  ( $\sim 9 \times 10^8$  Bq) por 1000s e as medidas foram efetuadas utilizando um espectrômetro XRF com um detector Si(Li) com resolução em energia (FWHM) de 180 eV para a energia de 5,9 keV  $K\alpha$  do Mn.

Neste estudo determinou-se a concentração de 17 elementos químicos (Br, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Y, Zn e Zr) e após o tratamento dos valores de concentração elementar por métodos estatísticos multivariados (análise fatorial e cluster), as amostras foram divididas em quatro categorias distintas, que são caracterizadas por diferentes níveis de concentração de elementos particulares. Assim, foi mostrado que a análise por XRF combinado com análise estatística multivariada são ferramentas úteis para classificar material em estado fragmentado sem apoiar-se nas suas tipologias.

Duas aplicações de EDXRF em Arqueometria foram reportadas por Cristiane Calza et al (2007) para avaliar as composições elementares dos pigmentos utilizados nas pinturas do sarcófago de uma múmia egípcia e fragmentos de cerâmica da cultura Marajoara do Brasil. As medidas foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear (COPPE / UFRJ), utilizando um detector Si (Li) SLP-10180P da Ortec (com resolução de 180eV para a linha  $K\alpha$  do Mn) e um mini tubo de raios X com ânodo de Mo operando a 30 kV e 75  $\mu$ A. O ângulo de incidência do feixe de raios X foi de 16 ° e o detector foi colocado a 90 ° para a superfície da amostra. Os elementos identificados nas amostras do sarcófago da múmia foram Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Hg e Pb e com base nos elementos que exibiram altas concentrações, possíveis pigmentos foram identificados. Nos fragmentos de cerâmica da cultura Marajoara os elementos encontrados foram K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Sr, e Pb e neste caso a análise estatística multivariada PCA separou as amostras em três grupos distintos, mostrando assim diferentes procedências. Essas aplicações demonstraram que a técnica XRF combinado com métodos estatísticos multivariados é uma ferramenta poderosa para a identificação, caracterização e classificação de materiais arqueológicos.

A análise por XRF também foi aplicada para a caracterização de pigmentos em obras de arte. No trabalho de Calza et al (2009) foram caracterizados por meio da técnica de XRF os pigmentos que o artista brasileiro Rodolfo Amoedo utilizou em quatro pinturas no século XIX. As medidas de EDXRF foram realizadas com um sistema portátil desenvolvido pelo Laboratório de Instrumentation Nuclear, que consiste de um tubo de raios-X Oxford TF3005 com ânodo de W, operando a 25 kV e 100  $\mu$ A, e um detector Si-PIN XR-100CR de Amptek, tempo de aquisição de 300s e um feixe colimado de 2 mm. Vários espectros foram obtidos para cada cor e tonalidades distintas na camada da pintura e com base em elementos químicos chave foram identificados os pigmentos branco de zinco, branco de chumbo, ocre, umbar, vermelhão, azul da Prússia, azul de cobalto, amarelo de cádmio, óxido de ferro preto e violeta de manganês (em uma dessas obras restauradas no século XX identificou-se o pigmento branco de titânio). Esses resultados estão sendo utilizados para criar um banco de dados sobre o acervo do Museu Nacional de Belas Artes do século XIX, a fim de ajudar restauradores, conservadores, estudantes de arte e pesquisadores no campo da Arqueometria.

Akio Ikeoka et al. (2010) analisaram 102 fragmentos de cerâmica Marajoara do Museu Nacional (Rio de Janeiro, Brasil), utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) e aplicaram a análise de componentes principais (PCA), a fim de identificar possíveis grupos de amostras de cerâmica que apresentam comportamentos similares ou características diferentes. As medidas de EDXRF foram realizadas com um sistema portátil desenvolvido no Laboratório de Instrumentation Nuclear consistindo de um tubo de raios X Oxford TF3005, com ânodo de W, e um detector de Si-PIN XR-100CR de Amptek operando a 25 kV e 100  $\mu$ A, tempo de aquisição de 600s e um feixe colimado de 2 mm. Os elementos identificados nos fragmentos de cerâmica Marajoara foram: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. As análises de componentes principais utilizando os dados das áreas liquidam medidas nas faces côncavas e convexas separou as amostras em dois grupos. Esses resultados sugeriram duas hipóteses para a separação dos grupos: a utilização de uma argila distinta na manufatura das peças ou a existência de diferentes grupos de produção.

Robert et al (2011) utilizaram equipamentos de XRF portátil e análise por ativação de nêutrons instrumental (INAA) para a determinação e comparação da composição elementar de setenta e cinco Mimbres e fragmentos de cerâmica do sudoeste Americano. As medidas da composição elementar obtido por XRF portátil foram comparados com as medidas geradas pela técnica de INAA. Embora não houve uma correlação direta 1:1 entre os dois conjuntos de dados de composição elementar, as medidas por XRF portátil diferem unicamente na precisão analítica com os dados correspondentes medidos por INAA. Assim os autores sugeriram que a técnica XRF portátil possa ser o único método prático de análise da composição química de amostras arqueológicas quando não é permitida a análise destrutiva.

Uma vez que as aplicações de fluorescência de Raios-X portátil (PXRF) para análise não destrutiva de cerâmica arqueológica estavam sendo recebidas com ceticismo por alguns investigadores, Nicola et al (2011) apresentaram uma avaliação metodológica dos parâmetros e restrições para a análise de cerâmicas arqueológicas por PXRF. As análises foram realizadas utilizando PXRF (Bruker Tracer III-V) equipado com um tubo de Rodio e detector Si-PIN com resolução (FWHM) de 170 eV

no pico  $K\alpha$  do Mn em 5,9 keV com área de  $7\text{mm}^2$ . Os objetivos desse trabalho foram simular as características dos artefatos arqueológicos para demonstrar o impacto de: (1) morfologia da superfície, (2) revestimentos orgânicos na superfície e (3) a granulometria e mineralogia na análise não destrutiva por PXRF e comparar esses parâmetros com a análise de cerâmicas artesanais heterogêneas da Turquia com o mesmo equipamento. Neste estudo, a análise de elementos leves (Si, Ti, Ca) foi realizada em triplicata, utilizando 15 keV e  $20\ \mu\text{A}$  sem filtro e no vácuo. A análise de elementos pesados (Fe, Th, Rb, Sr, Y, Zr, Nb) foi realizada em triplicata sem vácuo usando 40 keV e  $13\ \mu\text{A}$  e filtros de  $0,006''$  Cu,  $0,001''$  Ti,  $0,012''$  Al. As análises comparativas mostraram que os elementos leves são afetados pelas interferências da curvatura e aspereza das amostras; assim, uma superfície plana e limpa é mais adequada. Elementos pesados são menos sensíveis à atenuação pela morfologia e interferências orgânicas. A partir disso, concluíram que a análise não destrutiva por PXRF foi capaz de discriminar entre os grupos de composição com alta sensibilidade.

Maja et al (2012) aplicaram a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia portátil (EDXRF) para caracterizar fragmentos de cerâmica arqueológica de três sítios neolíticos na Sérvia. As análises não destrutivas dos artefatos de cerâmica foram realizadas utilizando o espectrômetro constituído por um tubo de raios X (ânodo-Rh, tensão máxima de 50 kV e corrente de 1 mA) refrigerado por ar e com um colimador *pin-hole* e um detector de raios X SiPIN ( $6\text{mm}^2/500\mu\text{m}$ , janela de Be com espessura de  $12,5\ \mu\text{m}$ ). As condições experimentais de medida foram: tensão de 35kV, corrente de  $800\ \mu\text{A}$ , sem usar filtro e tempo de medida de 100s e mantidos constantes durante todas as medições. Medidas de composições elementares de 67 amostras de cerâmica foram utilizadas para formar um conjunto de dados de teste (TRS) na forma de uma matriz  $67 \times 10$ . O TRS de intensidades de raios X foi constituído de valores médios de área líquida dos picos de dez elementos: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Zr. Métodos de redução a duas dimensões, análises de componentes principais (PCA) e redução de dimensão com base em matrizes de dispersão foram utilizadas para examinar a classificação das amostras. A análise multivariada classificou adequadamente as amostras dos três sítios e a técnica de redução de dimensão com base em matrizes de dispersão mostrou-se como sendo o método mais eficiente. Com base nos resultados, concluíram que, apesar das

limitações da técnica analítica aplicada, a composição elementar dos artefatos de cerâmica pode ser considerada como informação viável em estudos de proveniência.

Akio Ikeoka et al (2012) utilizaram um sistema portátil de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) para determinar a composição elementar de 68 fragmentos de cerâmica de 'Sambaqui do Bacanga', um sítio arqueológico em São Luís, Maranhão, Brasil. O sistema portátil de XRF estava constituída por um mini tubo de raios-X com ânodo de Ag e filtro de Ag de 50  $\mu\text{m}$ , um detector de Si-PIN com resolução em energia de 5.9eV no pico do Mn e janela de Be de 25  $\mu\text{m}$  e um sistema de esfriamento por Efeito Peltier. As condições de medida foram 28 kV e 5  $\mu\text{m}$  no mini tubo de raios-X, e tempo de aquisição foi de 500s. Foram identificados os elementos químicos Fe, Ca, Sr, Zr, Mn, Ti e Zn na composição da argila utilizada para a manufatura das cerâmicas. Os gráficos bidimensionais das intensidades de raios-X dos elementos químicos e análise de agrupamento hierárquico dos fragmentos de cerâmica mostraram a formação de cinco grupos distintos, de acordo com suas estratigrafias, o que sugeriu que os fragmentos de cerâmica foram manufaturados com argila de cinco fontes diferentes.

Letizia et al (2013) utilizando espectrômetros EDXRF de bancada, XRF portátil e fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), analisaram um conjunto de 26 tijolos do mosteiro medieval "Certosa di Pavia" da Itália. Para as análises semi quantitativas por TXRF foram utilizadas amostras de tijolos aterradas e 12 elementos foram identificados K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Rb e Sr. Ga e Ni. Na análise quantitativa por EDXRF foram obtidos as concentrações em peso dos elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, e Pb. Enquanto que, nas medidas *in situ* por PXRF apenas os espectros entre 3 e 15 keV (isto, é os picos  $K\alpha$  entre os elementos K e Sr) foram considerados para as análises. As composições elementares determinadas pelas três técnicas foram submetidas a tratamentos estatísticos para obter a classificação de proveniência. Os resultados mostraram que os espectros medidos *in situ* por PXRF foram ligeiramente diferente dos espectros medidos por EDXRF e TXRF. Além disso, os autores concluíram que ao realizar medidas de XRF em amostras não homogêneas (tal como os tijolos), grandes diferenças no tamanho do *spot* pode levar a classificações diferentes e sugeriram que ao utilizar um

espectrômetro PXRF é melhor adquirir vários espectros e considerar espectros médios para obter um resultado mais confiável.

A análise não destrutiva de amostras arqueológicas é de muita importância no campo da investigação do património cultural e forense. Galli et al (2014) mostraram as potencialidades da técnica de PXRF para estudar objetos arqueológicos únicos e preciosos. Quando os objetos arqueológicos são únicos e não podem ser danificados, a análise por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF) é uma dos melhores abordagens, principalmente pela possibilidade de realizar a análise qualitativa e quantitativa sem perder a amostra. Nesse trabalho os autores apresentaram as vantagens dos espectrômetros PXRF para realizar investigação analítica *in situ* de pigmentos, metais e cerâmicas únicas.

Akio Ikeoka (2014) analisou fragmentos cerâmicos de quatro sítios do Brasil utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) de bancada. O sistema de EDXRF (EDX-720 Shimadzu) era formado por um tubo de Raios X com alvo de Rh e tensão no tubo de 5-50 kV, corrente no tubo 1-1000  $\mu$ A, colimador de 3 mm de diâmetro e detector de estado-sólido tipo Si(Li), otimizado para medir elementos com número atômico (Z) baixo e alto. Foram identificados os elementos Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Br, Zr e Nb nas diferentes pastas cerâmicas dos fragmentos, indicando que estes elementos estão presentes na composição da argila utilizada na manufatura dessas cerâmicas. A análise das concentrações dos elementos utilizando a estatística multivariada separou os fragmentos dos quatro sítios arqueológicos em três grupos, o que sugeriu que as amostras de dois sítios arqueológicos foram manufaturas com a mesma fonte de argila.

Existe ainda uma grande quantidade de trabalhos científicos que utilizaram a Espectroscopia Raman (RS) para estudar uma ampla gama de materiais. No entanto, há poucos artigos científicos sobre a análise de tecidos e fibras arqueológicos utilizando a RS; por exemplo, Espectroscopia Micro Raman, Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) entre outros. Não foram encontrados na literatura trabalhos científicos usando espectrômetros Raman em medidas diretas (*in situ*) sobre tecidos e fibras arqueológicos. Nos seguintes parágrafos alguns artigos sobre técnicas



experimentais Raman e estudos relacionados aos tecidos e fibras arqueológicas são apresentados.

Micro espectroscopia Raman e Infravermelha foi utilizado por Li-Ling Cho. (2007) para obter informações moleculares complementares de materiais de análise forense. Aplicações dessas técnicas em laboratório forense incluíram estudos de evidências residuais, tais como drogas, explosivos, fibras, tintas e pigmentos entre outros. Para a caracterização das fibras foi utilizado o espectrômetro Raman dispersivo Nicolet Almega XR (Thermo Electron Corporation, Madison, WI, USA), equipado com o laser 785nm, um microscópio Olympus BX51 e alcance espectral de 125 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram adquiridos utilizando as configurações de tempo de varredura de 50s para análise da fibra. Os espectros medidos de fibras de algodão e rayon (seda artificial) mostraram as mesmas bandas correspondentes às vibrações típicas de celulose, exceto a banda em 650  $\text{cm}^{-1}$  de rayon atribuído ao processo de regeneração da celulose após a manufatura. A comparação dos espectros de fibras de origem animal (composto de proteína queratina) lã e seda, mostraram também bandas típica associados a vibrações moleculares dos compostos amida I e III, mas ligeiras variações na posição e intensidade das bandas foram observadas o que atribuída à conformação da molécula de queratina na lã e seda. A principal diferença foi a presença da banda em 523  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de lã atribuído à vibração da molécula dissulfeto (S-S).

A Espectroscopia Raman proporciona informação útil para detectar e identificar pigmentos e corantes em amostras arqueológicas e obras de arte. Breitman et (2007) projetaram al um método experimental para caracterizar o comportamento qualitativo e quantitativo de bandas Raman que correspondem a várias misturas de pintura. O objetivo de esse estudo foi verificar o Princípio da Superposição (PS), no qual, o espectro da mistura deve ser a soma direta de cada espectro individual ponderado. Para tal efeito prepararam vários tipos de mistura entre pigmentos claros e entre pigmentos escuro e claro com 50-50% de concentração molar e definiram dois tipos de coeficientes: molares e espectrais; os primeiros quantificam a contribuição molecular de cada pigmento na mistura, o outro o faz com a contribuição espectral energética.

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro modelo InduRam fabricado pela JovinYvon Grupo Horiba, usando uma fonte de laser vermelho (He-Ne 632 nm) e lente com diâmetro do *spot* de cerca de 250 $\mu$ m para focalizar uma grande quantidade de partículas da mistura. A fim de comparar os coeficientes molares e espectrais foram adquiridos os espectros dos pigmentos individuais envolvidos e os espectros da mistura de pigmentos preparados. Ao quantificar a participação dos pigmentos numa mistura o PS não foi verificado quantitativamente nem qualitativamente na maioria dos casos analisados. Esse efeito não linear provavelmente foi causado pelas refletâncias/absorções internas dos pigmentos significando que um pigmento com alta refletância ao comprimento de onda do laser também reflete luz no outro pigmento reforçando assim as bandas Raman deste último. Assim, neste trabalho mostraram que os efeitos não lineares são críticos na análise Raman porque mascaram a presença e posterior identificação de um dos pigmentos nas misturas.

Doherty et al (2008) avaliaram a utilidade da espectroscopia micro Raman como uma técnica espectroscópica vibracional não invasiva aplicada para a análise de amostras de lã. Selecionaram amostras de lã não envelhecida (natural), envelhecida e tingida com três corantes naturais; erva pastel (woad), erva daninha (weld) e garança o ruiva (madder). Foi utilizado o espectrofotômetro micro Raman JASCO Ventuno com laser Nd: YAG (532 nm) com potência de 10 a 30mW, alcance espectral 30 a 4700 $\text{cm}^{-1}$ , tamanho *spot* de 2  $\mu$ m. As condições de medida dos espectros foram: potência variando de 1 a 100%, tempos de exposição de 10s a 150s e 7 a 15 acumulações. Os espectros da lã natural mostraram bandas características nas regiões 3600 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , 1800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes aos modos vibracionais do composto orgânico amida I, II e III respectivamente. Os espectros medidos da lã envelhecida deram os mesmos modos vibracionais na região de 3600 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  e no resto das regiões observou-se um decréscimo gradual nas intensidades das bandas.

Os espectros medidos de lã tingida envelhecida com o corante de erva pastel proporcionou várias bandas características do corante índigo sugerindo que a erva pastel permaneceu disperso na superfície dos fios de lã e não se degradou totalmente. Enquanto nas medidas dos espectros de lã tingida com o corante erva daninha foram

observadas emissões de fluorescência do corante junto com algumas bandas da lã, sugerindo que este corante não é mais homogêneo na cobertura de toda a superfície de lã. Por fim, os resultados dos espectros Raman de lã tingida com o corante garança, apresentaram altas emissões de fluorescência provavelmente do próprio corante que cobriu completamente qualquer espalhamento do substrato de lã.

Bruni et al (2010), aplicaram a Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) para a identificação de corantes orgânicos naturais que pertencem a classes indigoide ( purpura de Tyrian ) e antraquinona (garança) em têxteis antigos da Itália. Os corantes foram extraídos de fios de lã e ossos arqueológicos e submetidos a tratamentos químicos para as análises. Os espectros SERS foram coletados com um instrumento micro-Raman, equipado com um *grating* de 1800 linhas/mm, um filtro *notch*, objetiva do microscópio x50 e um detector CCD resfriados por efeito Peltier e um laser Nd: YAG a 532nm com potência de saída de 100mW. Usando a geometria de retroespalhamento os espectros SERS foram registrados entre 2000 e 200  $\text{cm}^{-1}$  coletando 30 aquisições com um tempo de exposição de 4s. Foram identificadas as bandas dos corantes de indigoide (por primeira vez) e de antraquinona. Os resultados foram comparados com espectros Raman de matérias comerciais de referência e boas concordâncias foram observadas. Por fim, sugeriram que as variações nas intensidades relativas de bandas nos espectros de indigoide podem estar relacionadas a duas fontes de moluscos diferentes para os corantes antigos e modernos, em concordância com as informações históricas disponíveis.

Kavkler et al (2011) aplicaram a espectroscopia micro Raman para investigar fibras de linho, cânhamo, juta, algodão modernas e históricas da Eslovênia. O espectrômetro utilizado foi Horiban Jobin-Yvon LabRaman HR800 equipado com um microscópio óptico BX40 de alta sensibilidade, uma grade com 600 ranhuras/mm e um detector CCD de ar refrigerado. Os espectros foram excitados com o laser de 785nm.

Neste estudo, os espectros Raman adquiridos de todas as amostras históricas investigadas mostraram fortes efeitos de luminescência, que em certa medida dominaram as bandas das amostras originais. Os produtos de degradação, micro-organismos e a contaminação da superfície em amostras antigas causaram fortes fundos de luminescência quando são excitados com vibrações visíveis e as bandas

nos espectros alargam-se, escondem-se, tornam-se menos distinguíveis e tornaram-se mais difíceis de interpretar através da degradação. Mostraram que, em amostras históricas o efeito de luminescência está ligado aos processos de envelhecimento por causa dos impactos ambientais e a degradação microbiana. No entanto, usando a "extinção de sinal" e tempos de exposição prolongada o efeito de luminescência foi diminuído e algumas bandas foram identificadas no algodão histórico. Em contrapartida tempos de exposição prolongado levou a uma saturação de alguns espectros.

Por outro lado, os espectros Raman das fibras modernas mostraram bandas típicas associadas a vários tipos de celulose e não apresentaram efeitos de luminescência, portanto, várias bandas foram caracterizados e corresponderam aos dados da literatura de fibras de celulose modernas. Com base nos resultados obtidos concluíram que a espectroscopia micro Raman é uma ferramenta útil para discriminar diferentes fibras naturais de celulose modernas. No caso das fibras históricas a identificação foi ambígua, porque o efeito da luminescência mascarou as bandas menos intensas.

Uma vez que a espectroscopia Raman é cada vez mais frequentemente utilizada para a investigação de objetos arqueológicos e de arte, Vandenberg et al (2012) questionaram a definição de limite de detecção (LOD) quando um produto é investigado em objetos de arte e antiguidades. Espectrômetros portáteis que têm um tamanho de *spot* maior (volume de amostragem) e baixa resolução espectral causam em alguns casos, um limite de detecção baixo. Os objetivos deste artigo foram discutir as dificuldades e limitações na definição de limites de detecção para medidas espectroscópicas Raman de sólidos numa matriz sólida. Definiram que o LOD de um produto é a concentração mais baixa daquele produto na mesma matriz que pode ser detectada. Os autores simularam espectros Raman com e sem ruído e estabeleceram que o LOD de uma banda Raman pode ser definido como

$$\text{LOD} = 3\sqrt{I_{\text{tot}}} = 3\sqrt{(I_{\text{Raman}} + I_{\text{background}})}$$

e o sinal Raman depende de fatores como: a natureza do analito, os efeitos da matriz (absorção, fluorescência, interferências, etc.), configurações experimentais (tipo de detector, óptica, tempo de medida, número de acumulações, comprimento de onda do laser, potência do laser, tamanho de

abertura e grade selecionada), geometria de medida ( $90^\circ$  ou geometria de retroespalhamento, focalização, estabilidade, tamanho do *spot* e a profundidade focal) e eficiência do espectrômetro. Como os tamanhos dos pigmentos estão na faixa de micrômetros, sugeriram que a espectroscopia micro-Raman é a técnica mais adequada para examinar misturas de pigmentos em objetos do patrimônio cultural. Por fim, propuseram sete níveis de codificação para as análises das intensidades relativas de bandas Raman variando de muito forte a muita fraca.

Casanova-González et al. (2012) estudaram os primeiros corantes orgânicos utilizados para a coloração de fibras, escrita de códigos e pinturas murais durante o período pré-hispânico no México. Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) foi utilizada para adquirir espectros de cochonilha (*Dactylopius coccus*), achiote (*Bixa orellana*), muitle (*Justicia spicigera*), zacatlaxcalli (*Cuscuta* sp.), pau de brasil (*Caesalpinia echinata*), e cempazuchitl (*Tagetes erecta*). Utilizando os procedimentos químicos adequados e receitas tradicionais, amostras de corantes foram extraídas a partir de fontes naturais e preparadas em solução aquosa (dissolvido em água). As amostras de fibra de lã foram adicionadas às soluções aquosas e aquecidas até  $80^\circ\text{C}$  durante 1hr para atingir o seu tingimento.

Para a aquisição de espectros utilizaram o espectrômetro Delta Nu Inspector Raman equipado com um laser de 785nm e uma potência máxima de 100 mW. As condições de medida foram, potência do laser 100 mW, alcance espectral de 200 a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , tempo de integração de 2s, 15 espectros foram adquiridos em cada experiência e media espectral foi usada para as análises.

Foram adquiridos os espectros Raman das soluções aquosas e das fibras tingidas. As medidas das soluções aquosas apresentaram espectros muito pobres com baixa relação sinal-ruído e apenas no caso de achiote e muitle algumas bandas fracas foram observados ( $580\text{ cm}^{-1}$  para muitle,  $1153$  and  $1522\text{ cm}^{-1}$  para achiote). Os espectros Raman das fibras de lã tingidas com achiote, muitle, pau de Brasil e cempazuchitl foram muito semelhantes e não apareceram bandas específicas em nenhuma das fibras tingidas.

A comparação dos espectros Raman de soluções aquosas com espectros de fibras tingidas mostraram apenas ligeiros deslocamentos das bandas ( $1$  a  $7\text{ cm}^{-1}$ ), mas as intensidades relativas e formas dos picos permaneceram semelhantes. Concluíram que o método comparativo de espectros medidos de amostras extraídas de fontes naturais e os fixados em fibras de origem animal pode ser uma maneira de começar a analisar e relacionar as cores presentes nos objetos culturais. Os espectros adquiridos neste estudo servirão em futuras pesquisas como referências comparativas para a identificação dos corantes presentes em artefatos culturais.

Bernardino et al (2015) utilizando técnicas de Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) e Espectroscopia Raman Ressonante Amplificada por Superfície (SERRS) analisaram corantes naturais em têxteis pré-colombianos do Perú e análogos sintéticos (índigo, carmine entre outros). Os espectros foram obtidos com linhas em  $632,8\text{nm}$  (laser He-Ne),  $488\text{nm}$  e  $1064\text{nm}$  no Microscópio Renishaw in Via Reflex equipado com um detector esfriado por efeito Peltier, a potência do laser foi mantida abaixo de  $0,5\text{ mW}$  e em alguns casos alcançou  $1\text{mW}$ . SEM-EDS, FTIR, e FT-Raman foram usadas também como técnicas complementares.

Pequenos fragmentos de fibras arqueológicas de cor azul e vermelha foram analisados sobre uma superfície de cobre tratado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) como substrato de SERS. O espectro de fibra vermelha medido com laser  $488\text{nm}$  mostrou bandas Raman em  $1310$ ,  $1482$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$  que são características de carmim e ácido carmínico extraída do inseto cochonilha (*Dactylopius coccus*) que foi utilizado na América do Sul. Para efeitos de comparação o espectro medido de carmim sintético mostrou também as mesmas bandas. Enquanto que, o espectro de fibra azul medido com laser  $1064\text{nm}$  apresentou um forte fundo de luminescência que possivelmente surgiu devido à degradação da fibra ou o corante, limitando de esta forma o uso de SERS em tais estudos. Para resolver este problema os autores optaram por utilizar duas abordagens diferentes: Espectroscopia Raman Ressonante Amplificada por Superfície (SERRS) e micro espectrofluorimetria usando o microscópio Raman para adquirir os espectros de fotoluminescência. Os espectros medidos da fibra azul e do corante índigo (sintético) com a técnica SERRS ( $632.8\text{nm}$ ) mostraram bandas características do índigo conforme reportado na literatura. As medidas de SERS e SERRS que foram realizadas sobre superfícies de cobre tratado com ácido nítrico

(HNO<sub>3</sub>) mostrou ser eficiente para a identificação de corantes em amostras de têxteis arqueológicos, mesmo quando são investigadas amostras degradadas.

Os estudos de têxteis arqueológicos a través de técnicas de espectroscopia Raman estão sendo complementadas com estudos de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de pesticidas em amostras de têxteis antigos. Krug et al (2014) utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X portátil realizaram análises *in situ* de produtos tóxicos (pesticidas e biocidas) na coleção de têxteis do Museu Histórico Alemão de Berlim. Neste estudo, foi utilizado o espectrômetro portátil XRF TRACER III-SD (Bruker Nano GmbH) com um *spot* de interação ca. 4 mm. Todas as medidas foram realizadas com um tubo de Rh de baixa potência (1-W), os parâmetros de excitação foram 15 kV e 55 µA para a determinação do Cl e 40 kV e 5 µA para a detecção dos elementos, tais como Pb, As e Hg. Para evitar danos de radiação nas amostras, somente uma medida foi realizada com tempo de aquisição de 50s (live time). A fim de eliminar a influência de raios-X Rh-L do tubo na detecção do Cl, utilizaram um filtro de Teflon (3 keV) para bloquear a radiação do tubo na faixa de energia correspondente.

Foram analisadas 150 amostras de têxteis arqueológicos por pXRF. Excluindo os elementos químicos encontrados em pequenas quantidades e que não apresentam um potencial perigo para os têxteis e a saúde foram identificados os elementos Pb, Hg, As e Cl em diferentes amostras. Os elementos Hg e As não foram comumente encontrados em todos os objetos estudados, o Pb foi detectado com maior frequência e o Cl foi encontrada em quase todas as amostras. O Pb pode ser atribuído ao tratamento com pesticidas, tecnologia de produção ou a poluição do ar e o Cl indicaria a aplicação de biocidas organoclorados nos tratamentos de proteção realizados no passado.

Mas também o Cl pode vir a partir do processo de manufatura (uso de SnCl<sub>2</sub> como mordente ) e o uso de tecidos como roupas (suor e poeira contendo NaCl e KCl). Os elementos Pb, As e Hg também foram utilizados para o tingimento dos têxteis. Como um exemplo, o elemento As foi utilizado para o tingimento com índigo, o Hg foi um agente amplamente utilizado na manufatura de chapéus e o Pb foi

amplamente utilizado como mordente. Assim, está provado que os compostos tóxicos e alérgicos estão nos objetos têxteis, mas sua origem não está verificada.

## 2.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 2

Appoloni, C.R., F.R. Espinoza Quiõones, P.H.A. Aragão,, A.O. dos Santos, L.M. da Silva, P.F. Barbieri, V.F. do Nascimento Filho, M.M. Coimbra. EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. *Radiation Physics and Chemistry* 61 (2001) 711–712.

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 Spectrom.* 2006; 35: 190–194.

Brenda Doherty, Costanza Miliani, Ina Vanden Berghe, Antonio Sgamellotti and Brunetto Giovanni Brunetti. Micro-Raman spectroscopic study of artificially aged natural and dyed wool. *J. Raman Spectrosc.* 2008; 39: 638–645.

Calza Cristiane, Marcelino J. Anjos, Maria Izabel M. S. Bueno, Sheila Mendonça de Souza, Antonio Brancaglioni Jr, Tânia A. Lima and Ricardo Tadeu Lopes. XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy. *X-Ray Spectrom.* 2007; 36: 348–354.

Calza Cristiane, Andrea Pedreira and Ricardo Tadeu Lopes. Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system. *X-Ray Spectrom.* 2009, 38, 327–332.

Christina Papachristodoulou , Artemios Oikonomou, Kostas Ioannides, Konstantina Gravani. A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy,



multivariate statistics and mineralogical analysis. *Analytica Chimica Acta* 573–574 (2006) 347–353.

Edgar Casanova-González, Angélica García-Bucio, José Luis Ruvalcaba-Sil, Víctor Santos-Vasquez, Baldomero Esquivel, Tatiana Falcón, Elsa Arroyo, Sandra Zetina, María Lorena Roldán and Concepción Domingo. Surface enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 1551–1559.

Galli A. and Bonizzoni L. True versus forged in the cultural heritage materials: the role of PXRF analysis. *X-Ray Spectrom.* **2014**, 43, 22–28.

Akio Ikeoka, C. R. Appoloni, P. S. Parreira, F. Lopes and A. M. Bandeira. PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. *X-Ray Spectrom.* **2012**, 41, 12–15.

Akio Ikeoka. Análise de Cerâmicas de Quatro Sítios Arqueológicos (MAE SP) por seis Métodos Analíticos Atômicos, Moleculares e Nucleares. **2014**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

Katja Kavkler, Andrej Demsar. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* *Spectrochimica Acta Part A* 78 (2011) 740–746.

Letizia Bonizzoni, Anna Galli, Marco Gondola and Marco Martini. Comparison between XRF, TXRF, and PXRF analyses for provenance classification of archaeological bricks. *X-Ray Spectrom.* **2013**, 42, 262–267.

Li-Ling Cho. Identification of textile fiber by Raman micro spectroscopy. *Forensic Science Journal.* **2007**;6 (1):55-62.

Maja D Gajić-Kvašček, Milica D Marić-Stojanović, Radmila M Jančić-Heinemann, Goran S Kvašček and Velibor Dj Andrić. Non-destructive characterisation and

classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition. *Chemistry Central Journal* **2012**, 6, 102.

Mónica Breitman, Sergio Ruiz-Moreno and Alejandro L'opez Gil. Experimental problems in Raman spectroscopy applied to pigment identification in mixtures. *Spectrochimica Acta Part A* 68 (**2007**) 1114–1119.

N.D. Bernardino, D.L.A. de Faria, A.C.V. Negrón. Applications of Raman spectroscopy in archaeometry: An investigation of pre-Columbian Peruvian textiles. *Journal of Archaeological Science: Reports* 4 (**2015**) 23–31.

Nicola Forster, Peter Grave, Nancy Vickery and Lisa Kealhofer. Non-destructive analysis using PXRF: methodology and application to archaeological ceramics. *X-Ray Spectrom.* **2011**, 40, 389–398.

Peter Vandenaabeele and Luc Moens. Some ideas on the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of art and archaeological objects. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 1545–1550.

Renato P. Freitas, Cristiane Calza, Tania A. Lima, Angela Rabello and Ricardo Tadeu Lopes. EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics. *X-Ray Spectrom.* **2010**, 39, 307–310.

Robert J. Speakman , Nicole C. Little, Darrell Creel, Myles R. Miller, Javier G. Iñáñez . Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers? A comparison with INAA using Mimbres pottery from the American Southwest. *Journal of Archaeological Science* 38 (**2011**) 3483e3496.

Silvia Bruni, Vittoria Guglielmi and Federica Pozzi Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on silver colloids for the identification of ancient textile dyes: Tyrian purple and madder *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 175–180.

Sonja Krug, Oliver Hahn. Portable X-ray fluorescence analysis of pesticides in the textile collection at the German Historical Museum, Berlin. *Studies in Conservation* **2014** Vol. 59 No. 6.

### 3 CAPÍTULO 3

#### 3.1 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

Quando a radiação eletromagnética penetra num meio material, três possibilidades de interação podem ocorrer entre o fóton e o meio: transmissão do fóton sem ocorrer nenhuma interação, absorção total do fóton e espalhamento do fóton. A probabilidade de ocorrer uma dessas interações depende da energia do fóton incidente, número atômico e a densidade do meio. Esta probabilidade é, normalmente, expressa como uma grandeza chamada seção de choque (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

No entanto, os mecanismos de interação da radiação eletromagnética com a matéria estão bem estabelecidos na literatura, a seguinte tabela mostra os principais processos de interação dos raios X com a matéria para os fins deste trabalho.

Tabela 3.1 Principais interações dos raios X

Processo	Dependência da seção de choque com o número atômico Z	Intervalo de energia de maior probabilidade de ocorrência	Tipo de interação dos raios X
Efeito fotoelétrico	$Z^4$ (baixa energia) $Z^5$ (alta energia)	1 – 500 keV	Absorção total da energia
Espalhamento Compton (inelástico)	Z	10 – 1000 keV	Perda parcial da energia
Espalhamento Rayleigh e Thomson (elásticos)	$Z^2$ (baixo ângulo) $Z^3$ (alto ângulo)	1 – 500 keV	Sem perda de energia (elástico)

Fonte: Adaptado de Boldo (2012).

Nas seguintes seções apresentamos uma descrição resumida dos processos de interação dos raios X da Tabela 3.1. Fonte Lopes, 2014.

### 3.2 EFEITO FOTOELÉTRICO

O processo de interação entre um fóton e um elétron fortemente ligado a um átomo é chamado efeito fotoelétrico. Nessa interação o fóton incidente transfere toda sua energia para um elétron da camada interna (por exemplo, K) de um determinado átomo do material e este elétron é ejetado do átomo (fotoelétron) com uma determinada energia cinética (T) dada pela equação (3.1). (CESAREO, 2000; KAPLAN,1978; LEO, 1994, Eisberg e Resnick).

$$T = h\nu - E_K \quad (3.1)$$

Na qual, T é a energia cinética do fotoelétron,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente e  $E_K$  é a energia de ligação do elétron na camada K.

O elétron ejetado cria uma vacância que será ocupada por elétrons de órbitas mais externas (L, M,...). Nessa transição eletrônica ocorre a emissão de um fóton (raios-X característico) cuja energia será igual à diferença de energia entre os dois orbitais. A seguinte figura mostra o esquema representativo do efeito fotoelétrico (Akio keoka, 2014).

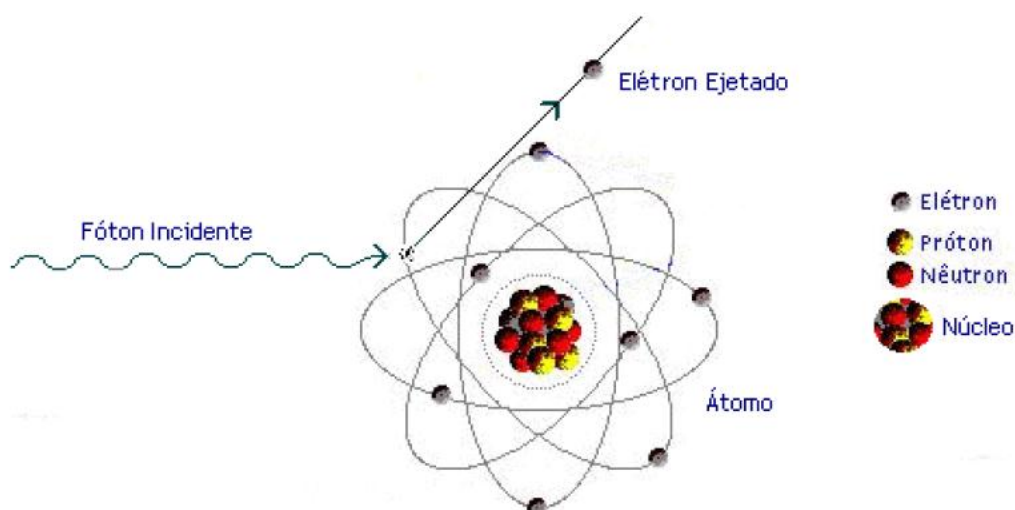


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico. Fonte Ikeoka, 2014

A maior probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é para fótons incidentes de baixas energias e interações com materiais absorvedores de alto número atômico ( $Z$ ). A seção de choque para que o efeito fotoelétrico ocorra é dada pela seguinte equação.

$$\tau \cong \text{constante} \times \frac{Z^n}{E_\gamma^{3,5}} \quad (3.2)$$

sendo  $Z$  o número atômico do elemento que compõe o material absorvedor,  $E_\gamma$  é a energia do fóton incidente e  $n$  varia entre 4 e 5 (KNOLL, 2000; LEO, 1994).

No efeito fotoelétrico também pode ocorrer a emissão de elétrons Auger, onde após a remoção do elétron da camada interna o átomo excitado retorna a seu estado fundamental sem emitir radiação.

Nesse processo o excesso de energia é liberado pela emissão de um elétron de camada mais externa, ou seja, quando um elétron da camada K é ionizado deixando uma vacância, um elétron da camada L ou M preenche a vacância da camada K. A energia liberada nesse decaimento é utilizada para liberar um outro elétron externo (elétron Auger), (KNOLL, 2000; LEO, 1994; TAUHATA, 2003). O efeito Auger esta representado na figura abaixo

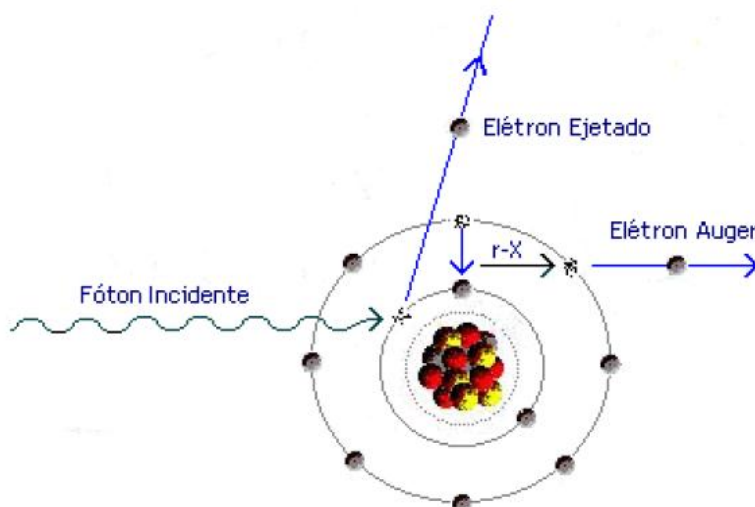


Figura 3.2 - Esquema representativo do Efeito Auger. Fonte Akio Ikeoka, 2014

### 3.3 ESPALHAMENTO COMPTON

Em 1920 A. H. Compton investigou o espalhamento de raios X monocromáticos a partir de vários materiais e observou que, após o espalhamento, a frequência dos raios X diminuiu e, além disso, observou que a seção de choque do espalhamento depende da frequência do fóton incidente. Para entender esses dois resultados experimentais, A. H. Compton utilizou a teoria da mecânica quântica e relativista para descrever esses fenômenos (MIT Department of Physics, "The Compton Effect", 2002).

Assim, sabemos hoje que, no modelo do espalhamento Compton, um fóton de energia  $E_0$  colide inelasticamente com um elétron orbital do átomo e uma vez que a energia do fóton incidente é muito maior do que a energia de ligação do elétron orbital, este elétron pode ser considerado como um elétron "livre e estacionário" (elétrons das camadas externas).

Na colisão o fóton incidente de energia  $E_0$  transfere parte de sua energia para o elétron "livre". Como resultado da colisão o fóton incidente é espalhado com uma

energia  $E$  menor que  $E_0$  e o elétron “livre” é ejetado da eletrosfera do átomo com uma energia cinética  $E_e = E_0 - E$ . Este elétron é agora chamado elétron de recuo.

Na seguinte figura o espalhamento Compton é representado com o fóton e o elétron de recuo espalhados em um ângulo  $\theta$  e  $\varphi$  em relação à direção do fóton incidente respectivamente.

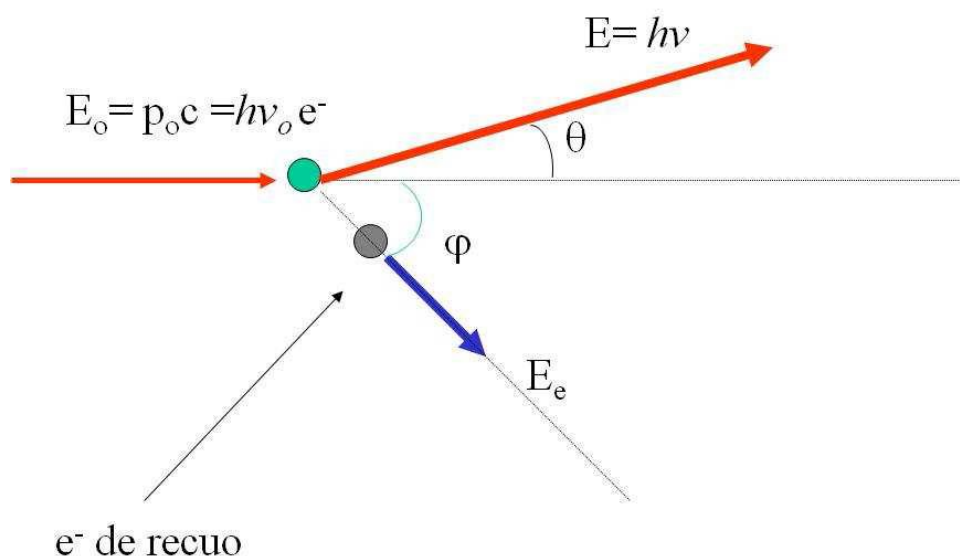


Figura 3.3 - Diagrama esquemático do espalhamento Compton

A equação que relaciona a energia do fóton espalhado  $E$  em função da energia  $E_0$  e o ângulo de espalhamento  $\theta$  é obtida a partir da aplicação simultânea das leis de conservação de energia e momento relativísticos para as partículas envolvidas nesse processo de interação. O resultado para a energia do fóton espalhado em termos da frequência é dada por:

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{m_0 c^2} (1 + \cos \theta)} \quad (3.3)$$



onde,  $m_0c^2$  é a energia de repouso do elétron (511 keV),  $h\nu$  é a energia do fóton espalhado,  $h\nu_0$  é a energia do fóton incidente e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento do fóton incidente em relação à direção de incidência. O ângulo de espalhamento do fóton pode ir de  $\theta=0$  (espalhamento frontal) até  $\theta=180^\circ$  (retro-espalhamento), passando por  $\theta=90^\circ$  (espalhamento lateral). (KNOLL, 2000; LEO, 1994).

Por outro lado, quando a energia do fóton incidente é maior do que a energia de ligação dos elétrons orbitais do átomo a probabilidade de ocorrer o espalhamento Compton cresce. Essa probabilidade de interação através do efeito Compton (ou sua secção de choque) foi derivada em 1929 por Oskar Klein e Yoshio Nishina e é conhecida como equação de Klein-Nishina:

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = Z r_0^2 \left( \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \left( 1 + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta) [1 + \alpha(1 - \cos \theta)]} \right) \quad (3.4)$$

na qual  $\alpha = \frac{h\nu_0}{m_0c^2}$ ,  $r_0$  é o rádio do elétron clássico e o  $Z$  é o número atômico (KNOLL, 2000).

### 3.4 ESPALHAMENTO RAYLEIGH

O espalhamento Rayleigh (também conhecido como espalhamento elástico ou coerente) é um processo de interação da radiação com a matéria, no qual os fótons são espalhados elasticamente por elétrons atômicos fortemente ligados à eletrosfera e o átomo não é ionizado nem excitado. Nessa interação o átomo todo absorve o recuo e o fóton é espalhado sem perda de energia, mudando apenas a direção do seu momento linear. A figura 3.4 mostra o espalhamento Rayleigh.

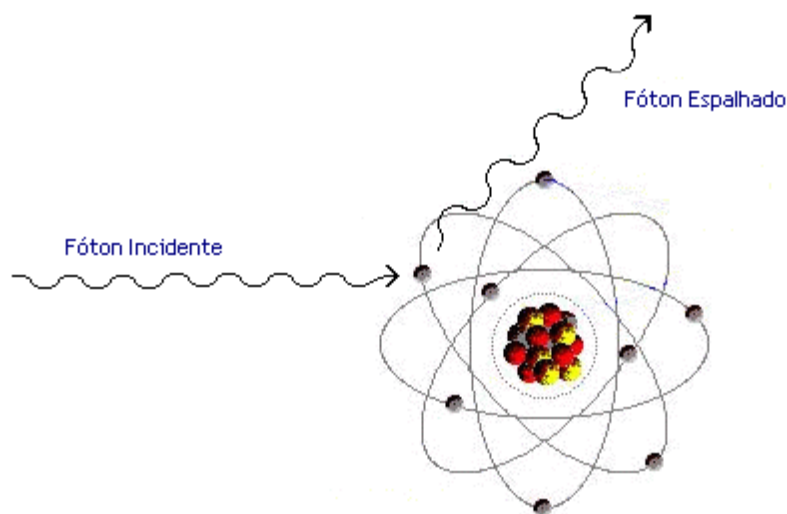


Figura 3.4 - Diagrama representando o espalhamento Rayleigh.

A probabilidade de ocorrência do espalhamento Rayleigh é para fótons incidentes de baixa energia e materiais absorvedores de alto número atômico  $Z$ . (KNOLL, 2000; TAUHATA, 2003).

No modelo de Rayleigh a intensidade da radiação espalhada por um átomo é a superposição coerente das amplitudes de onda espalhadas por cada um dos elétrons do átomo e a direção de espalhamento predominante é para frente. A seção de choque para o espalhamento Rayleigh é dada pela equação,

$$d\sigma_R = \left( \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m} \right) |f_\theta|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) d\Omega \quad (3.5)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $e$  é a carga do elétron,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $f_\theta$  é o fator de espalhamento atômico e  $d\Omega$  é o ângulo sólido entre  $\theta$  e  $f_\theta$  (BURCHAM, 1974).

### 3.5 PRODUÇÃO DE PARES

Para fins de comparação da dependência da energia do fóton incidente com o número atômico do material absorvedor descrevemos brevemente a produção de pares. O fenômeno de produção de pares ocorre quando a energia do fóton incidente possui uma energia igual ou superior à soma de energias de repouso do elétron e do pósitron, isto é,  $E_{\min} \geq 2m_0 c^2$ .

Assim, quando fótons com energias  $E_{\min} \geq 1,022 \text{ MeV}$  passam perto de núcleos de número atômico elevado, que produz um intenso campo elétrico, eles interagem com o campo elétrico transformando toda sua energia em massas de repouso e energia cinética de um par elétron / pósitron por meio da reação  $\gamma \rightarrow e^- + e^+ + \text{energia cinética}$ , como mostra a Figura 3.5. (W. R. Leo, Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments, KNOLL, G F.. Radiation Detection and Measurement, A. Das e Th. Ferbel, Introduction to Nuclear and Particle Physics).

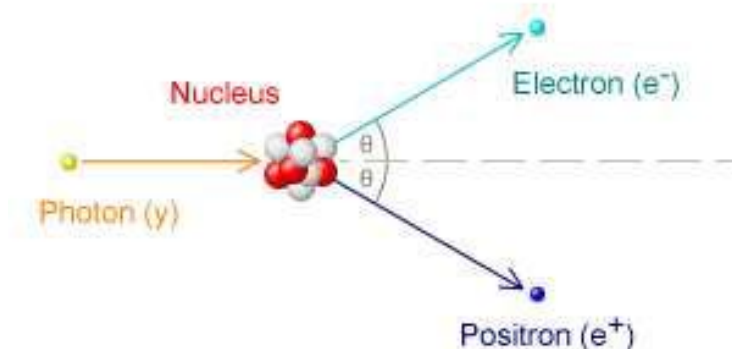


Figura 3.5 - Diagrama representando o fenômeno de produção de pares. Fonte capítulo 11\_if\_ufrj.

A equação que descreve a seção de choque para a produção de pares no campo de um núcleo (ou pela interação com o campo elétrico de um elétron orbital) é dada por (Paulo R. Costa. DFN/IFUSP INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA),

$$\sigma_p = \alpha r_e^2 Z^2 P(h\nu, Z) \quad (3.6)$$

na qual,  $\alpha$  é a constante de estrutura fina ( $\alpha=1/137$ ),  $r_e$  é o raio clássico do elétron,  $Z$ , é o número atômico do absorvedor e  $P(h\nu, Z)$  é função da energia do fóton e do número atômico  $Z$  do absorvedor.

A figura 3.6 ilustra as regiões de predominância do efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares em função da energia do fóton e o número atômico do material.

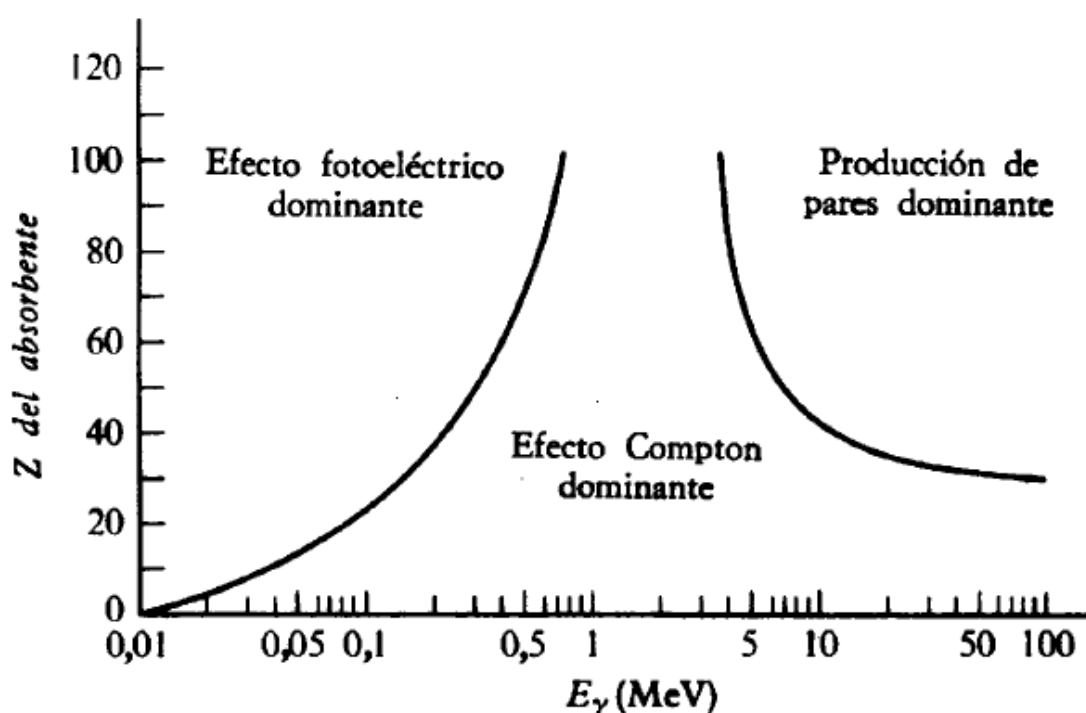


Figura 3.6 - Regiões de predominância do efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares em função da energia do fóton e do número atômico do material. Fonte: BURCHAM, 1974.

Conforme a Figura 3.6 o efeito fotoelétrico ocorre com maior probabilidade para baixas energias, enquanto o espalhamento Compton ocorre para energias intermediárias e a produção de pares produz-se acima de um limiar de energia. Vale ressaltar que o espalhamento Rayleigh (coerente) também ocorre para baixas energias.

### 3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 3

A. Das e Th. Ferbel, Introduction to Nuclear and Particle Physics.

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

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

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

Okuno, E.; Yoshimura, E.M. *Física das Radiações*. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

Paulo R. Costa. DFN/IFUSP. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMMA COM A MATÉRIA.

W. R. Leo, Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments.

Yoshimura, E.M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. Revista Brasileira de Física Médica. 2009; 3(1):57-67. Disponível em: [http://www.abfm.org.br/rbfm/publicado/RBFM\\_v3n1\\_57-67.pdf](http://www.abfm.org.br/rbfm/publicado/RBFM_v3n1_57-67.pdf).

## 4 CAPÍTULO 4

### 4.1 RAIOS X

O físico Wilhelm Conrad Röntgen quando estava estudando a passagem de uma corrente elétrica através de um gás a baixa pressão num tubo de raios catódicos, descobriu acidentalmente os raios X em 1895 e graças a essa descoberta Röntgen recebeu em 1901 o primeiro Prêmio Nobel de Física. Posteriormente, Röntgen e seus contemporâneos realizaram vários estudos sobre a natureza dos raios X e verificaram experimentalmente que satisfazem as propriedades ondulatórias de polarização, difração, reflexão e refração e por tanto foram classificados como radiação eletromagnética de baixo comprimento de onda, o seja de alta energia (Eisberg R.M., 1961).

A seguinte figura mostra o espectro de ondas eletromagnéticas no qual se observa o intervalo de localização do comprimento de onda  $\lambda$  e a frequência  $\nu$  para os raios X.

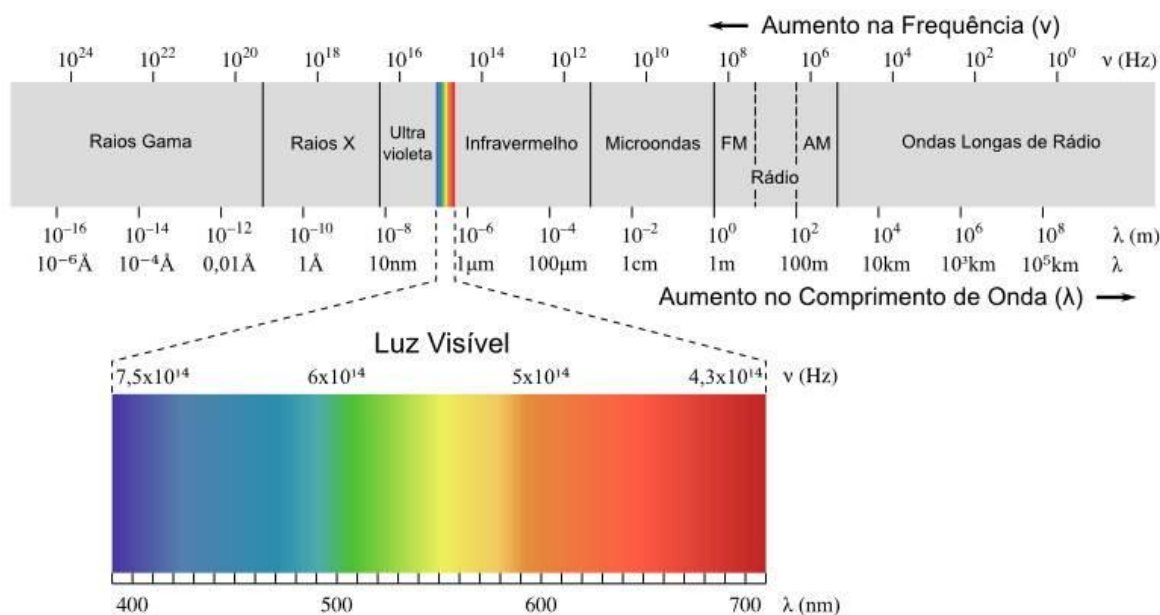


Figura 4.1 - Região dos raios X no espectro de ondas eletromagnéticas na qual se observa que os raios X tem frequência de onda aproximadamente entre  $10^{16}$  Hz e  $10^{20}$  Hz e comprimento de onda da ordem de  $\text{\AA}$ .

A energia dos fótons de raios X pode ser calculada combinando as equações  $E=h\nu$  e  $c=\lambda\nu$ , onde  $h$  é a constante de Plank e  $c$  a velocidade da luz. Assim a energia de um fóton de raios X em função do comprimento de onda (expressada em  $\text{\AA}$ ) é dada pela equação,

$$E(\text{keV}) = \frac{12,4}{\lambda} \quad (4.1)$$

O intervalo do comprimento de onda dos raios X está entre  $10^{-9}$  e  $10^{-11}$  metros e aplicando a equação (4.1) esses valores correspondem às energias entre 1 KeV a 100 KeV.

Os raios X podem ser produzidos de várias maneiras: desaceleração de elétrons de altas energias, emissão de raios X induzida por partículas (*Particle Induced X-ray Emission -PIXE*), aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz (*synchrotron radiation*), entre outras.

Para fins deste trabalho descreveremos sucintamente o mecanismo mais eficiente de produção de raios X através da desaceleração de elétrons tal como ocorre num tubo de raios X. A figura 4.2 mostra um esquema do tubo de raios X.

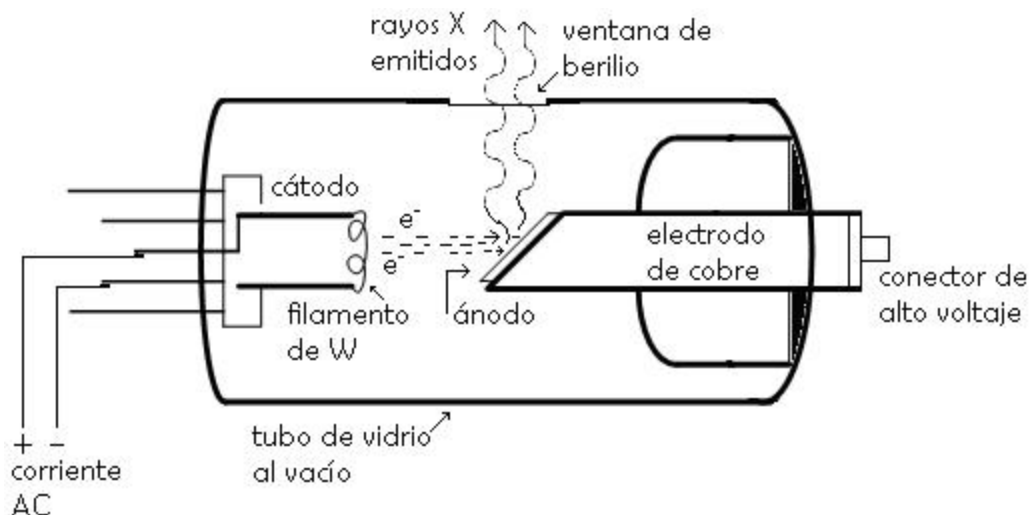


Figura 4.2 - Esquema de um tubo de produção de raios X.

Na Figura 4.2 os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados em direção ao ânodo (alvo) por um campo elétrico intenso devido à aplicação de uma tensão elétrica de alguns milhares de Volts entre catodo e ânodo.

Quando os elétrons atingem o ânodo perdem energia cinética através de interações coulombianas com os núcleos atômicos do material do alvo. Nessas interações os elétrons reduzem a sua energia cinética, mudam de direção e emitem a diferença de energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, denominadas de raios X de freamento ou *bremsstrahlung*. Este fenômeno ocorre com maior probabilidade na interação de elétrons com átomos de número atômico ( $Z$ ) elevado (Tauhata, 2003; Eisberg.R.M. and Resnick.R, 1962 ).

O processo de perda de energia cinética dos elétrons ao colidir com o material alvo ocorre de forma contínua. Isso significa dizer que, enquanto os elétrons penetram no material alvo não perdem toda a energia de uma única vez, eles reduzem a sua energia continuamente devido às interações com os campos coulombianos de outros átomos, gerando assim fótons de raios X com energias cada vez menores.



A Figura 4.3 ilustra o processo de produção de fótons de raios X de freamento.

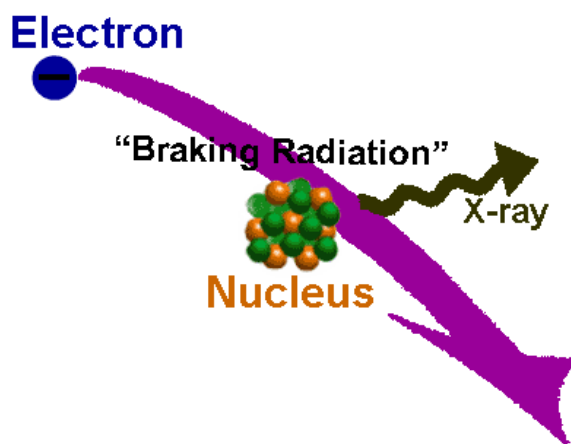


Figura 4.3 - Esquema de freamento responsável pela produção do espectro contínuo de raios X.

Na Figura 4.3 os elétrons no feixe incidente perdem diferentes quantidades de energia ao colidir com os núcleos do material alvo gerando assim fótons de raios X de diferentes energias (frequências). Desta forma a radiação de freamento caracteriza-se por ter uma distribuição contínua em energia para os fótons produzidos num tubo de raios X. A Figura 4.4 mostra as curvas de intensidade relativa dos raios X produzidos pelos elétrons em função do comprimento de onda.

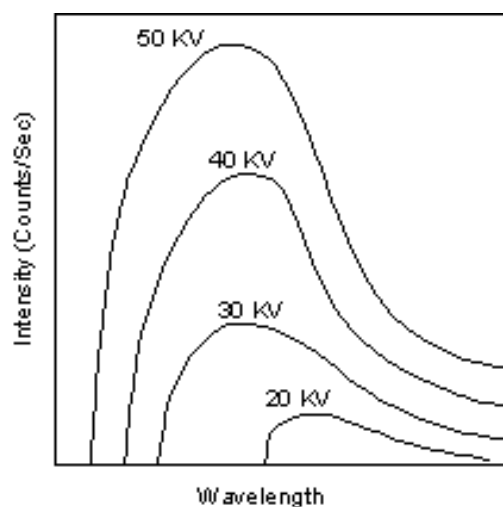


Figura 4.4 - Espectro contínuo de raios X emitido de um alvo de tungstênio para quatro diferentes valores de tensão elétrica (KV). (Eisberg R.M., 1961).

Conforme a Figura 4.4 os fótons de raios X podem ter comprimentos de onda desde  $\lambda_{\min}$  até  $\lambda \rightarrow \infty$  correspondentes às diferentes perdas em cada colisão. O fóton de menor comprimento de onda é emitido quando um elétron perde toda a sua energia durante a colisão e é dada por:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad (4.2)$$

na qual  $h$  é a constante de Plank,  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga do elétron e  $V$  a diferença de potencial aplicada ao tubo de raios X.

Por outro lado, eventualmente a energia de um elétron do feixe incidente pode tornar-se suficiente para retirar e ejetar um elétron atômico do material alvo, deixando o átomo num estado altamente excitado. O átomo-alvo ao voltar a seu estado fundamental emite fótons de alta energia, e, portanto de alta frequência, os quais correspondem aos raios X característicos do material alvo.

Assim, o espectro total de raios X emitido por um tubo de raios X consiste num espectro contínuo superposto a um espectro de linhas características do material alvo (anodo), como aparece ilustrado na Figura 4.5.

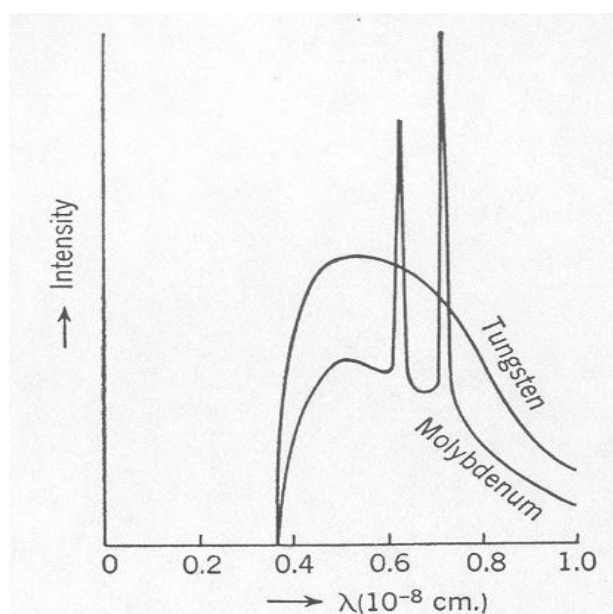


Figura 4.5 - Espectro de raios X produzido por um tubo de tungstênio

O contínuo provém do *bremstrahlung* gerado pelos elétrons desacelerados no espalhamento com os núcleos do átomo-alvo e as linhas são características dos átomos do anodo do tubo de raios X. (Eisberg, 1961).

#### **4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA**

Quando uma amostra é irradiada por fótons de raios X a radiação pode ser espalhada sem perda de energia (Rayleigh) ou com perda de energia (Compton) ou pode ser absorvida pelo material ionizando os átomos e como consequência criando vacâncias nas camadas eletrônicas (efeito fotoelétrico). Esses fenômenos foram descritos no capítulo 3.

A análise por fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para fins deste trabalho a análise por fluorescência de raios X consiste basicamente de três etapas: excitação dos elementos que constituem a amostra, emissão dos raios X característicos pela amostra e detecção e medida das intensidades dos raios X característicos como ilustrado na Figura 4.6.

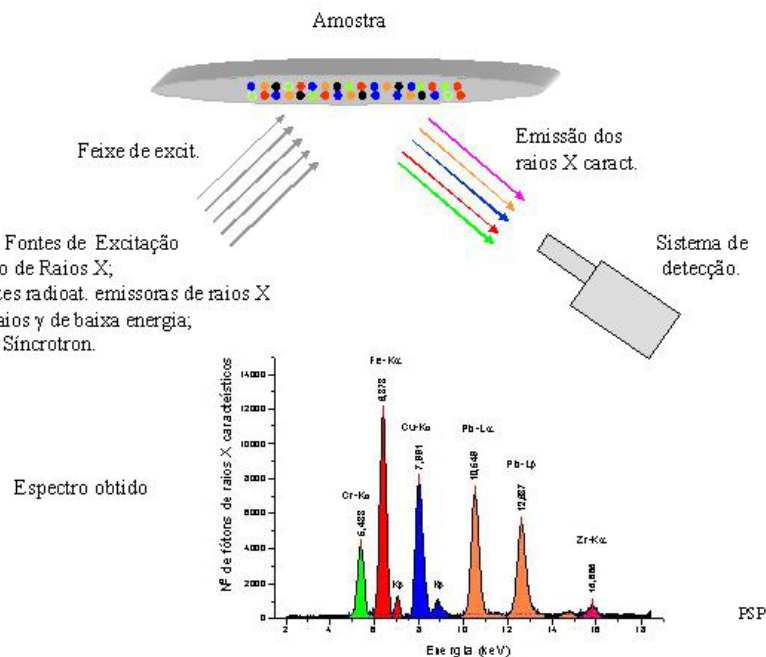


Figura 4.6 - Sistema de fluorescência de raios X: excitação da amostra, emissão dos raios X característicos e detecção dos raios X característicos (Parreira, 2008).

#### 4.2.1 Excitação de elementos químicos e emissão de raios X característicos

A Figura 4.6 mostra que as excitações dos elementos químicos da amostra podem ser realizadas por diversas fontes: raios X emitidos por tubos de raios X, luz síncrotron, fontes radioativas, raios gama emitidos por radioisótopos entre outros. Neste trabalho são utilizados os raios X emitidos por tubo de raios X para excitar os elementos das amostras.

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra podem ocorrer principalmente os fenômenos de espalhamento (Rayleigh e Compton) e a absorção dos raios X pelos átomos da amostra (efeito fotoelétrico) como foram expostos na seção 4.2 entre outros fenômenos dependendo da energia do feixe incidente.

O fóton de raio X ao excitar um átomo da amostra ejeta elétrons das camadas mais internas do átomo (K,L) através do efeito fotoelétrico e como consequência disso elétrons das camadas superiores realizam uma transição eletrônica para preencher essa vacância. Mas, para que ocorra isso a energia mínima de excitação deve ser

superior à energia de ligação do elétron na camada K ou L denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção.

A energia de ligação eletrônica para as diferentes camadas eletrônicas foi calculada aplicando-se o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio e combinada com correções experimentais de Moseley e é dada pela equação (4.3) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

$$E = \frac{m e^4 (Z - b)^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (4.3)$$

onde  $E$  é a energia de ligação eletrônica,  $m$  é a massa de repouso do elétron,  $e$  é a carga elétrica do elétron,  $Z$  é o número atômico do emissor de raios X,  $b$  é a constante de Moseley (que vale 1 para a camada K e 7,4 para a camada L),  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $h$  é a constante de Planck e  $n$  é o número quântico principal da camada (1 para K e 2 para L).

Substituindo na equação (4.3) os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia do raio X (em joules) é dada pela equação,

$$E = 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (4.4)$$

e sabendo-se que  $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ joule}$ , a equação (4.4) pode ser reescrita em termos de elétronvolts ( $eV$ ):

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (4.5)$$

ou seja, a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico  $Z$  (NASCIMENTO FILHO, 1999. Oton, 2012).

Se os fótons de raios X incidentes sobre a amostra possuem energias superiores às energias de ligação dos elétrons dada pela equação (4.5) ionizam as camadas mais internas dos átomos da amostra, criando de esta maneira vacâncias nas camadas eletrônicas onde os elétrons foram ejetados.

Após ocorrer a ionização do átomo, elétrons das camadas mais externas realizam saltos quânticos para preencher as vacâncias. Essa transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X (raios X característico do elemento), de energia característica e bem definida, cujo valor depende da diferença entre a energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos, como mostra a equação (4.6) (KNOLL, 2000; NASCIMENTO FILHO, 1999).

$$E_x = E_i - E_f \quad (4.6)$$

onde  $E_x$  é a energia do raio X característico,  $E_i$  e  $E_f$  são as energias do elétron nos estados inicial e final respectivamente.

Por tanto os raios X característicos são emitidos com energias dados pela equação (4.6). Caso o elétron ejetado seja da camada K, a vacância produzida poderá ser preenchida por um elétron da camada L. Isso, por sua vez, gera uma vacância nesse nível que poderá ser preenchido por um elétron da camada M e assim sucessivamente.

Para a nomenclatura,  $K_\alpha$  corresponde à transição de um elétron da camada L para a K;  $K_\beta$  corresponde à transição de um elétron da camada M para a K. Se ocorressem transições eletrônicas entre as camadas M e L teremos a emissão de raios X característicos  $L_\alpha$ , como mostra a figura 4.7 (EDUARDO I. JUSSIANI, 2011; Oton 2012 ).

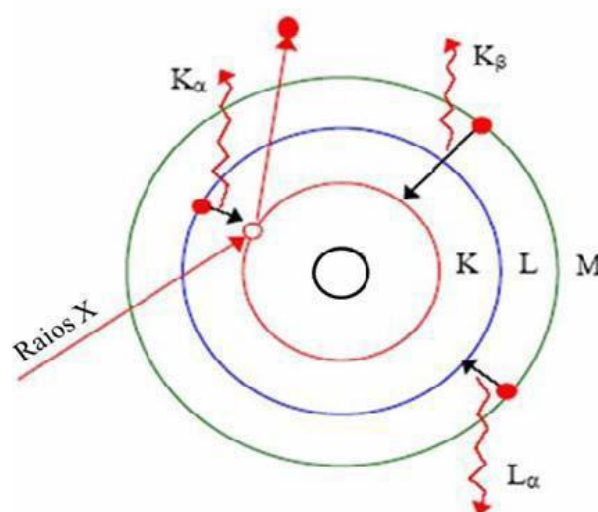


Figura 4.7 - Diagrama de emissão de raios X característicos (Ikeoka, 2015).

As linhas características  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  e  $L_{\alpha}$  foram definidas considerando que os elétrons da mesma camada têm a mesma energia. Mas, sabe-se que cada camada (nível) é dividida em vários sub níveis e os elétrons nesses sub níveis têm energias muito próximas, conforme pode ser visualizado na Figura 4.8 para o elemento ferro (NASCIMENTO FILHO, 1999).

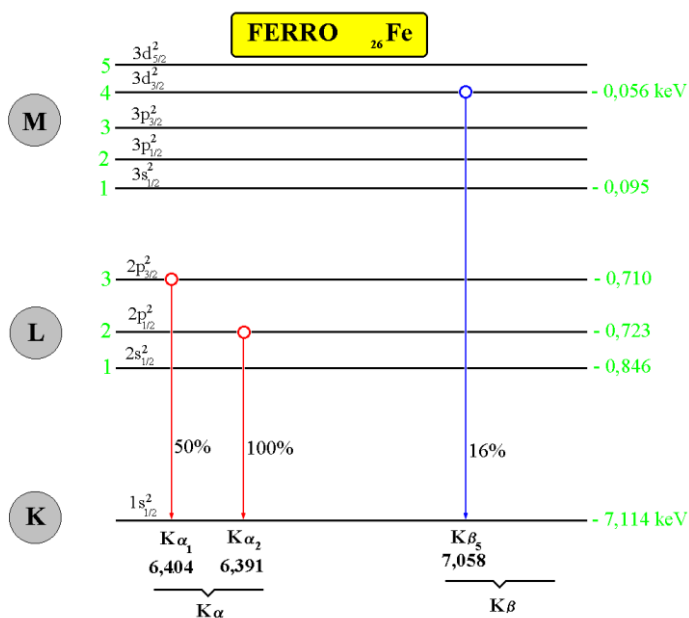


Figura 4.8 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Na Figura 4.8 pode-se observar que a camada L (por exemplo) é dividida em três sub-níveis  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  e estes possuem energias muito próximas e para fins deste trabalho será suficiente considerar unicamente as linhas características  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  e  $L_\alpha$ .

Por outro lado, os raios X característicos liberados por um átomo excitado podem ejetar elétrons mais externos do próprio átomo, e desse modo, ao invés de ser emitidos raios X característicos são emitidos elétrons. Estes elétrons são denominados de Elétrons Auger, conforme pode ser visualizado na figura 4.9 (KNOLL, 2000; LEO, 1994; TAUHATA, 2003).

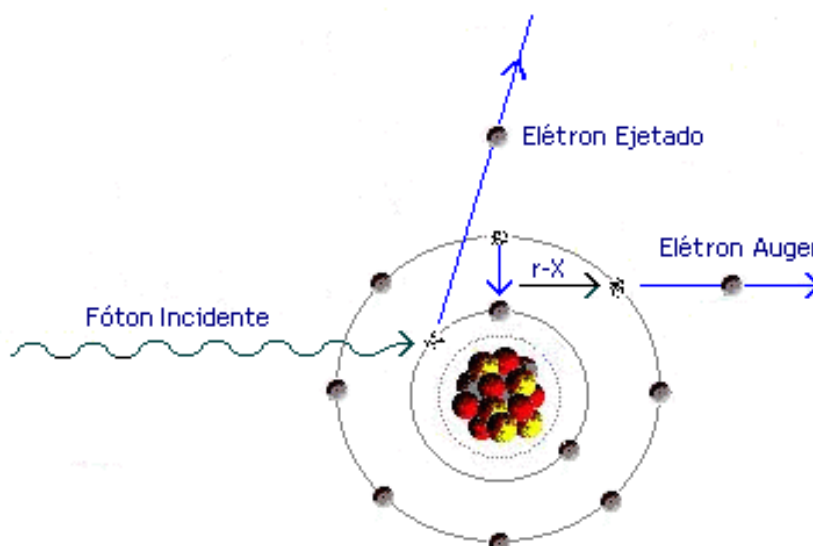


Figura 4.9 - Representação esquemática do efeito Auger (Ikeoka 2015).

O efeito Auger é predominante para elementos de baixo número atômico  $Z$  (KNOLL, 2000).

#### 4.2.2 Intensidade dos Raios X Característicos

Quando uma amostra é excitada com fótons de raios X, como as obtidas em tubos de raios X, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ( $K_\alpha$ , ou  $L_\alpha$ ) e a concentração de um elemento na amostra.



Assumindo uma amostra homogênea com espessura uniforme  $D$  e desprezando os efeitos de reforço, a intensidade da linha  $K_\alpha$  de um elemento de interesse produzida numa camada  $dx$  a uma profundidade  $x$  (Figura 4.10) é produto de três probabilidades.

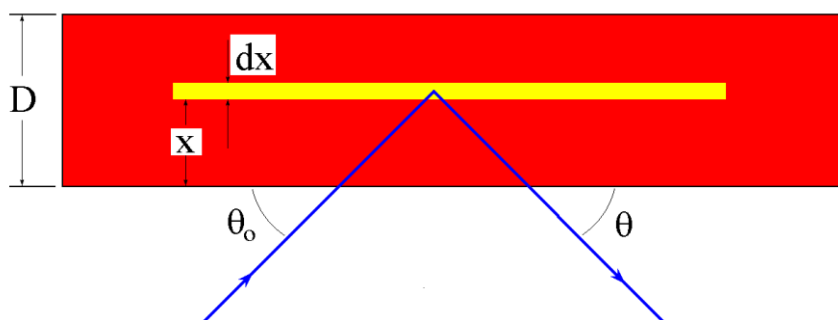


Figura 4.10 - Representação esquemática da geometria de excitação com feixe de raios X.

- A probabilidade **P1** da radiação de excitação atingir a camada  $dx$  a uma profundidade  $x$  e ionizar o átomo.
- A probabilidade **P2** da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada  $dx$ , com conseqüente produção de raios X  $K_\alpha$  característicos.
- A probabilidade **P3** do raio X  $K_\alpha$  característico produzido na camada  $dx$  não ser absorvido na espessura  $x$  e atingir o detector, produzindo um pulso eletrônico ou uma contagem (KNOLL, 2000).

Assim, a intensidade fluorescente  $I$  (ou a taxa de contagem) produzida pelo elemento de interesse contido na camada  $dx$  pode então ser escrita como (NASCIMENTO FILHO, 1999; LOPES, 2014):

$$I = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot C \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi} \quad (4.7)$$

Onde,

$I$  = intensidade do feixe de raio X detectado (cps);

$\rho_0$  = densidade da matriz ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$K$  = constante dos parâmetros fundamentais;

$\chi$  = coeficiente de absorção de massa total ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$G$  = fator de geometria;

$D$  = espessura total da amostra (cm);

$\varepsilon$  = eficiência do detector (fração).

$C$  = concentração do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra), ou seja, a concentração fracional do elemento em base de massa (Lopes, 2014).

Define-se

$$S = G \cdot \varepsilon \cdot K \quad (4.8)$$

onde  $S$  representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação (4.7) pode ser reescrita como:

$$I = S \cdot C \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi} \quad (4.9)$$

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração  $C$  do elemento em base de massa (grama do elemento/grama de amostra), prefere-se referir à densidade superficial  $c$  do elemento na amostra (grama do elemento na amostra /  $\text{cm}^2$ ), ou seja:

$$C = \frac{c}{\rho_0 D} \quad (4.10)$$

Com isso, a equação (4.9) toma a forma:

$$I = S \cdot c \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\rho_0 D \chi} \quad (4.11)$$

A razão apresentada na equação (4.11) é denominada de fator de absorção  $A$  para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\rho_0 D \chi} \quad (4.12)$$

e desse modo a equação (4.11) pode ser reescrita na forma:

$$I = S \cdot c A \quad (4.13)$$

Através desta equação podemos ver que a intensidade fluorescente é proporcional à concentração do elemento na amostra.

Dependendo do tipo de amostra o fator de absorção  $A$  equação (4.12) pode adotar duas formas diferentes.

- Para amostras consideradas finas o termo  $\chi \rho_0 D \rightarrow 0$  então  $e^{-\chi \rho_0 D} \rightarrow 1 - \chi \rho_0 D$ . Nesse caso o fator de absorção tem valor unitário, ou seja,  $A=1$ .
- Para amostras consideradas espessas o termo  $\chi \rho_0 D \rightarrow \infty$  e o termo  $e^{-\chi \rho_0 D} \rightarrow 0$ , então  $A = \frac{1}{\chi \rho_0 D}$ .

### 4.2.3 Rendimento de Fluorescência

Uma vez excitado o átomo, o decaimento a seu estado fundamental (desexcitação) pode ocorrer através de dois processos:

- a) A probabilidade dos raios X característicos escaparem do átomo e de esta maneira contribuir para uma radiação característica do átomo.
- b) A probabilidade dos raios X característicos serem absorvidos pelo próprio átomo durante o caminho de saída e como consequência ejetar elétrons das camadas mais externas (efeito Auger).

Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de raios X característicos efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada, definida como:

$$W_K = \frac{N_f}{N_K} \quad (4.14)$$

na qual,  $N_f$  é o número de raios X característicos que efetivamente abandonaram o átomo e  $N_k$  é número de vacâncias na camada  $K$ .

A emissão Auger é mais provável para átomos de baixo número atômico enquanto a emissão de raios-X característicos é mais provável em átomos de alto número atômico, como mostra a figura 4.11.

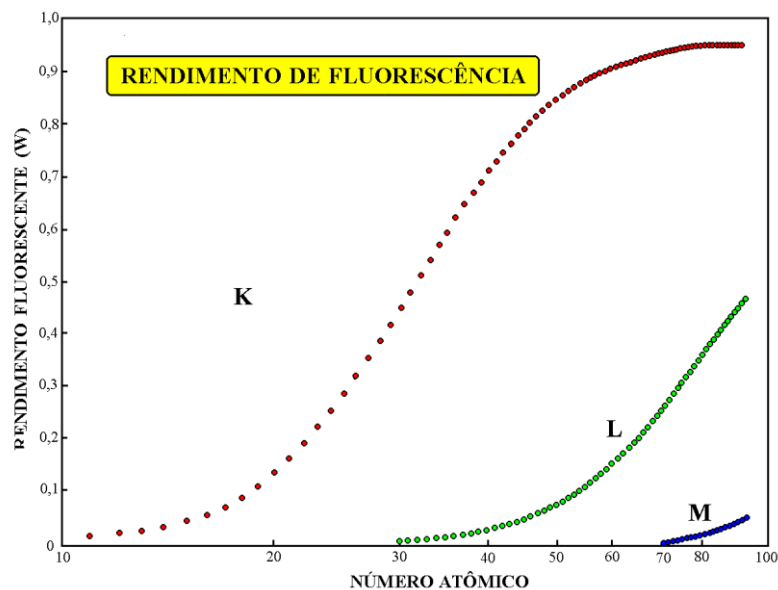


Figura 4.11 - Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M em função do número atômico dos elementos. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

#### 4.2.4 Detecção de Raios X Característicos

Na técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão em Energia (EDXRF) os raios X característicos emitidos por uma dada amostra podem ser detectados pelos seguintes dispositivos:

- I. Detectores proporcionais a gás e de cristal cintilador (como, por exemplo, de iodeto de sódio NaI(Tl)), denominados de baixa resolução.
- II. Detectores semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro, denominados de alta resolução.

Os detectores de semicondutores dopados como o de Si(Li) e Ge(Li) utilizam sistemas de refrigeração por criogenia. Enquanto que a nova geração de detectores de semicondutores de silício dopados do tipo Si-PIN e SDD (*Silicon Drift Diode*) utilizam o sistema de refrigeração eletrônica por efeito Peltier.

Neste trabalho foi utilizado o detector do tipo SDD (*Silicon Drift Diode*). Um esquema do fotodiodo de este detector é mostrado na Figura 4.12.

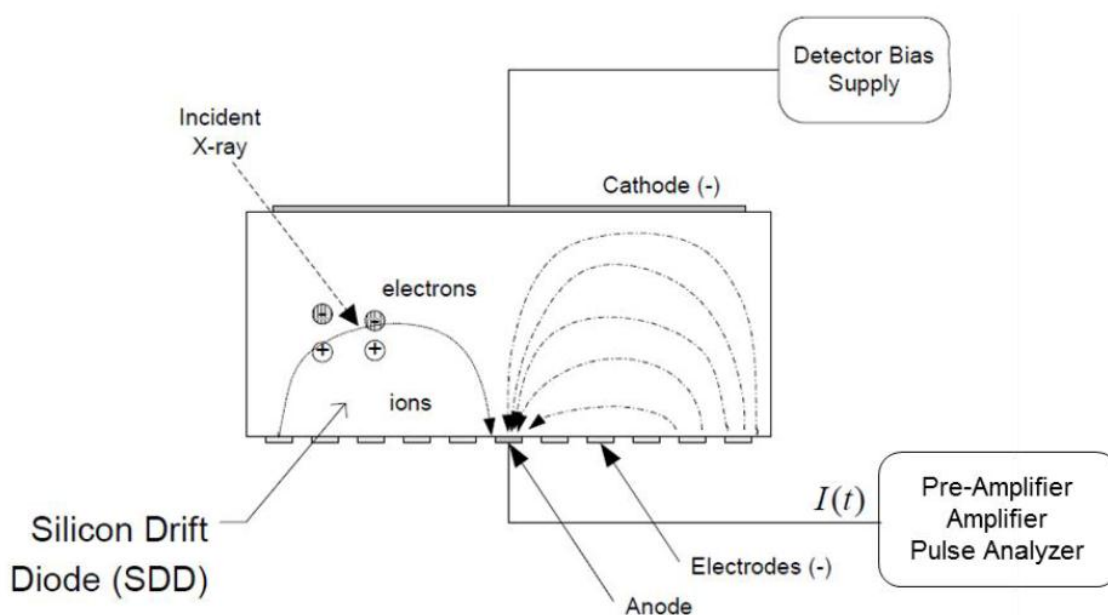


Figura 4.12 - Esquema ilustrando o funcionamento do detector de SDD (Ottoni, 2015).

Este detector utiliza um cátodo plano e um ânodo pequeno cercado por uma série de eletrodos. O detector SDD possui simetria cilíndrica, de modo que o ânodo é um pequeno círculo e os eletrodos são concêntricos anelares. Estes eletrodos são polarizados criando um campo elétrico que guia os elétrons através do detector até o ânodo (Ottoni, 2015).

No esquema mostrado na Figura 4.12, cada raio X característico ao penetrar no cristal gera pares elétron-buraco, sendo que o número de pares é proporcional à energia do raio X característico. Assim, os elétrons produzidos no detector são coletados e convertidos através de um circuito de amplificação, em um pulso elétrico com intensidade proporcional ao número de elétrons, e, conseqüentemente, proporcional à energia do raio X característico. Na saída obtém-se um espectro de energias com picos que representam as energias dos raios X característicos e as alturas dos picos (intensidades) depende do número de raios X característicos detectados.

Na análise por EDXRF, a detecção dos raios X característicos é basicamente constituído por: um sistema detector-amplificador, um analisador de pulsos multicanal

acoplado a um sistema de aquisição de dados e um microcomputador. O multicanal separa os pulsos elétricos provenientes do sistema detector-amplificador em cada canal de acordo com a sua altura (intensidade), ou seja, ele irá separar em cada canal os pulsos referentes a uma determinada energia do raio X característico.

O sistema de aquisição de dados e o microcomputador recebem os pulsos já separados por canais e os transforma em espectros de energia, gráficos que apresentam as contagens de pulsos em função dos canais do detector. Nestes espectros, a área sob o pico é proporcional à intensidade dos fótons de raios X emitidos por um elemento e consequentemente proporcional à concentração do elemento em questão na amostra (Parreira, 2006; Ikeoka, 2014).

#### **4.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 4**

EDUARDO I. JUSSIANI, CARLOS R. APPOLONI e FÁBIO LOPES. ANÁLISE DE PADRÕES DE PIGMENTOS POR EDXRF PORTÁTIL. LFNATEC Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 15, n. 01, julho 2011.

EISBERG, R. M. Fundamentos da Física Moderna. Ed. Guanabara Dois S.A. 1961.

AKIO IKEOKA, R. ANÁLISE DE CERÂMICAS DE QUATRO SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS (MA E SP) POR SEIS MÉTODOS ANALÍTICOS ATÔMICOS, MOLECULARES E NUCLEARES. 2014. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

KNOLL, G. Radiation detection and measurement. 3. ed. New York: John Wiley and Sons, 2000. 796 p.

OTON HENRIQUE MARCORI. Metodologias analíticas atômico-nucleares aplicadas ao estudo de cerâmicas arqueológicas. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

Otoni Viviani de Campos Pedro Herzilio. Caracterização de pinturas da artista Anita Malfatti por meio de técnicas não destrutivas. Tese, IF USP 2015.

Parreira Paulo Sergio. Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, 2006.

PAULO S. PARREIRA, TIAGO D. GALVÃO e CARLOS R. APPOLONI. ANÁLISE DE JOIAS PERTENCENTES AO ACERVO DO MUSEU HISTÓRICO NACIONAL POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL. Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física 2008.

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



## 5 CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA E CLASSIFICAÇÃO DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DE TIWANAKU E ACHOCALLA POR PXXR

### 5.1 INTRODUÇÃO

A seguinte figura mostra a localização dos sítios arqueológicos de Tiwanaku e Achocalla na Bolívia.

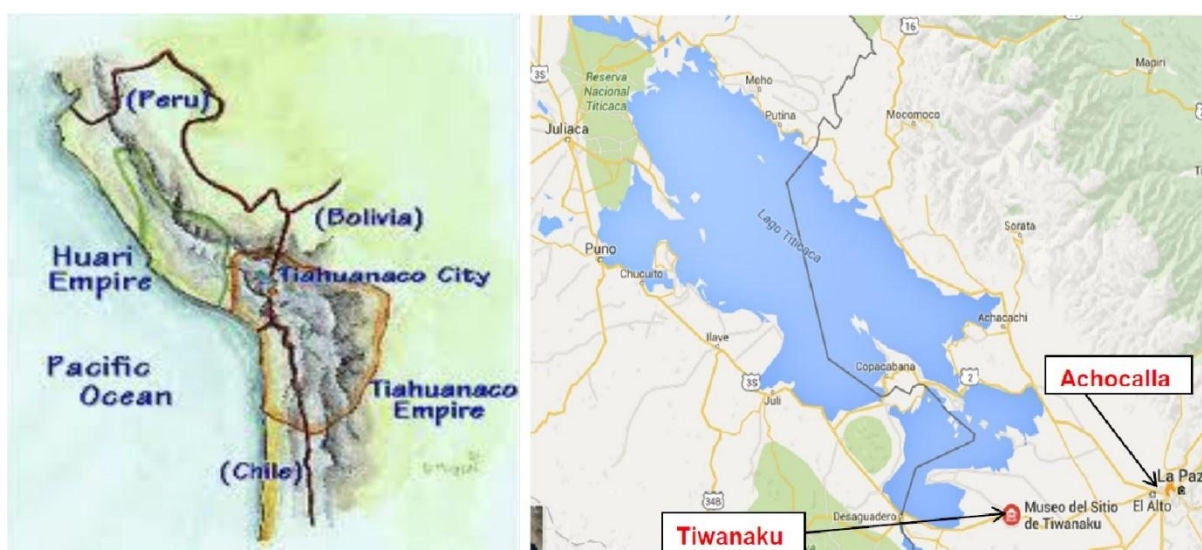


Figura 5.1 - Localização do império de Tiwanaku. O lado esquerdo mostra a expansão de Tiwanaku no período pré-hispânico e o lado direito mostra a localização atual dos sítios arqueológicos de Tiwanaku (capital) e Achocalla.

A cultura de Tiwanaku se estabeleceu na bacia do Lago Titicaca e teve diferentes períodos de desenvolvimento tecnológico e cultural e divide-se nos seguintes períodos: arcaico (Pré - 1500 AC), formativo cedo (1500 AC - 800 AC), formativo médio (800 AC - 200 AC), formativo tardio (200 AC – 500 DC) e o período Tiwanaku (500 DC – 1100 DC).

Os períodos da cultura de Tiwanaku se caracterizaram por atingir progressivamente diferentes níveis de desenvolvimento tecnológico na fabricação de objetos em: cerâmicas, metais, ligas, tecidos, líticos entre outros. Entretanto, esses avanços foram interrompidos posteriormente pela colonização espanhola. (Berenguer, 2000; Roddick, 2000).

No último período, Tiwanaku também se tornou a capital de um império em expansão e começou a enviar colonos para as terras baixas em ambos os lados dos Andes até abarcar amplas terras na costa do oceano Pacífico (Peru), vales e altiplanos da Bolívia, norte do Chile e lugares do noroeste da Argentina (Figura 5.1).

Além disso, em torno da capital Tiwanaku também houveram vários povoados considerados colônias do império de Tiwanaku como: Achocalla, Ilha do Sol, Ilha da Lua, Quiwaya e Pariti (este último descoberto em 2004) entre outros que hoje permanecem como sítios arqueológicos. Para fins deste trabalho, neste capítulo foram estudadas as cerâmicas arqueológicas pertencentes ao Museu de Tiwanaku e Achocalla (Paz, 2005; Villanueva, et al., 2012).

Por outro lado, as cerâmicas arqueológicas podem ser estudadas no contexto dos diferentes tipos de matéria prima (fontes de argila) utilizada para sua manufatura e os tipos de tecnologia empregada para sua produção (Tite, 2008; Montana et al., 2011; Vaughn, 2011). Tais estudos têm à sua disposição várias técnicas diferentes, analíticas e estatísticas, para dar respostas a questões arqueológicas (Maja et al., 2012; Nicola et al., 2011; Freitas et al., 2010).

Entre as técnicas analíticas não destrutivas temos a espectroscopia IR, Raman, difração de raios X, PIXE e a XRF (Edwards HGM, 2005; Akyuz et al., 2008; Centeno et al., 2012). Uma das técnicas não destrutivas amplamente utilizadas em estudos arqueológicos é a Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) que demonstrou ser eficiente e adequada para estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas (Freitas et al., 2010; Frankel et al., 2012).

Nos últimos dez anos a tecnologia de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia proporcionou uma ampla variedade de espectrômetros de bancada e portáteis não destrutivos de alta resolução e análise multi-elementar. Assim, a técnica de Fluorescência de Raios X portátil (PXRF) tem sido capaz de fornecer a composição elementar de cerâmicas arqueológicas (matrizes heterogêneas) de forma não destrutiva, onde as técnicas destrutivas são restringidas; por exemplo, acesso a coleções em museus e sítios arqueológicos listados como patrimônio cultural.

No entanto, as vantagens da análise não destrutiva por PXRF são contrabalanceadas pelas limitações da própria instrumentação; menos elementos e menor sensibilidade do que os métodos destrutivos, limitações analíticas devido à natureza da superfície da amostra e limites de detecção inferior (LDL) quando comparada com outras técnicas tais como NAA e ICP-MS (Nicola et al., 2011).

O conjunto de dados de composição elementar obtidos das cerâmicas arqueológicas utilizando a técnica PXRF pode ser analisado por métodos de estatística multivariada, tais como análise de componentes principais (PCA), análise de *cluster* (CA) e análise discriminante (DA). Esses métodos visam identificar grupos de impressão digital elementar similar, compreender os limites de separação de grupos químicos. A identificação de grupos cerâmicos combinada com dados arqueológicos permite dar respostas a questões como: rotas de distribuição de cerâmicas, local de manufatura ou proveniência e técnicas de produção entre outros (Maja et al., 2012; Papachristodoulou et al., 2006).

No presente capítulo a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia portátil (PXRF) foi utilizada para avaliar a composição elementar de vasos e fragmentos de cerâmica da cultura de Tiwanaku e Achocalla na Bolívia.

O objetivo desta pesquisa foi examinar informações obtidas por PXRF para classificar as cerâmicas arqueológicas aplicando os métodos de análise de componentes principais (PCA) e análise de cluster (CA) aos dados obtidos por PXRF em estudos de proveniência. Estudos de proveniência de cerâmica antiga são baseados no pressuposto de que a cerâmica produzida a partir de uma argila específica irá mostrar composição química similar, o que vai distingui-los de cerâmica produzida a partir de uma argila diferente (Freitas et al., 2010).

O foco deste estudo foi a caracterização não destrutiva das cerâmicas de dois sítios arqueológicos: Tiwanaku e Achocalla e a sua classificação de acordo com as composições elementares obtidas por PXRF. A caracterização da composição química (ou elementar) de amostras de material cerâmico, associada à análise estatística multivariada fornece informações valiosas sobre a sua proveniência.

## **5.2 MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais arqueológicos analisados neste capítulo consistem do seguinte conjunto de amostras.

### 5.2.1 Amostras do Museu de Tiwanaku

Foram analisados cinco fragmentos cerâmicos pertencentes ao Museu de Tiwanaku. Os fragmentos tinham dimensões e espessuras variáveis e as faces convexas apresentavam engobos de cor vermelho e amarelo com exceção do fragmento preto como mostra a Figura 5.2. As medidas dos espectros de fluorescência de raios X foram adquiridas das faces convexas no mesmo museu.



Figura 5.2 - Equipamento portátil adquirindo medidas in situ de espectros de XRF de quatro fragmentos cerâmicos pertencentes ao Museu de Tiwanaku.

### 5.2.2 Amostras do sítio arqueológico de Achocalla

Foram analisados dezessete fragmentos e quatorze vasos de cerâmica do sítio arqueológico de Achocalla. As cerâmicas do sítio arqueológico de Achocalla considerada como uma colônia de Tiwanaku foi caracterizada como artefatos utilitários por não apresentar os atributos das cerâmicas de Tiwanaku e acredita-se que foram manufaturadas na mesma localidade (Paz, 2005).

Os vasos do sitio arqueológico de Achocalla tinham engobos de cor vermelha com decorações de cor preto. As superfícies das faces convexas dos fragmentos apresentavam traços de pigmentos de várias cores e morfologias diferentes, enquanto as faces côncavas não tinham pigmentação e as seções transversais das pastas (corte lateral) tinham superfícies irregulares e com diferentes espessuras. A figura 5.3 mostra esses fragmentos.

Os espectros de XRF dos vasos e de três fragmentos cerâmicos de Achocalla foram medidos *in situ* no Laboratório de Lítica da “Universidad Mayor de San Andres - UMSA” em La Paz-Bolívia. Enquanto que, as medidas dos espectros de XRF dos quatorze fragmentos cerâmicos (Figura 5.3 lado direito) foram medidos no Laboratório de Física Nuclear Aplicada – LFNA.

Nas medidas *in situ* foi registrado um único espectro na face convexa das amostras, enquanto que nas medidas no laboratorio foram adquiridos três espectros de pontos diferentes nas faces convexa, côncava e pasta ceramica das amostras.

A seguinte figura mostra um dos vasos e os quatorze fragmentos de cerâmica do sítio arqueológico de Achocalla.



Figura 5.3 - Lado esquerdo: Equipamento portátil fazendo medidas de espectros de XRF de um dos vasos do sitio arqueológico de Achocalla. Lado direito: Quatorze fragmentos do sitio arqueológico de Achocalla fornecidos pelo Laboratório de Lítica – Universidad Mayor de San Andres.

Por fim, as amostras nas figuras 5.2 e 5.3 correspondem uma fração selecionada e representativa de um conjunto grande de amostras dos sítios arqueológicos de Achocalla e de Tiwanaku.



### 5.2.3 Amostras do sitio arqueológico de Pariti

O sitio arqueológico de Pariti encontra-se na bacia menor do Lago Titikaca na Bolívia, as primeiras pesquisas arqueológicas começaram na primeira metade do século passado (Sagarnaga, 2005). Assim, entre os anos 2004 e 2005 um grupo de arqueólogos bolivianos e finlandeses fizeram escavações neste sitio e encontraram material cerâmico de alta qualidade, que pelas suas características morfológicas e iconográficos pertencem à cultura de Tiwanaku (Korpisaari et al. 2011, 2012).

Entre as amostras arqueológicas de Pariti existem objetos cerâmicos íntegros como vasos, garrafas e fragmentos manufaturados com variedades morfológicas, diversas iconografias e alta qualidade técnica. Iconograficamente as amostras apresentam motivos típicos de pássaros, felinos e cabeças humanas típicas da cultura de Tiwanaku sobre peças de engobo vermelho, além disso, observa-se em algumas peças desenhos de seres híbridos e animais como; cobras, sapos, mãos e pés e motivos geométricos diversos em peças de engobo preto ou multicolorido (Villanueva e Korpisaari 2013).

Por fim, desde o ponto de vista técnico as cerâmicas de Pariti destacam-se pela homogeneidade da sua pasta cerâmica, possuem paredes finas, superfícies finamente polidas e uma paleta que acrescentou as cores; cereja, laranja, rosa e marrom, não comuns em cerâmica de Tiwanku as quais possuem cores como; vermelho, preto, branco, cinza e amarelo. A Figura 5.4 mostra duas peças de Pariti.



Figura 5.4 - Duas amostras de cerâmica do sitio arqueológico de Pariti. A primeira amostra foi analisada por PXRF e microXRF

## 5.2.4 Experimental

As análises *in situ* das amostras de Achocalla e Tiwanaku foram realizadas no Museu de Tiwanaku e no Laboratório de Lítica da “Universidad Mayor de San Andres” utilizando o Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X (PXRF) do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da Universidade Estadual de Londrina, Brasil. Enquanto as análises dos quatorze fragmentos de Achocalla fornecidos pelo Laboratório de Lítica foram realizadas no LFNA da Universidade Estadual de Londrina pelo mesmo equipamento. As seguintes seções apresentam as principais peças que constituem o espectrômetro portátil utilizado.

### 5.2.4.1 Tubo de Raios X

A fonte utilizada para a irradiação das amostras foi um Mini tubo de raios X modelo MAGNUM MUHV fabricado por Moxtec com alvo de prata (Ag), a corrente e a tensão eléctrica foram controladas por uma fonte de alta tensão. A seguinte tabela apresenta as especificações do tubo.

Tabela 5.1 - Especificações técnicas do tubo de raios X modelo MAGNUM

Especificações	Características
Espessura do alvo	0,25 mm
Voltagem	0 – 40 kV
Corrente	05 – 100 $\mu$ A
Potência	4 W Máx.
Foco	Aproximadamente 5 mm
Ângulo de saída	Ajustável
Anodo	Ag
Peso	Aproximadamente 450 g
Resfriamento	Ar
Temperatura de operação	-25 °C a +85 °C
Controle	FTC 200 – Fonte de Alta tensão

Fonte: Lopes, 2014

A seguinte figura mostra a fotografia do Mini tubo modelo MAGNUM utilizado nas medidas.



Figura 5.5 - Mini tubo de raios X modelo MAGNUM utilizado nas medidas. Fonte: Moxtec Inc. (2016).

O tubo da Figura 5.5 foi utilizado nas medidas *in situ* no: Museu de Tiwanaku, Laboratório de Lítica da UMSA e nas medidas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

#### 5.2.4.2 Fonte de Alta Tensão

Para regular a tensão e corrente elétrica no Mini tubo de raios X foi utilizada o regulador modelo FTC 200 ( Moxtec Inc. 2016). A Figura 5.6 ilustra o painel frontal deste modelo onde se mostra as teclas para ajustar: as condições de operação do tubo, configurações de tensão e corrente elétrica C e D, bem como ligar e desligar a fonte de alta tensão no tubo A e B.



Figura 5.6 - Modelo FTC 200 de alta tensão utilizada tanto nas medidas *in situ* quanto nas medidas nos laboratórios. Fonte Moxtec Inc. 2016.



A máxima tensão de saída e corrente são 40 kV e 100  $\mu$ A, respectivamente. Seu peso é de 450 gramas (Lopes, 2014).

### 5.2.4.3 Detector

Para as medidas *in situ* no Museu de Tiwanaku e no Laboratório de Lítica da UMSA na Bolívia foi utilizado o detector modelo X-123SDD resfriado termoeletricamente e acoplado a um pré-amplificador fabricado pela *Amptek*. (AMPTEK INC, 2016). O mesmo detector foi utilizado nas medidas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina no Brasil. Na Tabela 5.2 são apresentadas as especificações técnicas deste detector e a Figura 5.7 mostra o detector.

Tabela 5.2 - Especificações técnicas do detector de Raios X modelo X-123SDD

Especificações	Características
Tipo do detector	Si-Drift
Área do cristal de Si	6mm <sup>2</sup>
Espessura do cristal de Si	500 $\mu$ m
Material de janela	Berílio (Be)
Espessura de janela	12.5 $\mu$ m
Resolução em energia	125-140 eV para energia de 5.9 KeV (55 Fe)
Temperatura de operação	0°C até +50°C
Controle	<i>Amptek – ADMCA Software</i>
Peso	190 g



Figura 5.7 - Detector Si-Drift e pré-amplificador modelo X-123SDD. Fonte Moxtec Inc. 2016

#### 5.2.4.4 Geometria e tempo de medida.

As medidas realizadas com o Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X no Museu de Tiwanaku, Laboratório de Lítica da UMSA na Bolívia e no Laboratório de Física Nuclear Aplicada no Brasil foram executadas com uma geometria de  $45^{\circ}$ . Nessa geometria o ângulo de incidência dos raios X do tubo e de emissão dos raios X característicos é de  $45^{\circ}$  em relação ao plano horizontal da porta mostra do espectrômetro (Lopes 2014).

As condições de medida para todas as amostras analisadas neste capítulo foram: tensão de 28kV, corrente  $5\mu\text{A}$  e o tempo de aquisição dos espectros foi de 500s. Também foram usados um colimador de Ag e filtro de Ag. As seguintes figuras mostram o esquema da geometria e uma fotografia da medida.

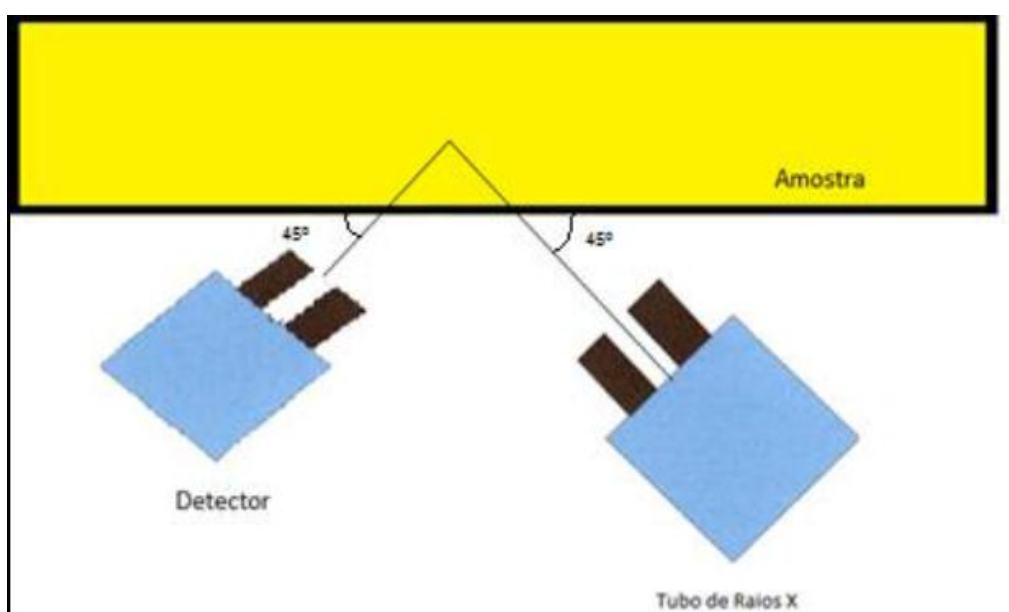


Figura 5.8 - Esquema da geometria de medida. Fonte: Lopes, 2014).

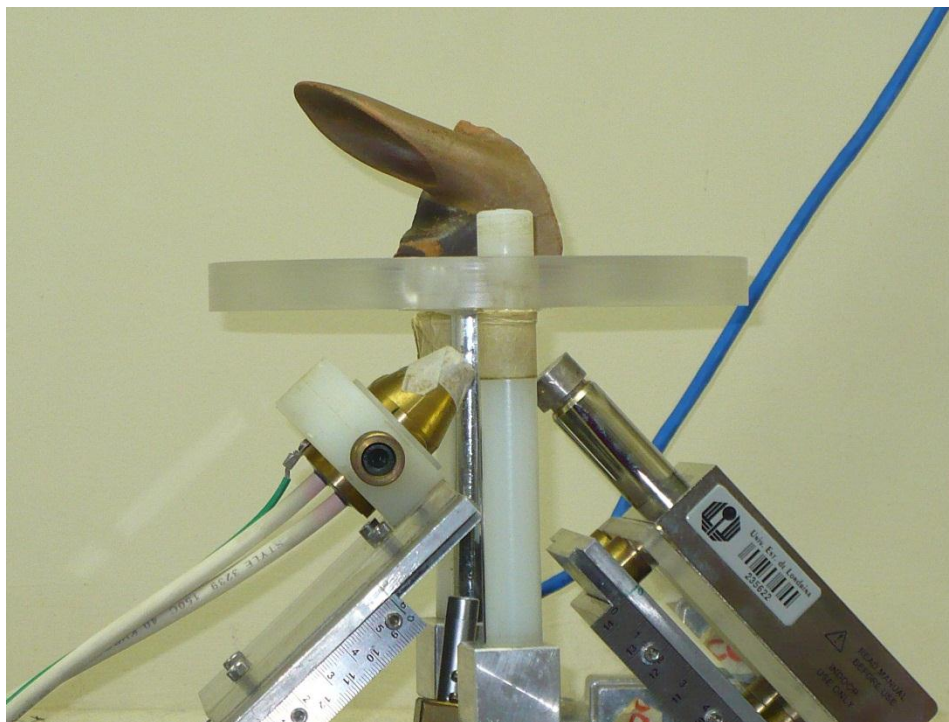


Figura 5.9 - Detector e Mini tubo de raios X utilizados nas medidas *in situ* e nos laboratórios Fonte: do autor

### 5.2.5 Metodologia das medidas com o Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X

Nas medidas *in situ* os espectros de XRF foram adquiridos nas áreas de interesse uma só vez. No caso das medidas dos quatorze fragmentos de Achocalla realizadas no LFNA os espectros de fluorescência de raios X foram adquiridos de três pontos diferentes tanto nas faces convexa, côncava e na pasta.

Utilizando o Software Análise Quantitativa de Raios X (WinQXAS), distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) foram determinadas as intensidades de raios X, as quais consistem de valores de área líquida dos picos para cada elemento químico. Assim, para as medidas nas faces convexa, côncava e na pasta (corte lateral), foram calculados valores médios da área líquida para cada face.

O conjunto global de dados consiste das áreas líquidas dos picos na forma de uma matriz, na qual as linhas representam as medidas nas áreas de interesse (faces côncava, convexa, pasta, engobos e pinturas) das amostras e as colunas os elementos químicos determinados. Assim, as medidas das trinta e seis amostras analisadas foram organizadas numa matriz de dimensão sessenta e quatro por treze

(64x13), na qual os valores numéricos na matriz são a áreas líquidas dos picos para cada elemento químico identificado.

### **5.2.6 Medidas com o Sistema de Micro Fluorescência de Raios X de amostras dos sítios arqueológicos de Pariti e Achocalla.**

#### Micro XRF

A técnica de PXRF tem sido uma técnica com pontos de análise da ordem de milímetros até vários centímetros. Para obter espectros de boa qualidade, amostras heterogêneas geralmente são preparadas, ou seja, trituradas e, em seguida compactadas numa pastilha ou fundidas numa matriz de vidro.

Os avanços na óptica de raios-X levaram à geração de feixes estreitos de raios X, variando de 1 mm até 10  $\mu\text{m}$ . Estes avanços têm contribuído a melhorar as potencialidades da análise pela técnica de XRF, permitindo que as partículas microscópicas individuais sejam discretamente analisadas e que as imagens da densidade superficial elementar das amostras sejam construídas com alta resolução espacial (Deneckere, A. et al., 2012).

Normalmente um sistema de micro XRF mede espectros de áreas da ordem de micrometros de amostras que apresentam uma composição multielementar com distribuição espacial e pode construir uma imagem da distribuição elementar ponto-a-ponto da mesma área analisada (Francesco Paolo Romano et al., 2014). Assim, a micro XRF foi aceita rapidamente por uma ampla gama de campos de pesquisa, incluindo materiais arqueológicos entre outros. Nesta seção apresentamos as medidas de micro XRF de quatro fragmentos cerâmicos.

A Figura 5.10 mostra os quatro fragmentos analisados com o equipamento de PXRF do Laboratório de Física Nuclear Aplicada e com o sep up de Micro-XRF do “Laboratorio de Istituto Nazionale di Fisica Nucleare. Laboratori Nazionali del Sud na Catania, Itália.

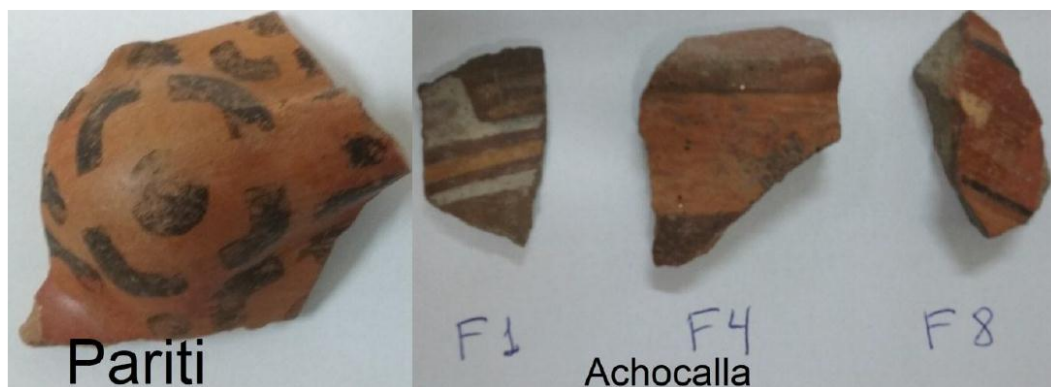


Figura 5.10 - Uma amostra do sitio arqueológico de Pariti e três fragmentos pertencentes ao sitio arqueológico de Achocalla.

Na Tabela 5.3 se mostra as características técnicas do equipamento de Micro-XRF utilizado para as medidas dos espectros nas amostras ilustradas na Figura 5.10.

Tabela 5.3 - Especificações técnicas do set up Micro-XRF

Parameter	Value
X-ray source	30 W Rh-anode tube
Focusing Optic	Polycapillary with a focal distance of 1 cm
Beam size at the Focus	26 $\mu\text{m}$ diameter at the energy of the Rh K-lines
SDD Detector	50 $\text{mm}^2$ active area; 133 eV energy resolution at 5.9 keV
Measurement geometry (*)	45°- 45° incidence-detecting angles
Area of scansion	20x70 $\text{cm}^2$ (maximum value)
Step-size (**)	1-50 $\mu\text{m}$ in the scanning micro-XRF 50-500 $\mu\text{m}$ in the scanning macro-XRF
X-ray source parameters	38 kV and 0.6 mA

(\*) with respect to the sample surface;  
(\*\*) depending on applications and sample dimensions

As condições de medida em áreas pontuais foram: corrente igual a  $100\mu\text{A}$  e tensão  $38\text{KV}$ , e os tempos medidas foram de  $600\text{s}$  para algumas áreas e para outras de  $300\text{s}$ .

Para o escaneamento das imagens nos quatro fragmentos da Figura 5.10 foi utilizado o dispositivo de bancada Full Field Micro X-ray Fluorescence (FF-MXRF). O dispositivo do FF-MXRF estava constituído por: um tubo de raios X de potencia  $3\text{KW}$  equipado com ânodo de Mo e que permite operar com tensão de  $50\text{KV}$  e corrente elétrica de  $60\text{ mA}$  como máximos. Uma vista esquemática do dispositivo FF-MXRF é apresentada na Figura 5.11.

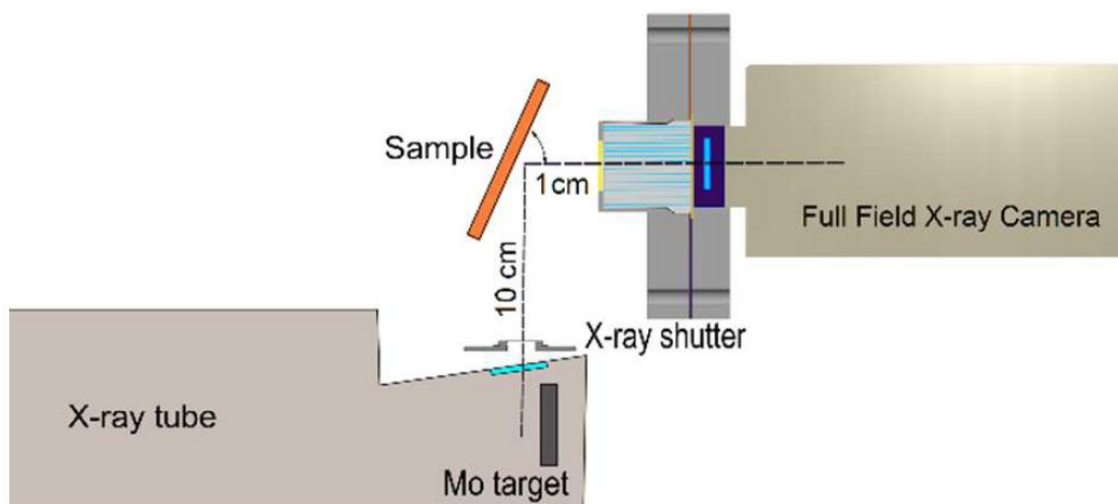


Figura 5.11 - Vista esquemática do espectrômetro de imagem FF-MXRF utilizado para o mapeamento da densidade superficial elementar em amostras da Figura 5.10. Fonte: Romano Francesco Paolo, 2014.

As medidas para a obtenção das imagens com o dispositivo FF-XRF foram realizadas com os seguintes parâmetros; o tempo irradiação variou entre  $3600\text{s}$  a  $5400\text{s}$  (tempo de exposição de  $100\text{ ms}$  por freme e tempo de leitura de  $172\text{ ms}$  por freme), a fonte de raios X estava a  $40\text{ kV}$  de tensão e  $30\text{ mA}$  de corrente elétrica. As medições foram realizadas utilizando o CCD com valor de binning igual a 4 e uma velocidade de leitura de  $2\text{ MHz}$ .

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores estimados das áreas líquidas dos espectros de PXRf utilizando o *software* WinQXAS, estão ilustradas nas tabelas 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7. Na tabela 5.4, na primeira coluna representa os nomes das amostras medidas *in situ* e a primeira linha os elementos químicos identificados nas respectivas amostras. Os códigos das amostras terminados em “A”, por exemplo: “egoA”, pertencem ao sítio arqueológico de Achocalla e os terminados em “T” correspondem às amostras de Tiwanaku. Nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7, **F1, F2,,..F14** simboliza o número de fragmentos, **e, i y p** significam medidas nas faces convexa, côncava e pasta cerâmica.

Tabela 5.4 - Valores de área líquida das linhas de raios X, medidos *in situ* nas amostras de Achocalla e Tiwanaku.

	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Zr
egoA	5404	2771	5422	2039	326445	456	2639	0	1876	9369	14225	7692
matA	5864	962	2336	1420	124287	336	1043	0	117	7136	8890	2278
pasA	1802	1256	1967	627	98586	174	1158	0	898	3470	5376	3242
j1erA	2282	659	1414	807	140541	179	1069	141	1248	4996	4398	2417
j1pasA	4955	2261	2076	1449	157250	591	1849	253	2203	8660	7623	4268
j1ngroA	4280	3172	2445	13827	269325	514	2040	171	3289	8508	8890	3924
j1salA	4170	6616	1473	2336	184558	344	3406	182	2111	8127	19840	4688
j2egoA	10352	1579	3877	2401	327941	638	2540	338	3150	9099	25661	9473
j2pasA	7643	4142	4995	1898	273023	565	2812	498	3154	9074	35834	11060
j2ngroA	10120	1744	4941	30784	405209	739	2555	406	3877	9852	17610	10753
j3egoA	8800	3018	4312	2071	373337	433	1686	372	3006	8289	14755	13257
j3pasA	6525	5299	4490	2375	247714	369	2011	406	2162	9818	30797	16325
j4egoA	8308	4886	5018	2196	326976	976	4661	570	3201	15767	35783	7318
j4pasA	6734	3510	3662	2709	198334	296	2169	363	1792	13825	12903	6127
j5pasA	7823	4152	4741	3670	338232	644	4963	564	2747	15807	14010	7544
sau1A	3246	2230	2111	1613	169737	348	2571	279	1154	9251	7718	4328
sau2A	9217	1697	2978	2264	203894	152	2963	375	2945	11610	8311	4747
rojoT	3974	2437	3705	1022	169489	1580	1327	0	962	1985	26500	5473
egoT	3831	1070	2749	1595	225438	1517	1412	0	256	4957	4732	0
ngroT	2090	2187	1175	8030	63971	1464	943	0	1455	1619	15844	924
pasT	3299	1815	2497	871	97852	1537	971	0	472	2487	17623	1700
icaT	3927	2946	1009	945	53972	1350	749	0	175	971	11806	0

Os dados de valores de intensidade de raios X na tabela 5.4 correspondem às medidas nas faces convexas e observamos que o elemento Cr não foi identificado nestas amostras. Além disso, nas amostras “egoA”, “mataA”, “pasA”, “rojoT”, “egoT”, “ngroT”, “pasT” e “icaT” o elemento Ga também não foi identificado.

Tabela 5.5 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos no LFNA na face convexa nos fragmentos de Achocalla.

	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Zr
F1e	7005	1110	2417	206	4304	203424	545	2681	341	1914	8957	8609	5799
F2e	2911	1353	1910	109	2419	126040	344	1354	208	513	4885	14908	8270
F3e	3749	544	1155	145	644	128170	233	1723	197	1083	5161	5164	2760
F4e	5065	1791	2474	178	1000	167756	212	2049	255	559	7684	8861	4813
F5e	3483	1026	1719	139	1140	139671	443	2546	313	1131	8164	7502	4418
F6e	2532	12732	1874	64	661	124842	441	1611	233	2263	5034	20700	7675
F7e	2668	1464	1404	111	1012	113461	330	1169	299	468	5745	10293	6524
F8e	4822	895	1443	129	1324	125677	337	1899	237	2158	7484	7083	3810
F9e	4250	1346	1656	131	1451	132868	285	1941	283	1250	8066	8790	4659
F10e	5467	2245	1746	120	1062	128103	221	2619	297	1382	9042	8991	5356
F11e	4710	1583	1445	116	985	147139	285	1865	226	1983	8398	7280	4432
F12e	4798	1264	1409	67	1378	107405	281	12778	288	1801	9589	8777	5497
F13e	2376	1135	1529	204	1689	181743	434	2190	306	1556	8203	6943	4329
F14e	4304	679	1556	114	916	152833	289	1486	210	1020	7550	8200	4839

Tabela 5.6 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos no LFNA na face côncava nos fragmentos de Achocalla.

	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Zr
F1i	3893	1364	1912	174	1190	151183	538	2307	365	2547	9397	8346	4939
F2i	2535	1698	2393	58	651	140888	429	26561	336	533	6136	18029	10338
F3i	1313	326	467	55	249	69754	223	667	56	800	3307	3762	2008
F4i	3372	1341	1040	107	689	113003	113	1894	144	440	5460	8086	3084
F5i	3444	696	1326	49	696	94033	344	1674	191	895	7016	7506	3798
F6i	2298	1871	2285	172	738	143596	366	1471	230	1934	4633	14253	7332
F7i	2124	1172	1327	138	649	110425	258	887	215	502	4748	9783	4963
F8i	3417	830	1501	106	1378	122288	338	1971	245	2032	7817	7122	4198
F9i	1749	1157	1126	84	698	96118	218	1511	167	990	5591	5425	2951
F10i	2800	1219	1726	122	1217	134578	303	2013	279	1470	8741	7525	4730
F11i	4232	725	1143	91	938	99744	200	1538	194	1251	6986	6332	3588
F12i	2789	1445	1703	83	1477	121656	322	12384	324	1456	9018	8604	5720
F13i	2007	663	1296	150	1074	152688	309	1885	237	2259	6925	5741	3435
F14i	2441	1121	1732	74	854	111990	294	1680	244	837	7509	7207	5353



Tabela 5.7 - Valores de área líquida dos picos de intensidades de raios X, medidos no LFNA na pasta cerâmica nos fragmentos de Achocalla.

	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr
<b>F1p</b>	2793	1450	1898	1830	138330	401	1768	1055	6542	4928	1734
<b>F2p</b>	1281	762	1215	586	67577	576	1019	464	2046	5780	2443
<b>F3p</b>	2400	808	1585	1347	122004	418	1821	1001	6345	6727	2013
<b>F4p</b>	3258	1162	1668	1257	111682	331	1630	753	5174	5342	1691
<b>F5p</b>	2665	604	1512	1180	109416	621	1697	593	6008	4580	1975
<b>F6p</b>	2378	1890	2662	967	144359	488	1124	2237	3097	11955	4377
<b>F7p</b>	2587	1319	2091	1355	119189	555	1262	488	4427	8096	3054
<b>F8p</b>	2621	1601	1925	1618	140477	588	2497	1463	6600	4424	3038
<b>F9p</b>	2986	2037	2264	2176	156520	531	2421	1469	6956	5607	3275
<b>F10p</b>	2958	1354	2045	1648	139179	431	2042	1095	8713	6736	2931
<b>F11p</b>	3091	1718	2165	1727	161342	530	2548	1515	7707	5339	2532
<b>F12p</b>	2850	1542	2168	1777	132389	511	1717	592	9377	6903	3543
<b>F13p</b>	2699	866	1672	1422	135037	464	2022	1189	6461	4056	2035
<b>F14p</b>	2718	1433	2388	2487	144811	390	2058	711	7099	4897	3310

Nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 as primeiras colunas representam os nomes dos quatorze fragmentos de Achocalla analisados no Laboratório de Física Nuclear Aplicada nas faces: convexa (externa), côncava (interna) e na pasta (corte lateral) das amostras.

Nas medidas nas faces convexa e côncava, tabelas 5.5 e 5.6, observa-se que os elementos Cr e Ga foram identificados, enquanto que, nas medidas na pasta cerâmica, tabela 5.7, esses elementos não foram identificados.

Por fim, os dados numéricos apresentados nas tabelas 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 correspondem às contagens de intensidade de raios X (área líquida dos picos descontando o fundo) maiores a três vezes o desvio padrão em relação à área líquida do pico para cada elemento.

As figuras 5.12 a 5.15 mostram alguns espectros representativos de PXRF medidos nas: amostras de Tiwanaku, vasos de Achocalla, e fragmentos de Achocalla.

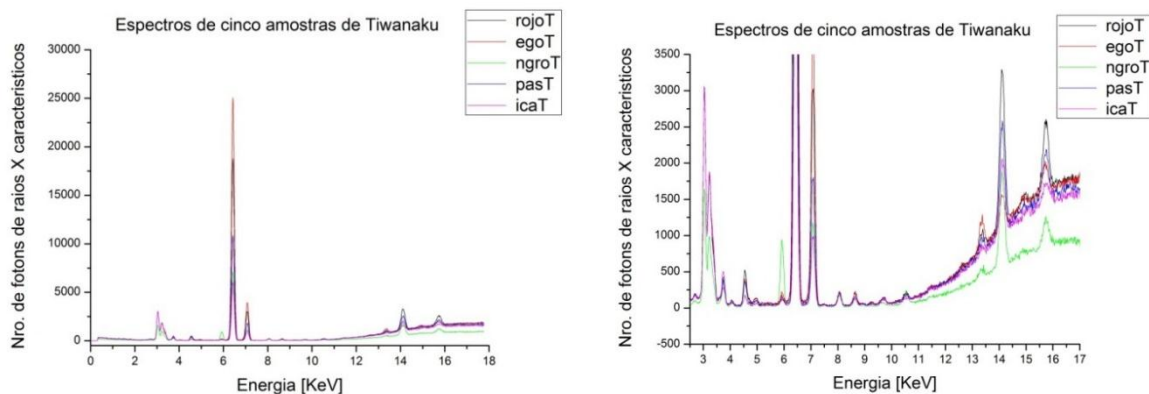


Figura 5.12 - Superposição de espectros de PXRf de cinco amostras de Tiwanaku medidos na face convexa (lado esquerdo). Zoom da figura 5.12 (lado direito).

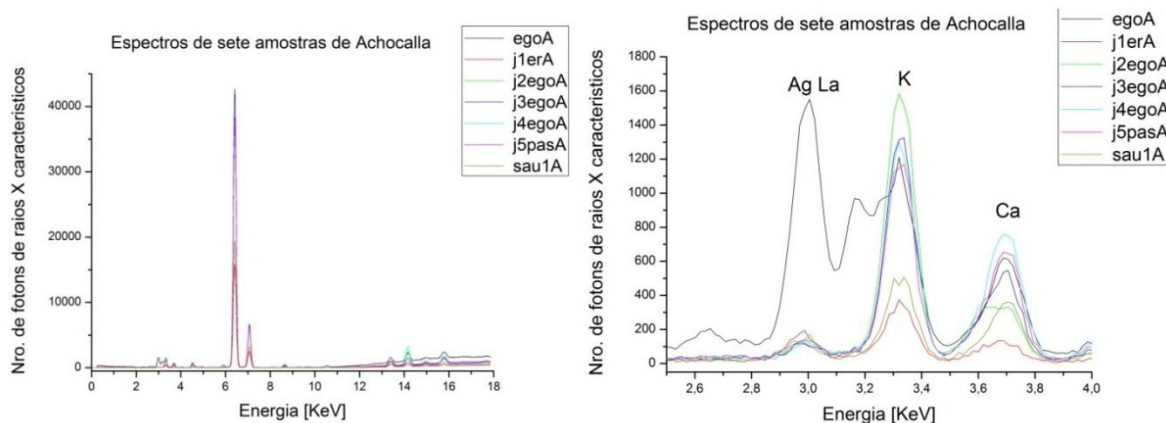


Figura 5.13 - Superposição de espectros de PXRf de sete vasos de Achocalla medidos na face convexa (lado esquerdo). Zoom da figura 5.13 (lado direito).

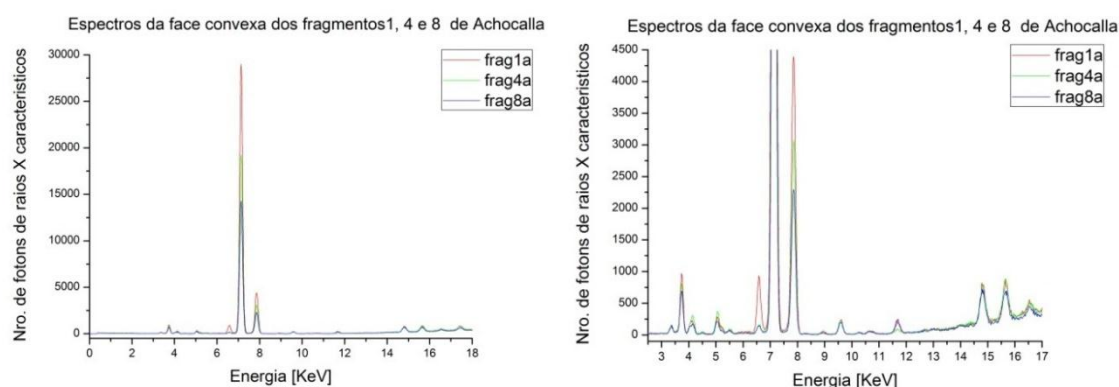


Figura 5.14 - Superposição de espectros de PXRf de três fragmentos; frag1a, frag4a e frag8a de Achocalla medidas na face convexa (lado esquerdo). Zoom da figura 5.14 (lado direito).

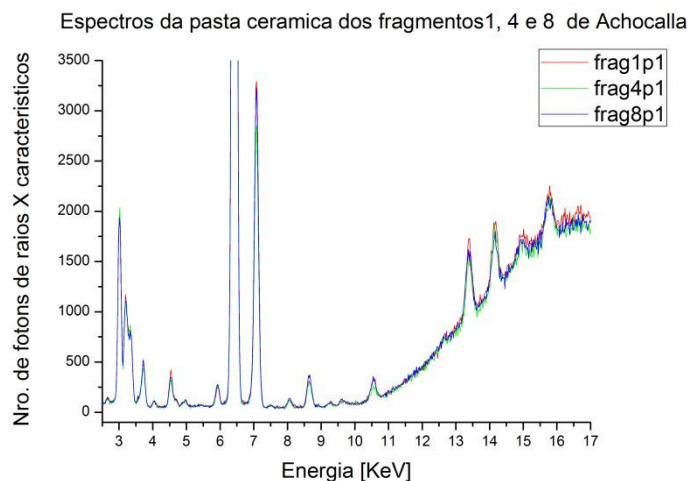


Figura 5.15 - Superposição de espectros de PXRf de três fragmentos; frag1p, frag4p e frag8p de Achocalla medidas na pasta cerâmica.

Os espectros de PXRf de amostras de Tiwanaku e Achocalla ilustrados nas figuras 5.12 e 5.13 não apresentam os picos dos elementos Cr e Ga. Por outro lado, observa-se na figura 5.13 (lado direito), a amostra denominada “egoA” apresentou um pico de prata Ag (La) com maior intensidade relativo ao resto das amostras. Isso pode ser atribuído a algum problema do tubo de raios X do equipamento durante as medidas ou realmente esta amostra contém o elemento prata.

Na figura 5.14 observa-se que a amostra “frag1a” tem maior concentração do elemento manganês (Mn) em relação às amostras “frag4a” e “frag8a”. Cabe mencionar que as faces convexas destas três amostras foram mapeadas pela técnica de micro fluorescência de raios X, que serão apresentadas na seção 5.3.2. Por fim, na figura 5.15 os espectros das amostras “frag1p”, “frag4p” e “frag8p” medidas na pasta cerâmica são praticamente semelhantes.

Os métodos estatísticos de análise de componentes principais (PCA) e análise de cluster (CA) foram utilizados para examinar os dados das áreas líquidas dos picos obtidos por PXRf e a sua classificação de acordo com as composições elementares. As medidas de composições elementares de cinco amostras arqueológicas de Tiwanaku e trinta e uma amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla descritos nas seções 2.1 e 2.2 foram utilizadas para formar um conjunto global de dados (CGD).

As medidas *in situ* dos espectros foram analisadas utilizando o Software WinQXAS e foram identificados doze elementos químicos: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Ga, Zn, As, Rb, Sr e Zr para os vasos de Achocalla e os mesmos elementos a exceção de Ga para nos fragmentos de Tiwanaku. Esses dados foram organizados numa matriz de dimensão 22x13. Para o caso das medidas dos quatorze fragmentos de Achocalla realizadas no LFNA o software WinQxas identificou treze elementos químicos: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr e Zr nas faces convexa e côncava e os mesmos elementos a exceção de Cr e Ga nas pastas cerâmicas. Assim, as quatorze amostras medidas formou um subconjunto de dados na forma de uma matriz de dimensão 42x13.

### 5.3.1 Análise multivariada e classificação

Os dados das intensidades de raios X foram analisados aplicando o método de redução de dimensão com base na PCA (realizado no MATLAB - versão R2009a). Com a matriz de dados de dimensão 64x13 foram realizados gráficos bidimensionais de Scores, Loadings e PCs. As figuras 5.16 a 5.18 foram geradas a partir de um modelo com oito PCs conforme a seguinte tabela.

Tabela 5.8 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das oito PCs.

Prinipal Component	Eigenvalue of Cov(X)	% Variance This PC	% Variance Cumulative	
1	5.68e+000	43.72	43.72	
2	2.07e+000	15.91	59.63	
3	1.31e+000	10.11	69.74	
4	9.48e-001	7.29	77.03	
5	8.15e-001	6.27	83.30	
6	6.83e-001	5.25	88.55	Suggested
7	5.28e-001	4.06	92.61	
8	2.80e-001	2.15	94.77	

Fonte: Do autor

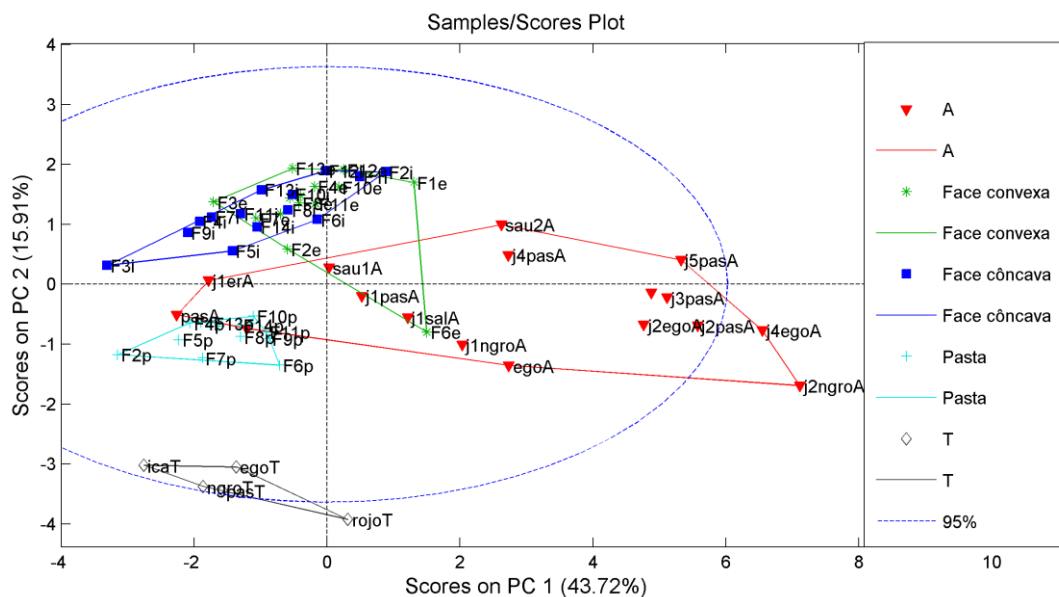


Figura 5.16 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para 36 amostras arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku. O gráfico representa a relação das medidas feitas nas áreas de interesse e nas faces das amostras arqueológicas.

Observamos na Figura 5.16 que as medidas nas amostras de Tiwanaku (simbolizado com  $\diamond$ ) formam um grupo nitidamente diferente em relação às medidas nas amostras de Achocalla (simbolizado com  $\blacktriangledown$ ,  $*$ ,  $\blacksquare$ ,  $+$ ). Por outro lado, as medidas na pasta (+) dos fragmentos de Achocalla também se separam das medidas nas faces côncava, convexa, engobo e pintura.

Na Figura 5.16 o agrupamento das medidas na pasta cerâmica dos fragmentos do sítio arqueológico de Achocalla realizadas no LFNA é interferida por duas amostras (2 pontos em vermelho  $\blacktriangledown$ ) cujas medidas foram adquiridas *in situ*. A seguir identificamos essas duas amostras na Figura 5.17.

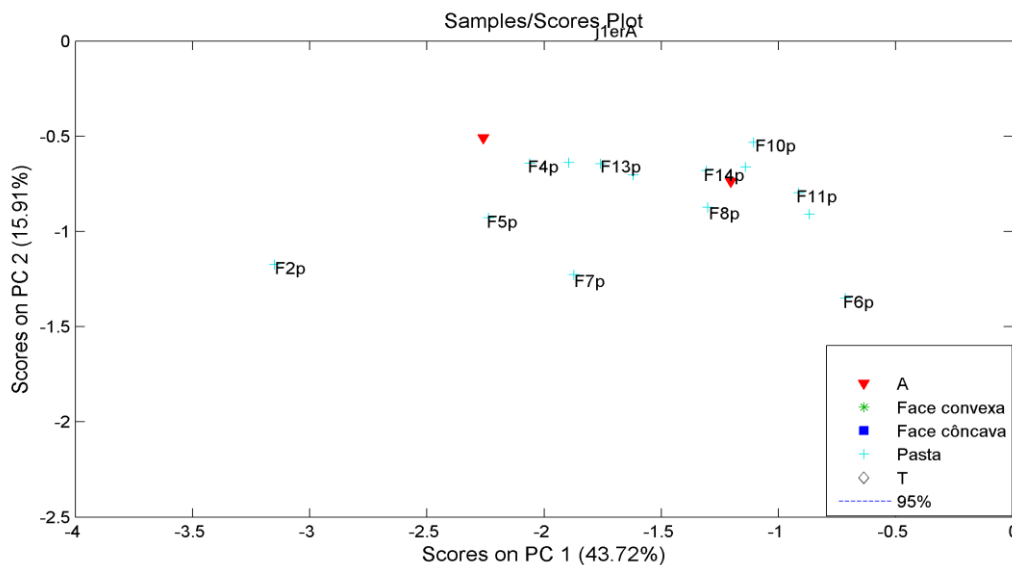


Figura 5.17 - Zoom do terceiro quadrante da Figura 5.16 mostrando as amostras “pasA” e “matA” as quais se agrupam com as medidas na pasta cerâmica dos fragmentos de Achocalla adquiridas no LFNA.

O ponto “▼pasA” na Figura 5.17 representa uma medida *in situ* na pasta cerâmica de uma amostra que pertence ao sítio arqueológico de Achocalla. Portanto o modelo classificou corretamente a amostra “▼pasA” como medida na pasta cerâmica. Por outro lado, segundo o arqueólogo o fragmento denominado como “▼matA” pertence ao Período Formativo de Tiwanaku (1500 A.C. – 500 D.C.) e suas faces côncava e convexa eram quase iguais com a pasta quando foi realizado a medida.

O fato de o fragmento “▼matA” agrupar-se com as medidas na pasta pode ser interpretado de duas maneiras: que a matéria prima (argila) utilizada para manufaturar as cerâmicas do Período Formativo e de Achocalla foi a mesma ou essa amostra realmente pertence ao sítio arqueológico de Achocalla. Com os argumentos descritos acima os pontos “pasA” e “matA” foram consideradas como medidas na pasta cerâmica dos fragmentos de Achocalla.

Na Figura 5.16 o ponto “\*F6e” corresponde à medida na face convexa do fragmento seis de Achocalla (ver Figura 5.3 lado direito). Observa-se na Figura 5.3 que a superfície deste fragmento é quase rustica e aparentemente coberta por algum outro tipo de material o que poderia ter influenciado as medidas na sua face convexa. Outro critério para descartar objetos que são muito diferentes do resto dos dados e que têm grande efeito na análise de PCs (como é o caso do ponto “\*F6e” na 5.16) é

através dos resíduos  $Q_i$  e do seu peso no modelo estimado por  $T^2$ . A seguinte figura mostra este gráfico.

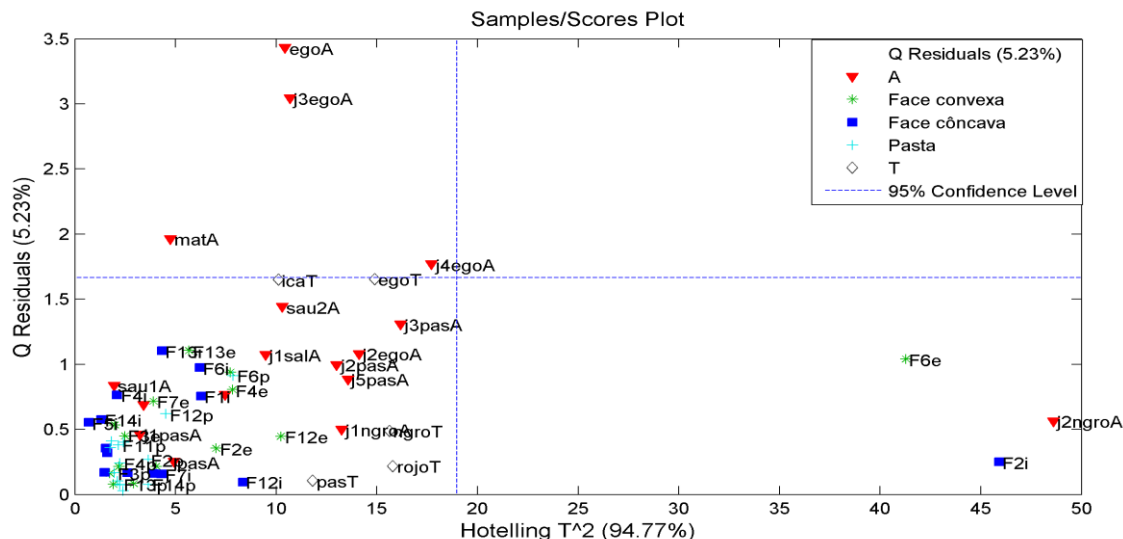


Figura 5.18 - Gráfico Hotelling  $T^2$  vs.  $Q_i$  Residuals para as trinta e seis amostras de cerâmicas arqueológicas dos sítios Achocalla e Tiwanaku.

Na Figura 5.18 observamos que a medida na amostra “F6e”, “j2ngroA” e “F2i” têm altos valores de  $T^2$ . Conforme a literatura (Nicola, et al., 2011) (Maja, et al., 2012) altos valores de  $T^2$  têm alta influência no modelo e devem ser consideradas “outliers”. Com os critérios expostos acima, as medidas no fragmento “F6e” nas faces côncava, convexa e pasta cerâmica foram excluídos do conjunto global de dados.

O PCA e dendograma dos vasos e fragmentos dos sítios arqueológicos de Achocalla e Tiwanaku estão ilustrados nas figuras 5.19 a 5.22.

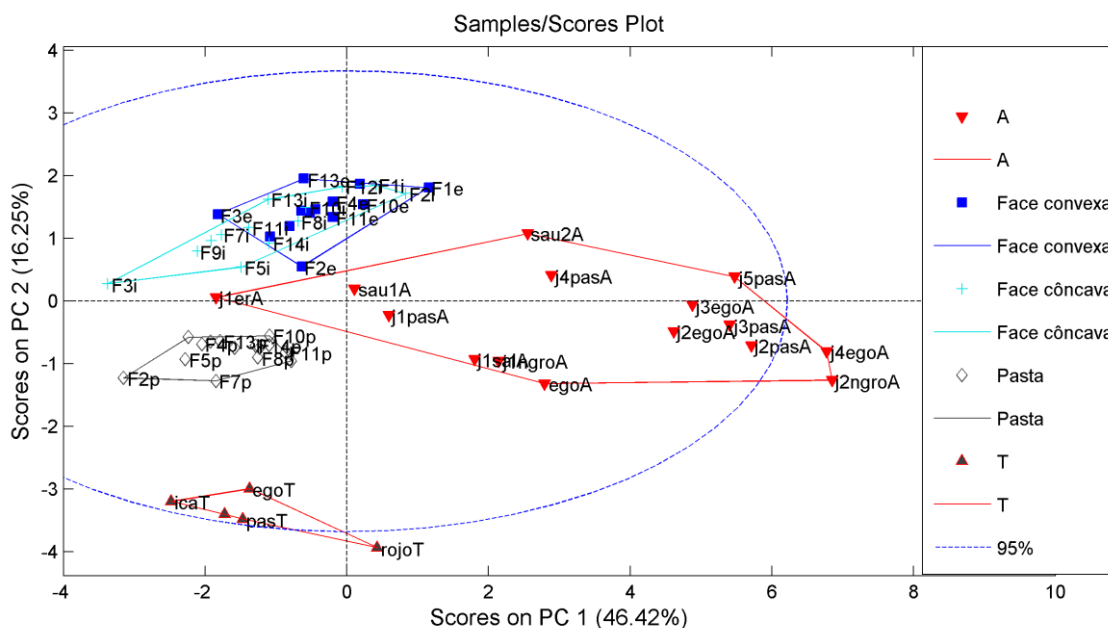


Figura 5.19 - Gráfico de Scores de PC1 vs PC2 das trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku por PXRF

A Figura 5.19 mostra a separação dos grupos excluindo a amostra “F6” considerado como **outlier** e incluindo as amostras “matA” e “pasA” como medidas na pasta cerâmica no conjunto global de dados. Analisando a Figura 5.19 observamos a formação de dois grupos principais nitidamente diferentes, o primeiro é composto por todas as amostras de Achocalla (vasos, faces côncava, convexo e pasta dos fragmento) e o segundo é composto pelas amostras de Tiwanaku. A separação entre as amostras de Achocalla e Tiwanaku indica que cada um deles foi manufacturado com fontes de argila diferentes.

Por outro lado, as amostras de Achocalla também se separam entre elas e é constituído por três subgrupos, o primeiro composto pelos vasos, o segundo composto pelas faces côncava e convexa dos fragmentos e o terceiro composto pela pasta cerâmica dos fragmentos. A separação da pasta cerâmica dos fragmentos em relação aos vasos e faces dos fragmentos indica que as superfícies dos vasos e dos fragmentos tiveram possivelmente tratamentos diferenciados.

A seguinte figura mostra o gráfico de Loading,



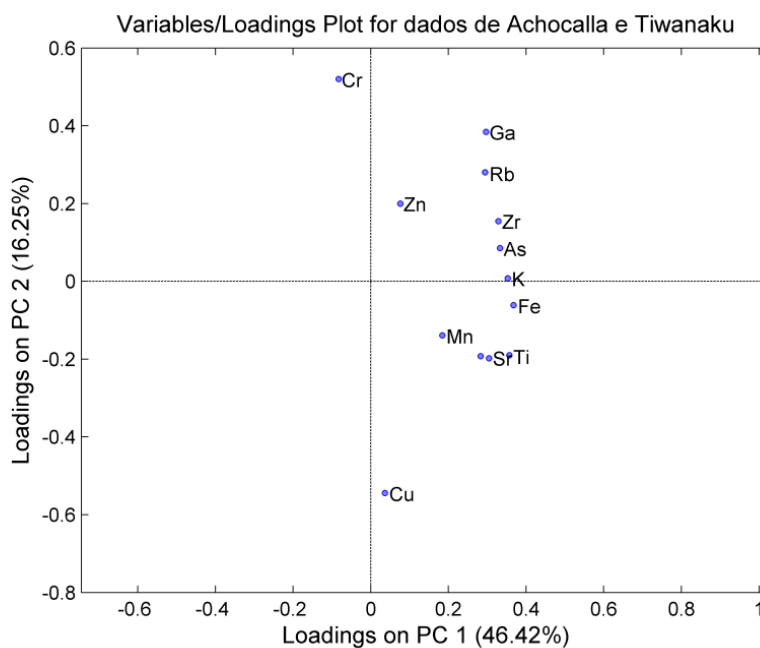


Figura 5.20 - Gráfico de Loading de PC1 vs PC2 das variáveis das trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku analisados por PXRF.

Uma análise comparativa entre as figuras 5.19 e 5.20 mostrou que a separação das amostras de Tiwanaku é explicada por baixas concentrações dos elementos que estão no primeiro e quarto quadrante do gráfico de Loading. Enquanto que o agrupamento dos vasos de Achocalla é explicado pelas altas concentrações dos elementos que estão no primeiro e quarto quadrante do gráfico de Loading a exceção do elemento cobre. Similarmente os agrupamentos da pasta cerâmica e das faces dos fragmentos de Achocalla são explicados por baixos teores dos elementos que estão no primeiro e quarto quadrante do gráfico de Loading. Em particular, Tiwanaku tem maiores teores de Cu e menores de Cr.

Os resultados descritos acima podem ser visualizados no gráfico de Biplot PC1 vs. PC2 (superposição de Scores e Loading) e no dendograma nas seguintes figuras. Todos os *clusters* mostrados neste trabalho foram realizados utilizando o método *Ward*.

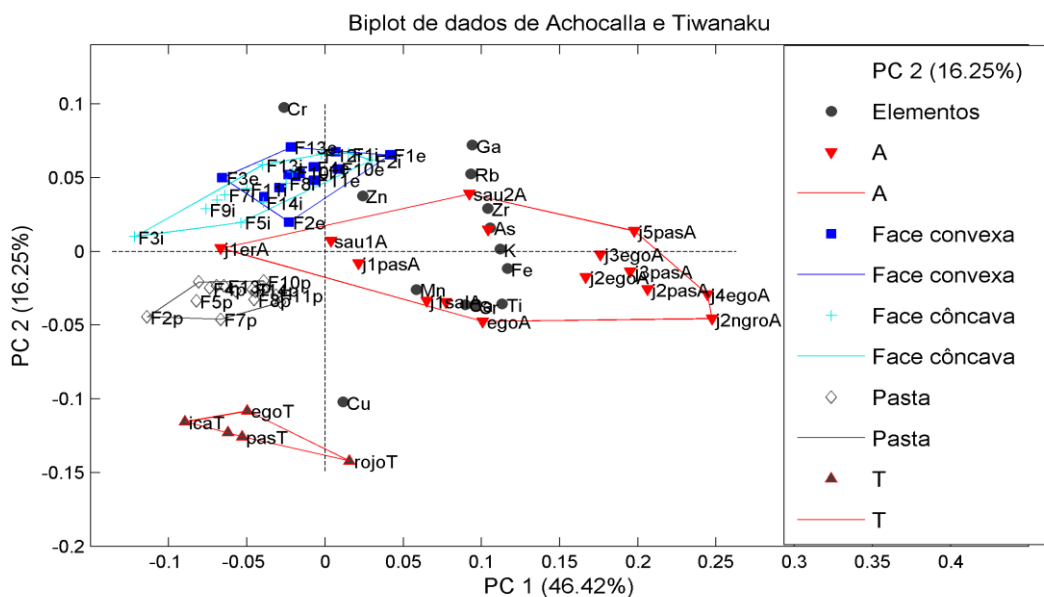


Figura 5.21 – Gráfico de Biplot de PC1 vs PC2 das trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku analisados por PXRF

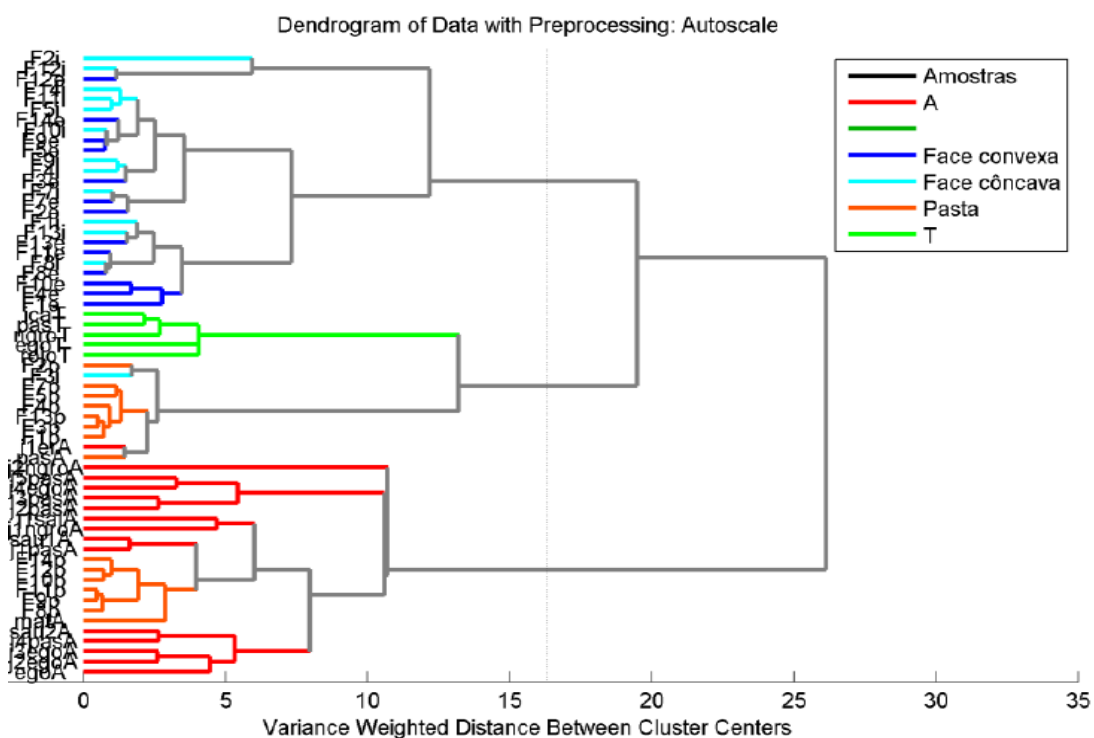


Figura 5.22 – Dendrograma com as trinta e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e Tiwanaku analisados por PXRF.

O dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico utilizando as trinta amostras de Achocalla e cinco amostras de Tiwanaku na figura 5.22 mostrou o

agrupamentos nítido (como subgrupo) dos fragmentos de Tiwanaku, enquanto o dendograma não separa claramente as amostras de Achocalla.

### 5.3.2 Análise de espectros e imagens de Micro Fluorescência de Raios X.

Os algoritmos de processamento de espectros e imagens pelas técnicas de micro XRF e FF-MXRF esta descrito detalhadamente na literatura (Romano et al., 2014). As figuras 5.23 a 5.32 mostram os espectros e imagens (tamanho 2,5X2,5 cm) obtidos com os dois sistemas descritos acima.

#### Espectros medidos com Micro Fluorescência de Raios X

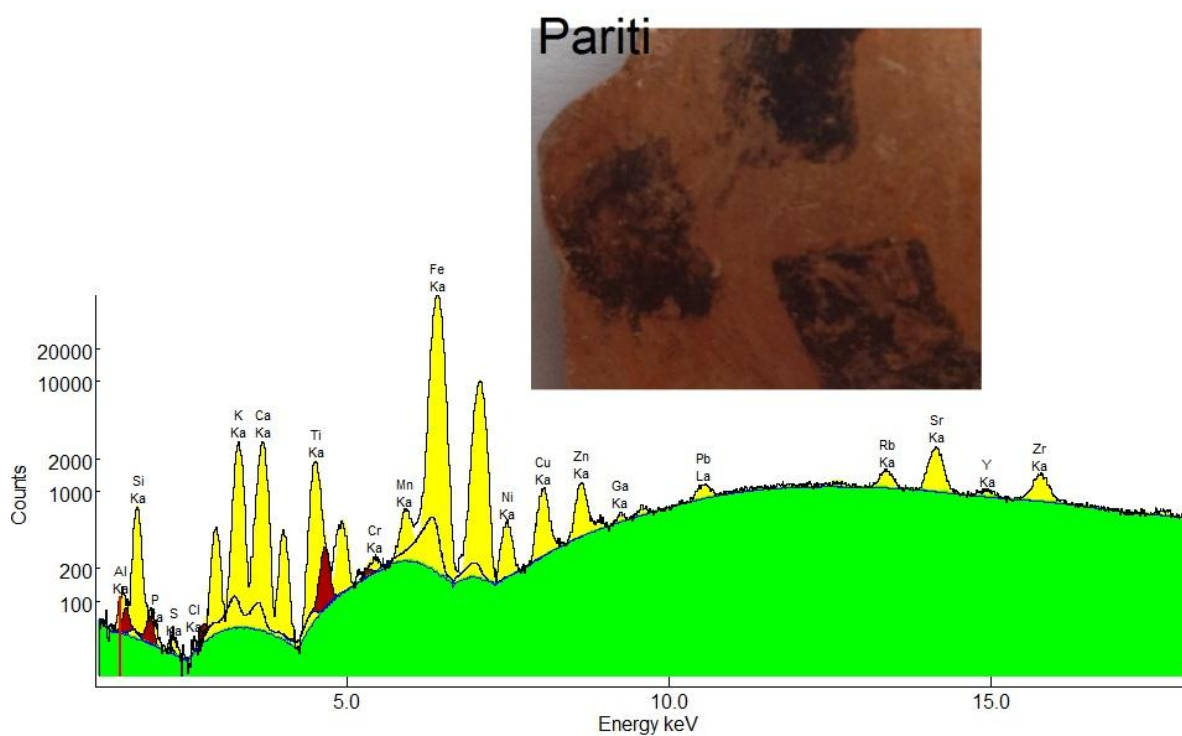


Figura 5.23 - Espectro da amostra Pariti, medida no pigmento marrom - aparentemente verniz- (com filtro de Mn).

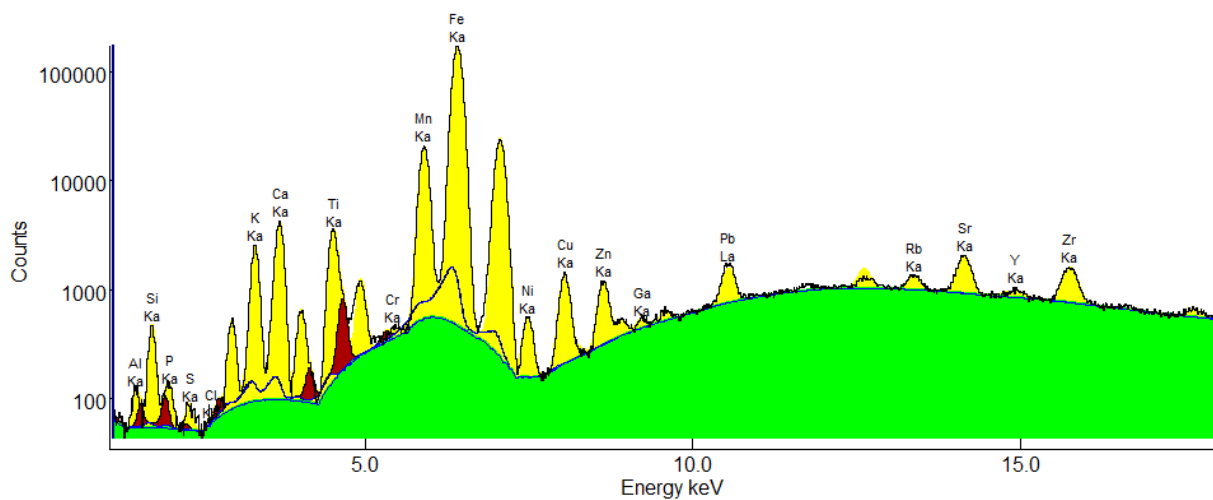


Figura 5.24 - Espectro da amostra Pariti, medida no pigmento preto (com filtro de Mn).

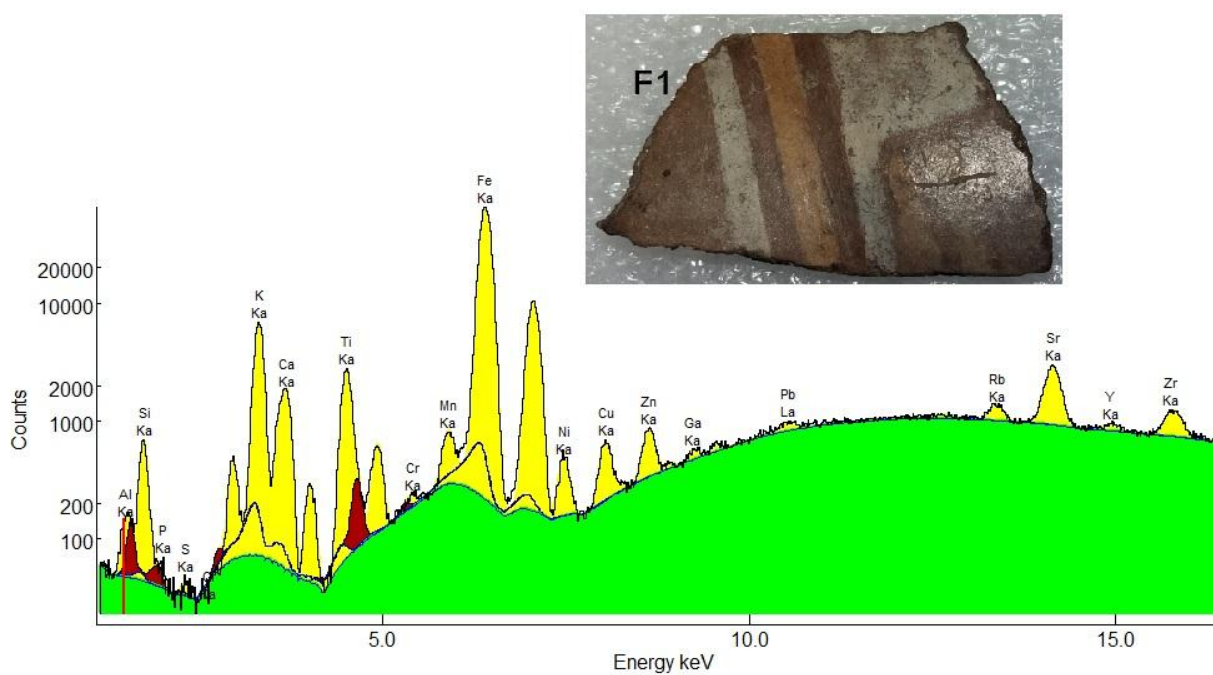


Figura 5.25 - Espectro da amostra F1 de Achocalla, medido na área branca (com filtro de Mn).

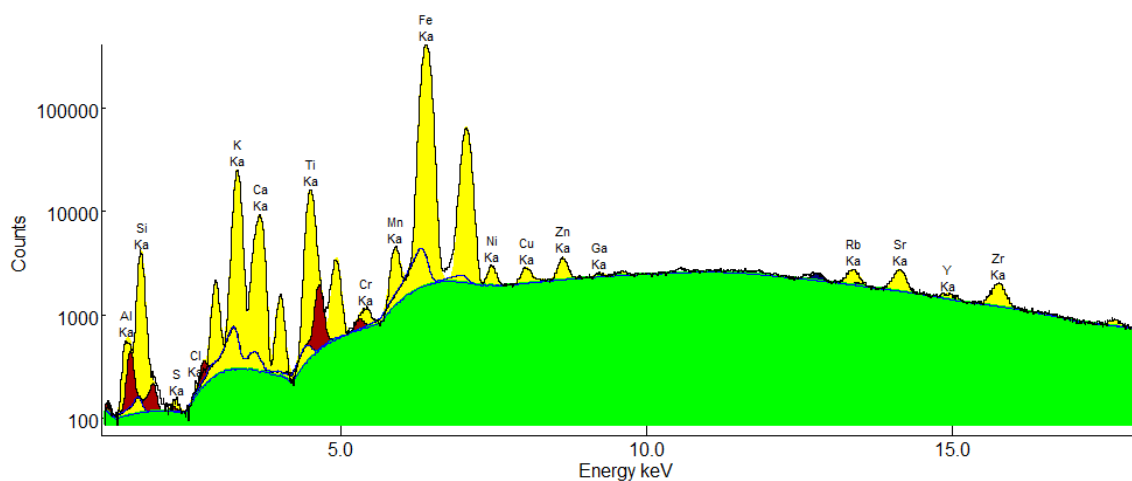


Figura 5.26 - Espectro da amostra F1 de Achocalla, medido na área marrom claro (sem filtro).

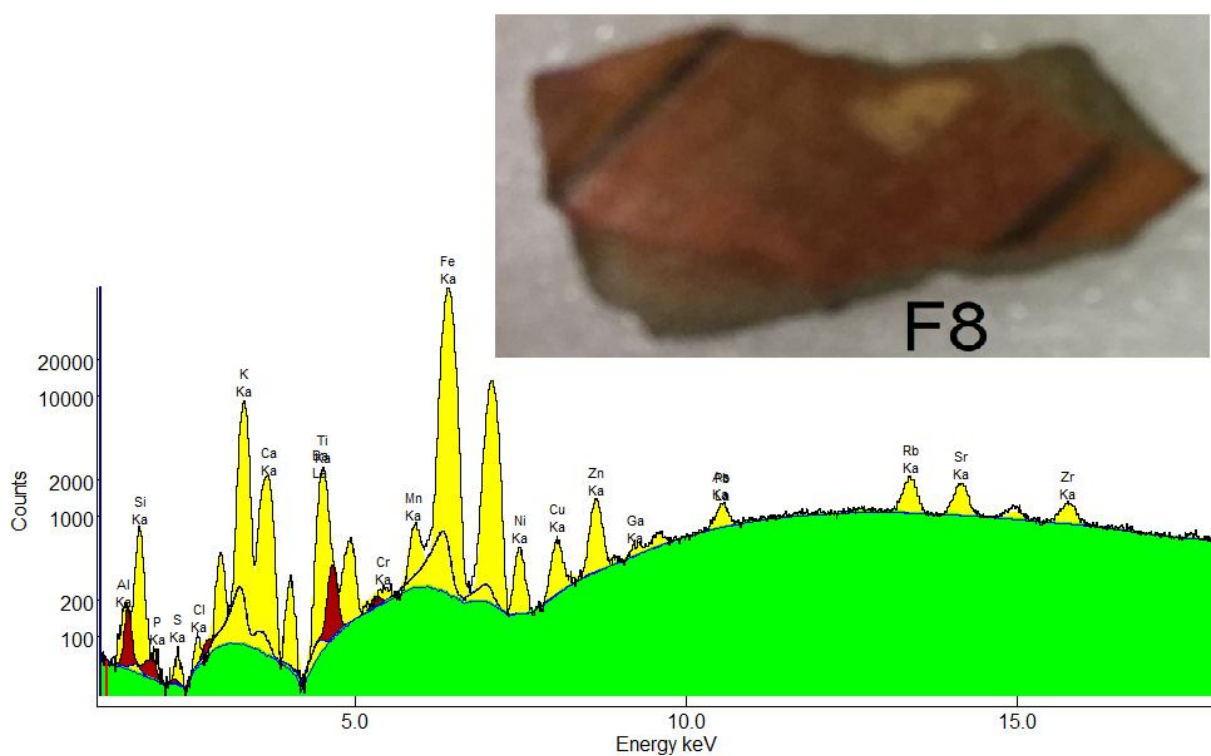


Figura 5.27 - Espectro da amostra F8 de Achocalla, medido na área "branca" (com filtro de Mn).

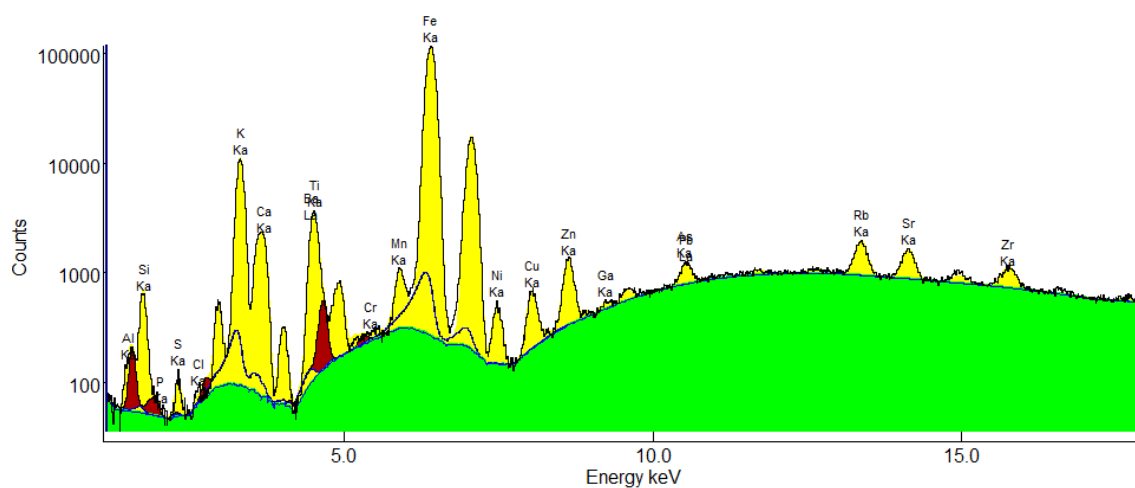


Figura 5.28 - Espectro da amostra F8 de Achocalla, medido na área “marrom” (com filtro de Mn).

### Imagens bidimensionais da distribuição elemental obtida com FF-MXRF

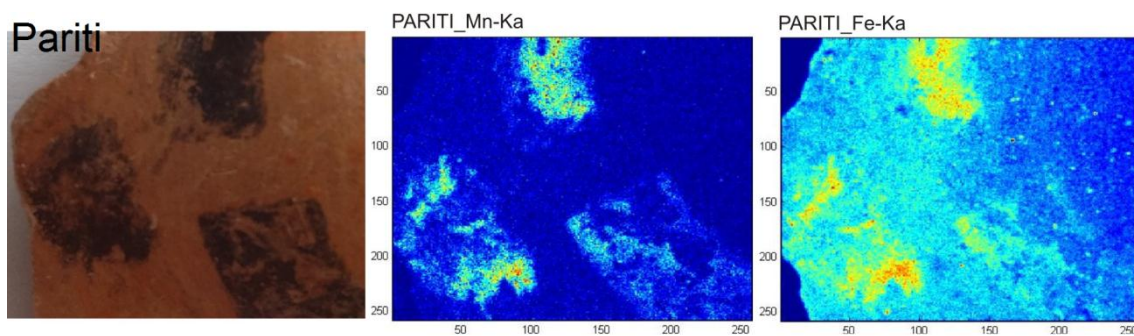


Figura 5.29 - Distribuição bidimensional de Mn-Ka e Fe-Ka na face convexa do fragmento Pariti.



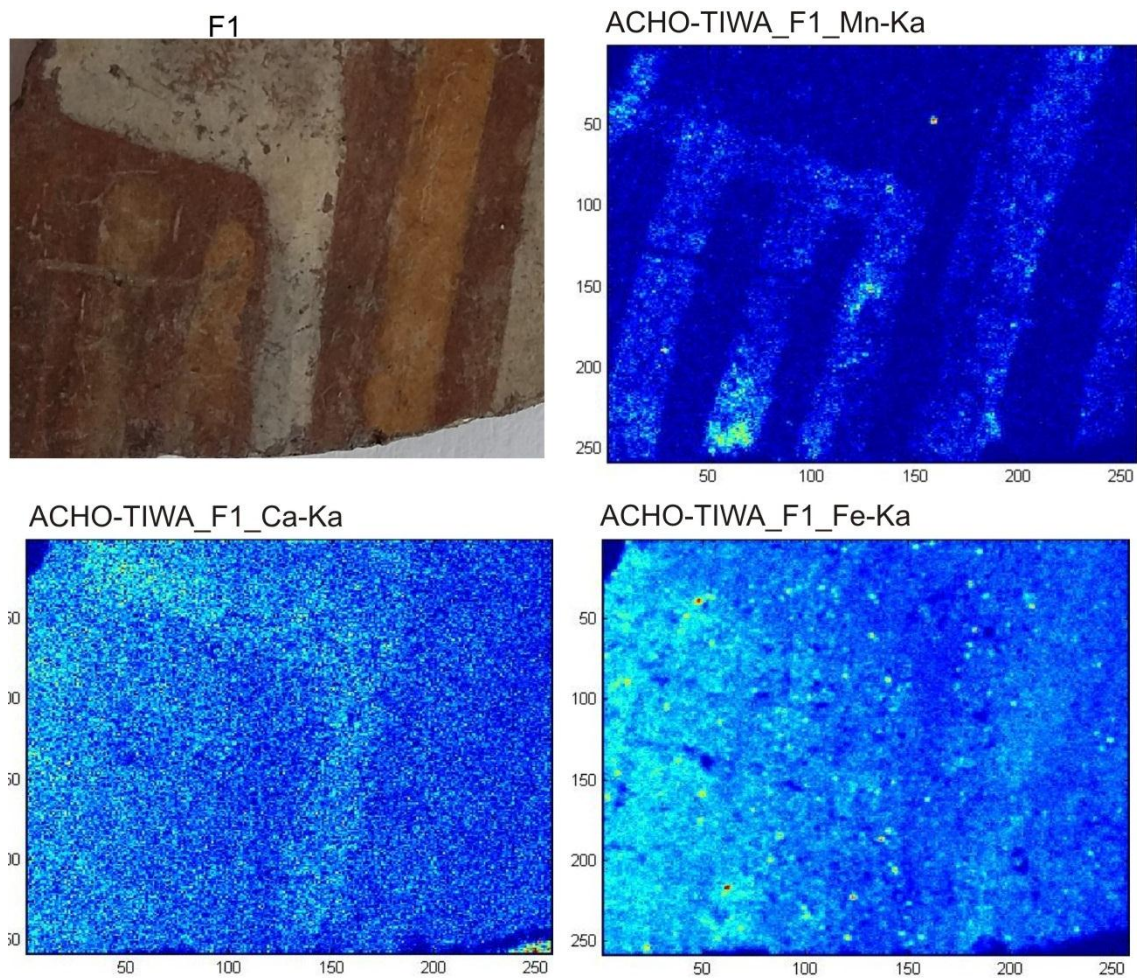


Figura 5.30 - Distribuição bidimensional de Mn-Ka e Ca-Ka e Fe-Ka na face convexa do fragmento um (F1) de Achocalla.

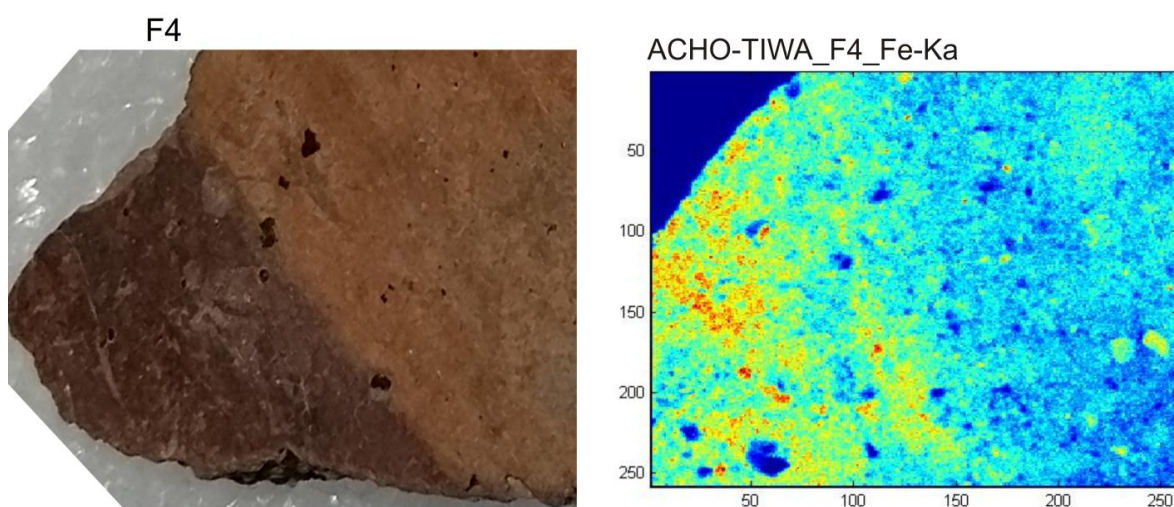


Figura 5.31 - Distribuição bidimensional de Fe-Ka e K-Ka na face convexa do fragmento quatro (F4) de Achocalla.



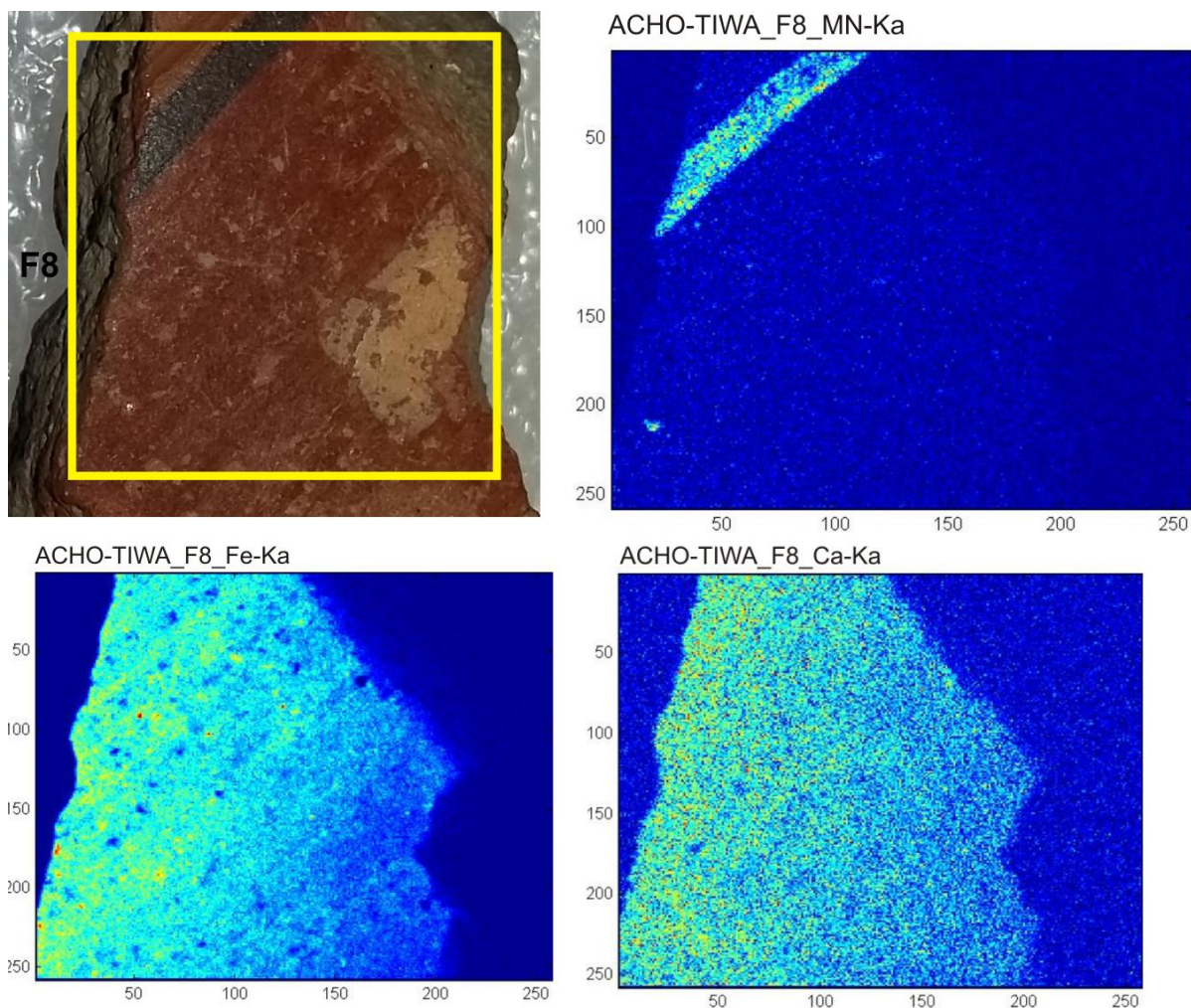


Figura 5.32 - Distribuição bidimensional de Mn-Ka, Fe-Ka e Ca-Ka na face convexa do fragmento quatro (F8) de Achocalla.

Nos espectros mostrados nas figuras 5.23 e 5.24 do fragmento Pariti podem-se identificar as linhas Ka dos elementos: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb-La. Além disso, observa-se que na região do pigmento preto a área líquida do pico de Mn é maior.

Nos espectros, figuras 5.25 a 5.28 dos fragmentos F1 e F8 de Achocalla observam-se as linhas Ka dos elementos: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. Os espectros de F8 apresentam as linhas “La” do elemento Pb e os espectros de F1 não mostram essas linhas.

A figura 5.29 mostra as imagens da distribuição dos elementos Fe e Mn para o fragmento de Pariti. É evidente que a decoração preta na cerâmica é composta de



um preto de manganês, mas o ferro também foi caracterizado com altas concentrações na mesma região.

A imagem da distribuição elemental do fragmento F1, figura 5.30, mostra que o pigmento marrom claro é constituído por o elemento Mn, enquanto que, na região branca aparece uma distribuição notável do elemento Ca. A imagem do fragmento F4, figura 5.31, mostra que o elemento Fe tem maior concentração na região do pigmento marrom escuro. Por fim a imagem do fragmento F8, figura 5.32, confirma que a faixa preta tem alta concentração do elemento Mn e as regiões marrons escuras e brancas são caracterizados pela presença de Fe e Ca, respectivamente. Outras imagens dos fragmentos analisados são mostradas nos anexos do presente trabalho.

A Figura 5.33 mostra a sobreposição de três espectros medidos com o equipamento de PXRF do LFNA no fragmento Pariti, o qual, foi analisado por micro fluorescência de raios X.

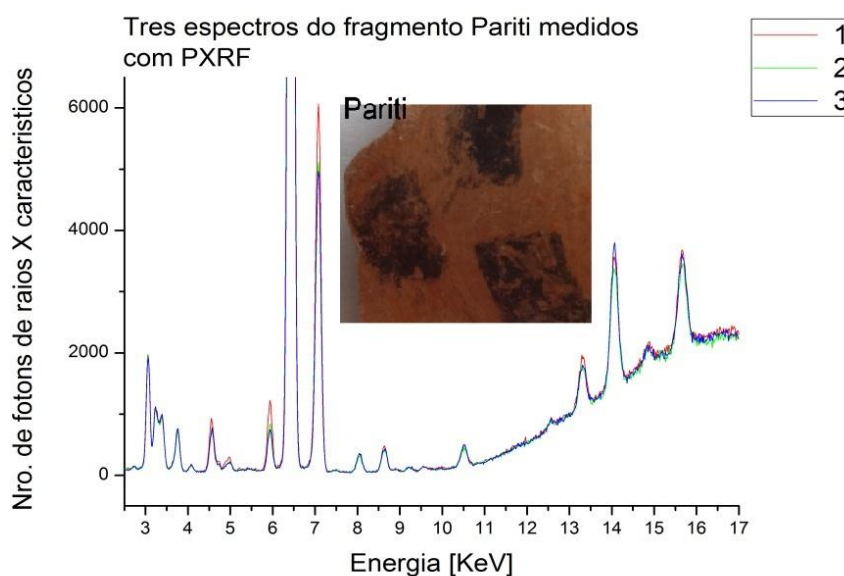


Figura 5.33 - Três espectros sobrepostos do fragmento Pariti medidos com PXRF. Área 1 (região preta), áreas 2 e 3 (região marrom).

Na Figura 5.33, observa-se que os espectros adquiridos de três pontos diferentes na face convexa do fragmento de Pariti são semelhantes, exceto que a região preta apresenta maior concentração do elemento Mn, o que confirma o resultado das medidas obtidas pela técnica de micro fluorescência de raios X.

## 5.4 CONCLUSÕES

O uso da técnica de EDXRF portátil determinou a composição elementar de trinta amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla e cinco amostras de cerâmicas arqueológicas do Museu de Tiwanaku analisadas neste capítulo.

Nos vasos de Achocalla foram identificados os elementos químicos: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Ga, Zn, As, Rb, Sr e Zr e nos fragmentos de Tiwanaku foram identificados os mesmos elementos a exceção do Ga. Nos fragmentos de Achocalla foram identificados os elementos químicos: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr e Zr nas faces convexa e côncava. Entanto que, na pasta cerâmica (corte lateral) foram identificados os mesmos elementos a exceção de Cr e Ga.

A análise de componentes principais (PCA) mostrou a formação de dois grupos principais, isto é, as medidas nas amostras de Tiwanaku se separam claramente das medidas nas amostras de Achocalla, isso indica que os objetos cerâmicos analisados neste capítulo foram manufaturados utilizando fontes de argila diferentes.

No caso das medidas dos fragmentos e vasos de Achocalla o PCA agrupou claramente as medidas na pasta cerâmica dos fragmentos em relação às medidas na superfície dos vasos e faces dos fragmentos, o que pode indicar que houve tratamentos superficiais diferentes nas faces dos vasos e fragmentos.

Devido à menor quantidade de amostras de Tiwanaku analisadas neste capítulo, os resultados apresentados aqui poderão ser reforçados fazendo medidas de espectros de fluorescência de raios X (EDXRF) de outras amostras pertencentes ao Museu de Tiwanaku e finalizar a análise multivariada.

Com a técnica de micro XRF foi possível identificar os elementos: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr nos quatro fragmentos analisados. Alguns espectros dessas amostras apresentam picos visíveis de linhas Pb-La, Cr e Ga. As mapas bidimensionais de distribuição elementar obtidas com o sistema FF-MXRF mostraram que as áreas de cor preta têm altas concentrações do elemento Mn, mas também este elemento está presente nas áreas de cores marrom claro e escuro. Enquanto que, as áreas de cor branca são caracterizados pelo elemento Ca.

A caracterização destas amostras também será ampliada realizando medidas com técnicas de espectroscopia Mössbauer e difração de raios X (DRX) para determinar a temperatura e atmosfera de queima dos fragmentos cerâmicos e

utilizando a espectroscopia Raman detectar os possíveis corantes aplicados nas faces convexas nos objetos arqueológicos da cultura de Tiwanaku.

## 5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 5

Akyuz S, Akyuz T, Basaran S, Bolcal C, Gulec A: Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vib Spectrosc* 2008, 48:276–280.

Andrew Paul Roddick. *Communities of Pottery Production and Consumption on the Taraco Peninsula, Bolivia, 200 BC-300 AD*. A dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Anthropology. University of British Columbia, 2000.

Centeno SA, Williams VI, Little NC, Speakman RJ: Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. *Vib Spectrosc* 2012, 58:119–124.

Christina Papachristodoulou , Artemios Oikonomou, Kostas Ioannides, Konstantina Gravani. A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis. *Analytica Chimica Acta* 573–574 (2006) 347–353.

Edwards HGM, Chalmers JM (Eds): *Raman spectroscopy in archaeology and art history*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2005.

Frankel D, Webb JM: Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of pXRF analysis. *J Archaeol Sci* 2012, 39:1380–1387.

Freitas PR, Calza C, Lima AT, Rabello A, Lopes TR: EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics. *X-Ray Spectrom* 2010, 39:307–310.

José Berenguer Rodríguez. Tiwanaku: Señores del Lago Sagrado. Museo chileno de arte pre-colombino. Santiago, diciembre del 2000.

Lopes Fabio. MEDIDAS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ESPESSURA DE MULTICAMADAS DE METAIS E PIGMENTOS EM OBJETOS DO PATRIMÔNIO CULTURAL POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL (PXRF). Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor. 2014.

Maja D Gajić-Kvašček, Milica D Marić-Stojanović, Radmila M Jančić-Heinemann, Goran S Kvašček and Velibor Dj Andrić. Non-destructive characterisation and classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition. Chemistry Central Journal **2012**, 6, 102.

Montana G, Ontiveros MAC, Polito AM, Azzaro E: Characterisation of clayey raw materials for ceramic manufacture in ancient Sicily. Appl. Clay Sci 2011, 53:476–488.

Nicola Forster, Peter Grave, Nancy Vickery and Lisa Kealhofer. Non-destructive analysis using PXRF: methodology and application to archaeological ceramics. X-Ray Spectrom. **2011**, 40, 389–398.

Paz Jose Luis. REPORTE DE LAS EXCAVACIONES EN PK-23 (Comunidad de Chuñu Chuñuni, Valle Alto de Tiwanaku). Universidad Mayor de San Andrés (U.S.M.A) 2005. ([www.arqueobolivia.com/revistas.php](http://www.arqueobolivia.com/revistas.php)).

Tite MS: Ceramic production, provenance and use a review. Archaeometry 2008, 50:216–231.

Vaughn KJ, Dussubieux L, Williams PR: A pilot compositional analysis of Nasca ceramics from the Kroeber collection. J Archaeol Sci 2011, 38:3560–3567.

Villanueva, J.E., Patiño, T.M. El conjunto cerámico “corporativo” de Tiwanaku en la ofrenda de Pariti. Publicación Digital Saberes Bolivianos, 2012.

KORPISAARI, Antti, Jédu SAGÁRNAGA y Riika VÄISÄNEN. 2011. Archaeological Excavations on the Island of Pariti, Bolivia: New Light on the Tiwanaku Period in the Lake Titicaca Region. *Ancient America* 11: 1-51

KORPISAARI, Antti, Jédu SAGÁRNAGA, Juan VILLANUEVA y Tania PATIÑO. 2012. Los depósitos de ofrendas tiwanakotas de la isla Pariti, Lago Titicaca, Bolivia. *Chungara* 44(2): 247-267.

KORPISAARI, Antti y Maarti PÄRSSINEN. 2011 *Pariti: The ceremonial Tiwanaku pottery of an island in Lake Titicaca*. Academia Finlandesa de Ciencia y Letras, Helsinki.

SAGÁRNAGA, Jédu, y Antti KORPISAARI. 2005. Pariti, la isla que asombró al mundo. En *Pariti: Isla, Misterio y Poder. El Tesoro Cerámico de la Cultura Tiwanaku* (editado por Antti Korpisaari y Martti Pärssinen), pp. 39-52. República de Bolivia y República de Finlandia, La Paz.

VILLANUEVA, Juan y Antti KORPISAARI. 2013. La Cerámica Tiwanaku de la Isla Pariti como Recipiente: performances y narrativas. *Estudios Atacameños* 46: 83-108.

Romano Francesco Paolo, Claudia Caliri, Luigi Cosentino, Santo Gammino, Lorenzo Giuntini, David Mascali, Lorenzo Neri and Francesco Taccetti: Macro and Micro Full Field X-Ray Fluorescence with an X-Ray Pinhole Camera Presenting High Energy and High Spatial Resolution. *Analytical Chemistry*. 2014, 86: 10892–10899

Deneckere, A.; Vekemans, B.; Van de Voorde, L.; De Paepe, P.; Vincze, L.; Moens, L.; Vandenberghe, P. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2012, 106, 363–376.

## 6 CARACTERIZAÇÃO NÃO DESTRUTIVA E CLASSIFICAÇÃO DE CERÂMICAS SUBAQUÁTICAS DO LAGO TITIKACA POR PXR F

### 6.1 INTRODUÇÃO

Pesquisas e explorações subaquáticas realizadas desde o início da década 50 do século passado no Lago Titicaca - altitude média de 3812m - na Bolívia, revelaram a existência de material arqueológico subaquático (Sanginés, 1992). Como resultado dessas evidências e com o objetivo de realizar escavações subaquáticas no Lago Titicaca, o “Projeto Huiñaimarca” arqueologia subaquática da Universidade Livre de Bruxelas, Bélgica, em cooperação com a Universidad Mayor de San Andres da Bolívia formaram uma equipe de arqueólogos subaquáticos e conservadores.

Assim, entre os anos 2013-2014 uma equipe de arqueólogos subaquáticos belgas e bolivianos descobriu, no sítio arqueológico próximo à “Arrecife de Khoa”, vários depósitos de materiais arqueológicos subaquáticos. Este sítio submerso no lago é uma formação rochosa de 45m de comprimento e 15m de largura e está localizado próximo à Ilha do Sol no Lago Titicaca.

Os objetos consistem de materiais ósseos, esculturas líticas, metal (ouro, prata e ligas), cerâmicas, *Spondylus* entre outros materiais preciosos, os quais foram extraídos a partir de uma profundidade de 7m desde a superfície do lago (Lothrop, 1937; Huanca, 2014). A figura 6.1 mostra a Ilha do Sol e o “Arrecife de Khoa”.



Figura 6.1 - Lago Titicaca, onde se visualiza a Ilha do Sol e o “Arrecife de Khoa” no lado boliviano.

Sabe-se também que as amostras subaquáticas descobertas no sítio subaquático “Arrecife de Khoa” ainda não foram analisadas a partir de um ponto de vista científico, ou seja, aplicando técnicas modernas da física atômica e nuclear.

Em particular, entre a vasta gama de materiais subaquáticos pertencentes ao sítio “Arrecife de Khoa” estão os fragmentos cerâmicos intactos e a fim de preservar a integridade física dos mesmos escolheu-se a técnica analítica não destrutiva EDXRF portátil para sua análise.

A investigação de cerâmicas arqueológicas a partir de técnicas espectroscópicas não destrutivas de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) fornecem informações a respeito da composição elementar, identificação de sua procedência, vestígios de pinturas e tecnologia de produção entre outras (Ikeoka, 2012; Cesareo, 2010; Appoloni, 1997). A caracterização de amostras de cerâmica permite aos arqueólogos um melhor conhecimento das rotas comerciais que ligaram populações de diferentes áreas, que é uma das questões essenciais para

a compreensão de sua história, bem como se outras culturas empregaram esses mesmos materiais.

A Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) é uma das técnicas não destrutivas amplamente utilizadas para estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas em Arqueometria (Freitas, 2010; Frankel, 2012). Durante os últimos dez anos o uso de XRF portátil (PXRF, pXRF), tem aumentado significativamente (Speakman, 2011). Tais instrumentos (e conseqüentemente a técnica) tornam-se acessíveis para muitas aplicações e geram resultados rápidos, o que implica interpretação e decisão quase imediatas (Maja, 2012; Nicola, 2011; Ariadna, 2015). Além disso, os desenvolvimentos de equipamentos portáteis EDXRF permitem fazer estudos "*in situ*" (Lisme, 2013) de artefatos e obras de arte únicas e de grande valor histórico e cultural.

Por outro lado, a caracterização da composição química de amostras arqueológicas, associada à análise estatística multivariada, fornece informações valiosas sobre a sua proveniência e classificação (Freitas, 2010). Diferentes métodos estatísticos multivariados supervisionados, bem como não supervisionados são amplamente utilizadas e com sucesso na análise de dados arqueométricos. Os métodos comumente aplicados incluem a análise de componentes principais, PCA, e análise de cluster, HCA (Montana, 2011; Papachristodoulou, 2010; Xu A, 2001). Os objetivos deste trabalho em sua primeira fase foram:

- a) Identificar a composição elementar das amostras de cerâmica subaquáticas do sítio arqueológico "Arrecife de Khoa" e realizar estudos de agrupamento e/ou de proveniência através de análises multivariadas (PCA e HCA) dos dados da composição das pastas cerâmicas.
- b) Utilizando os dados das medidas de composição elementar das amostras de cerâmicas dos sítios arqueológicos Ilha do Sol, Achocalla e Tiwanaku, discriminar e verificar através das análises multivariadas (PCA e HCA) os possíveis agrupamentos entre as amostras pertencentes aos três sítios mencionados acima.



## 6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dezessete fragmentos cerâmicos extraídos do fundo do Lago Titikaca em torno à Ilha do Sol foram analisados por PXRf. A figura 6.2 mostra os fragmentos subaquáticos analisados.



Figura 6.2 - Amostras de cerâmicas subaquáticas do sítio “Arrecife de Khoa” fornecidas pelo “Projeto Huiñaimarca” Arqueologia Subaquática. As amostras foram selecionadas a partir de dez estratigrafias diferentes.

Segundo os estudos arqueológicos, os materiais subaquáticos por seus atributos corresponderiam a diferentes períodos da cultura Tiwanaku (400 a.C. - 1100 d.C.). Também foram recuperados materiais do período Inca (1476 – 1540 d.C.) e colonial, mostrando assim que o sítio “Arrecife de Khoa” foi um centro político-espiritual de diferentes Culturas Andinas (Huanca, 2014).

Os fragmentos cerâmicos na Figura 6.2 são uma fração selecionada e representativa de um conjunto muito grande de material cerâmico extraído do Lago

Titikaca pelo “Projeto Huiñaimarca” Arqueologia Subaquática da Universidade Livre de Bruxelas, Bélgica, em colaboração com a “*Carrera de Arqueologia da Univesidad Mayor de San Andres*”, La Paz, Bolívia.

A Figura 6.2 mostra os fragmentos de cerâmica subaquática e se observa que as faces convexas não possuem pigmentação, exceto a amostra P141, mantendo a cor vermelha. As faces côncavas também mostravam desgastes no seu revestimento original, eram superfícies quase ásperas e aproximadamente planas. As seções transversais das pastas eram superfícies muito irregulares e espessura da ordem de milímetros.

Segundo a codificação do arqueólogo (Huanca 2014), as estratigrafias que correspondem aos fragmentos subaquáticos analisados são: P133 (2 fragmentos), P141(1 fragmento), P12(2 fragmentos), P164(2 fragmentos), P200(2 fragmentos), P151(2 fragmentos), P157(2 fragmentos), P182(2 fragmentos), P131(1 fragmento) e P130(1 fragmento).

A análise por PXRF para a caracterização não destrutiva e não invasiva dos fragmentos subaquáticos foi realizada utilizando o espectrômetro portátil descrito amplamente no capítulo cinco. O espectrômetro estava composto por: um detector de Si-Drift com um pré-amplificador e sistema de resfriamento termoelétrico, módulo de fonte de alta tensão e amplificador conjugado. O detector tem um cristal  $6\text{mm}^2$  e espessura  $500\mu\text{m}$  com uma janela de Berílio de  $12.5\mu\text{m}$  de espessura e resolução de energia 145 eV para 5.9 KeV. Mini-tubo de raios X MAGNUM MUHV, fabricado por Moxtec com alvo de prata (Ag); a corrente e a tensão elétrica são controladas por uma fonte de alta tensão.

As condições de medida foram: tensão de 28kV, corrente  $5\mu\text{A}$  e tempo de 500s *live time*, também foram usados um colimador de Ag e filtro de Ag. As medidas dos espectros foram executadas com uma geometria de  $45^\circ$ . Os espectros de fluorescência de raios X foram adquiridos de três pontos diferentes em cada uma das fases; convexa, côncava e na pasta cerâmica (corte lateral) das amostras subaquáticas.

A análise dos espectros foi realizada utilizando o software Quantitative X-Ray Analysis (WinQxas) distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Os métodos estatísticos de análise de componentes principais (PCA) e análise de

cluster (HCA) foram utilizados para examinar os dados das áreas líquidas obtidas por PXRF e a sua classificação de acordo com as composições elementares.

### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para as análises dos dados obtidos com WinQxas, apenas as intensidades dos elementos químicos cujas áreas líquidas eram três vezes maior do que os seus desvios padrão foram consideradas. O modelo gerado com o software WinQxas e aplicado aos espectros de fluorescência de raios X identificou onze elementos químicos: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr na composição de argila utilizada para a manufatura das cerâmicas subaquáticas.

Medidas de composições elementares de dezessete amostras de cerâmicas subaquáticas foram utilizadas para formar um conjunto global de dados (CGD). Como as medidas foram adquiridas nas faces convexa, côncava e na pasta das amostras, foram calculados valores médios de área líquida para cada face. Portanto, as dezessete amostras medidas constituem um CGD na forma de uma matriz 51x11.

Na matriz CGD as linhas representam as amostras e as colunas a composição elementar (contagem líquida ou contagem do pico descontado o fundo sob o mesmo) de cada amostra. Os dados da matriz CGD foram analisados aplicando o método de redução de dimensão com base na PCA (realizado no MATLAB - versão R2009a and PLSToolbox 4.0 Eigenvector Research). Com todos os dados da matriz foram realizados gráficos bidimensionais de: Scores, Loadings e PCs. As figuras 6.3 a 6.9 foram geradas a partir de um modelo com seis PCs conforme a Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das seis PCs.

Principal Component	Eigenvalue of Cov(X)	% Variance This PC	% Variance Cumulative
1	7.12e+000	64.74	64.74
2	9.75e-001	8.86	73.60
3	9.05e-001	8.23	81.83
4	7.17e-001	6.52	88.34
5	5.18e-001	4.75	93.06
6	4.3e-001	3.91	96.97

De acordo com a Tabela 6.1 os três primeiros PCs foram responsáveis por mais de 81% da variância no CGD, onde PC1 explica 64,74%, PC2 explica 8,86% e PC3 explica 8,23% da variância.

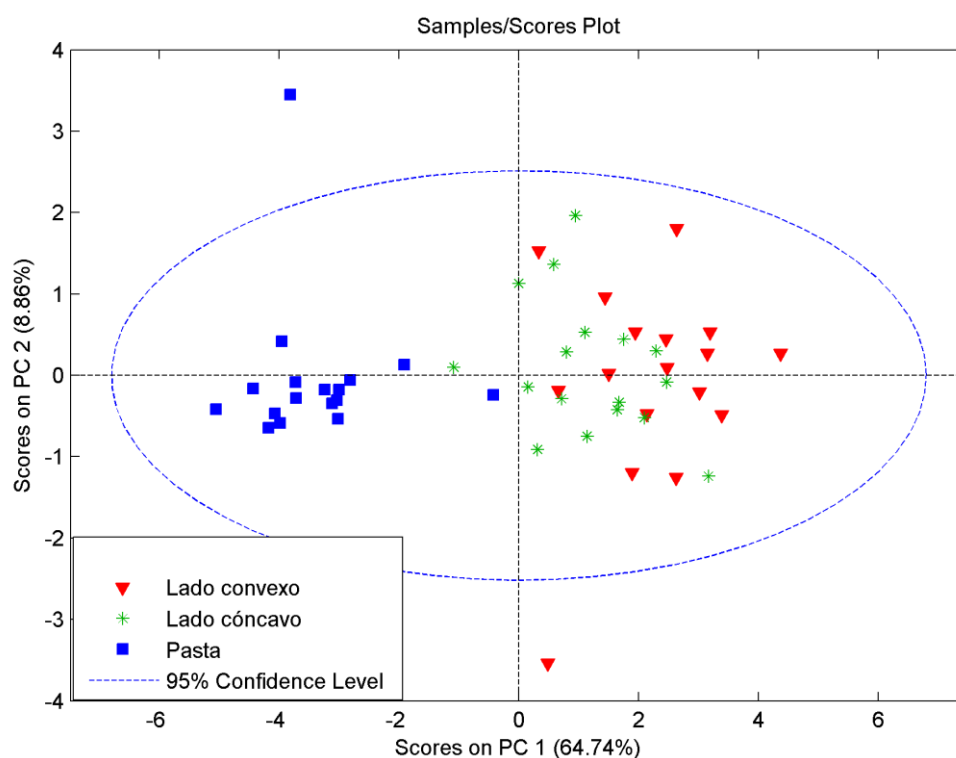


Figura 6.3 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para dezessete amostras subaquáticas. O gráfico representa a relação das variáveis medidas nas faces convexa, côncava e na pasta.

Observa-se claramente que os dados medidos para a pasta estão bem separados dos dados medidos para as faces côncavas e convexas, demonstrando a existência de tratamento superficial nestas amostras. Apenas duas amostras 133AP(azul) e 133BE (vermelho) que pertencem à mesma estratigrafia (133) ficaram fora da circulação global das medidas e podem ser consideradas como amostras com características diferentes.

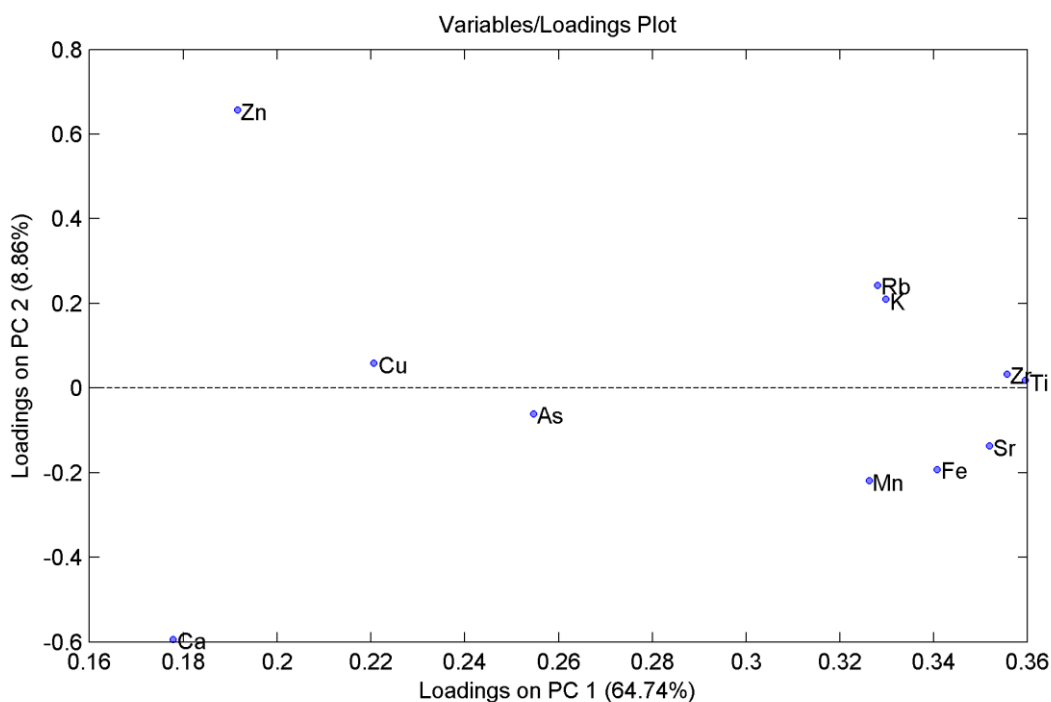


Figura 6.4 - Gráfico de Loadings de PC1 vs PC2 para onze variáveis: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr.

Nos gráficos de Loadings observamos a relação entre os pesos das variáveis. Na Figura 6.4 o Zn apresenta o maior peso (positivo) na PC2, enquanto o Ca tem maior peso (negativo) na PC2. O grupo de elementos Rb, K, Zr, Ti, Sr, Fe e Mn têm maiores pesos (positivos) na PC1.

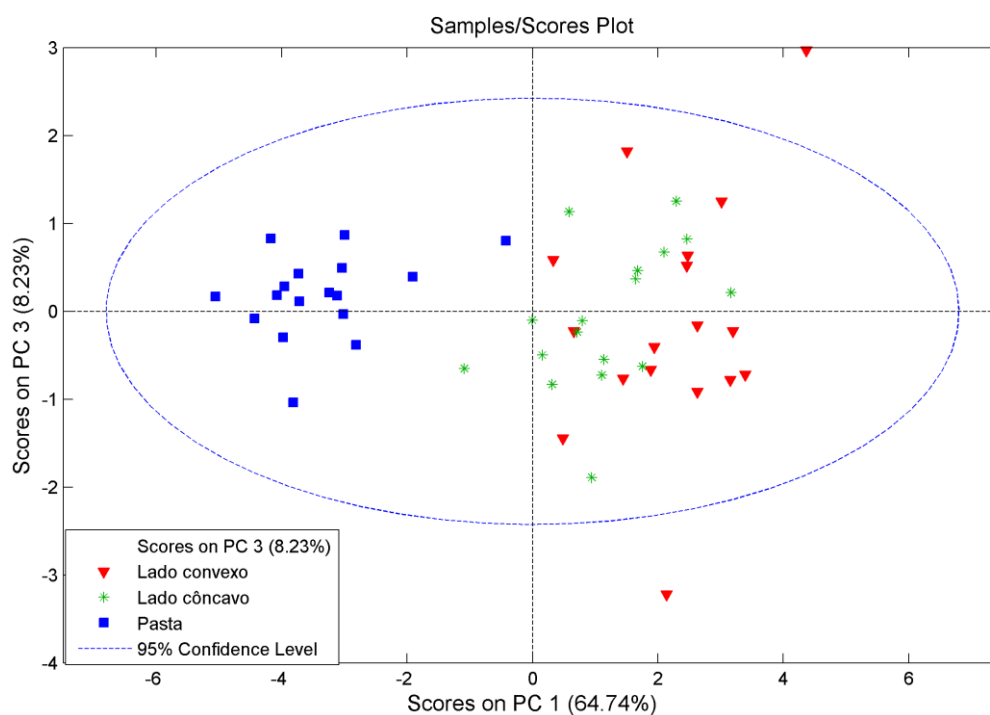


Figura 6.5 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC3 para dezessete amostras subaquáticas.

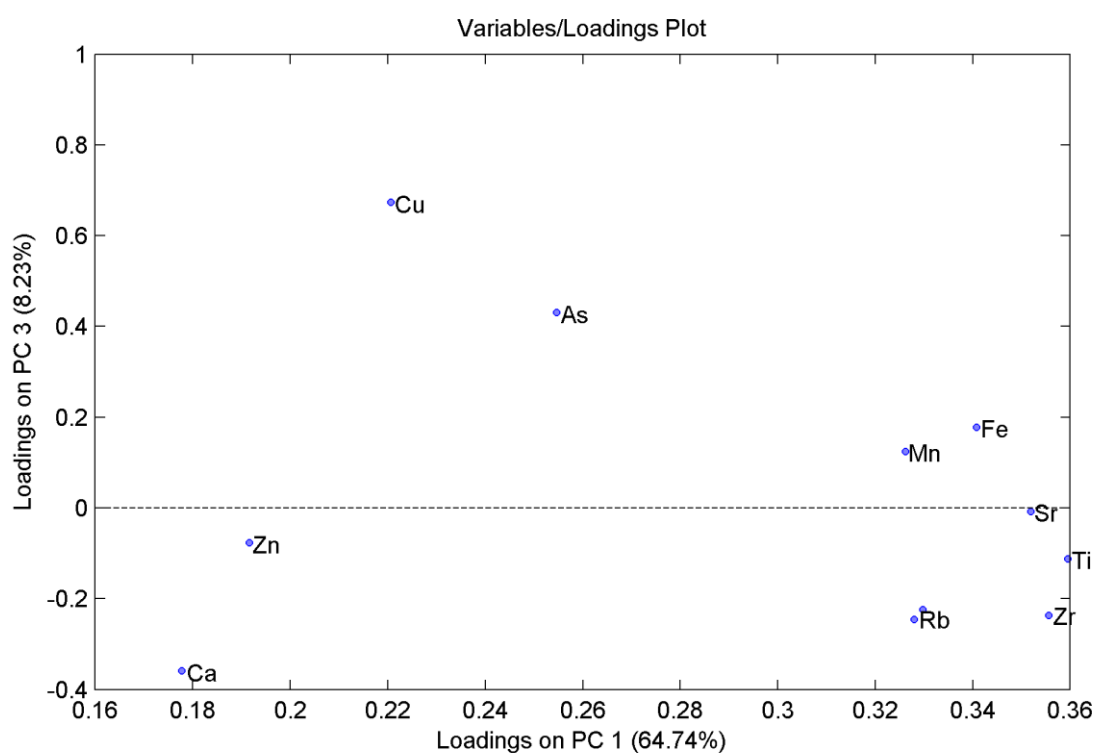


Figura 6.6 - Gráfico de Loadings de PC1 vs PC3 para onze variáveis: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr.

Na Figura 6.6 o Cu e As têm o maior peso (positivo) na PC3, enquanto o Ca tem peso (negativo) na PC3. Os elementos Fe, Mn, Sr, Ti, Zr, Rb e K têm maiores pesos positivos na PC1.

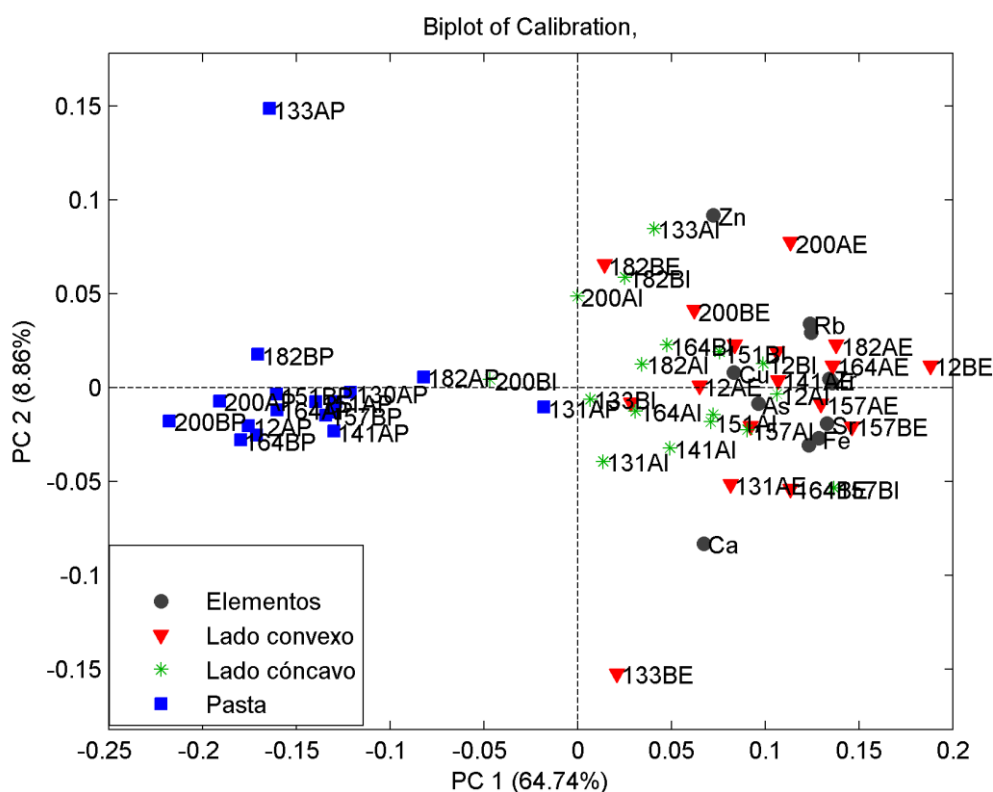


Figura 6.7 - Gráfico de Scores e Loadings das duas primeiras PCs (PC1 vs PC2) para o conjunto de dados subaquáticos por PXRF.

Comparando o gráfico de Scores de PC1 vs. Scores de PC2 (Figura 6.3) com o gráfico de Loadings de PC1 vs PC2 observamos que a separação da pasta cerâmica é explicada por baixos teores dos elementos que estão no primeiro e quarto quadrante no gráfico de Loadings (Figura 6.4). Similar comportamento é observado entre os gráficos Scores de PC1 vs. Scores de PC3 e Loadings de PC1 vs PC3. Os resultados descritos acima também podem ser visualizados no gráfico de Biplots.

Desconsiderando a amostra 200BI (em verde), a figura 6.7 mostra que as variáveis medidas na pasta constituem um grupo claramente diferente das variáveis medidas nas faces convexa e côncava das amostras subaquáticas analisadas por

PXRF. Nesta mesma figura, as amostras 133AP e 133BE também se separam ao longo dos eixos das PCs e poderiam ser consideradas como possíveis *outliers*.

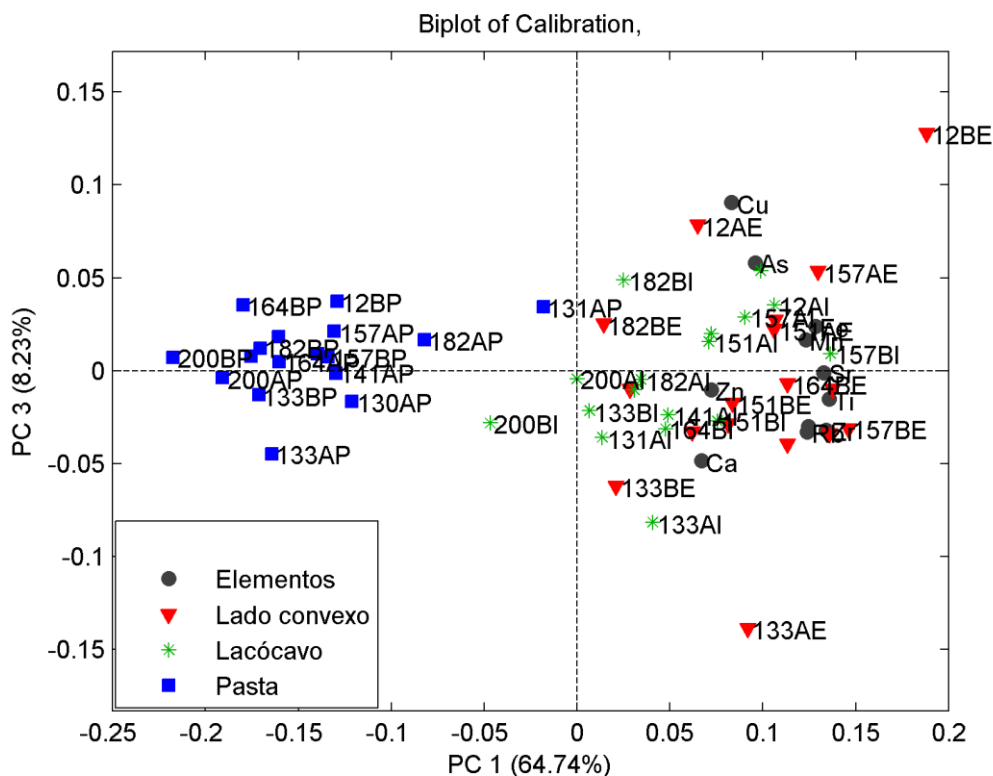


Figura 6.8 - Gráfico de Scores e Loadings de PC1 vs PC3 para o conjunto de dados subaquáticos por PXRF.

Similarmente, o gráfico PC1 vs. PC3 (Figura 6.8) confirma o comportamento da figura 6.7 mostrando a tendência de formar dois grupos, isto é, medidas na pasta se separam das medidas nas faces côncava e convexa.

Por outra parte, também foram realizados gráficos bidimensionais de Scores e Loadings de PC2 vs. PC3 para o conjunto de dados subaquáticos por PXRF. Porém esses gráficos não mostraram claramente tendências de agrupamento para as variáveis medidas nas faces convexa, côncava e na pasta cerâmica.

Por fim, visando apresentar uma avaliação mais precisa para o conjunto de dados subaquáticos obtidos por PXRF, foi realizado o gráfico de análise *cluster*, como mostra a figura 6.9.



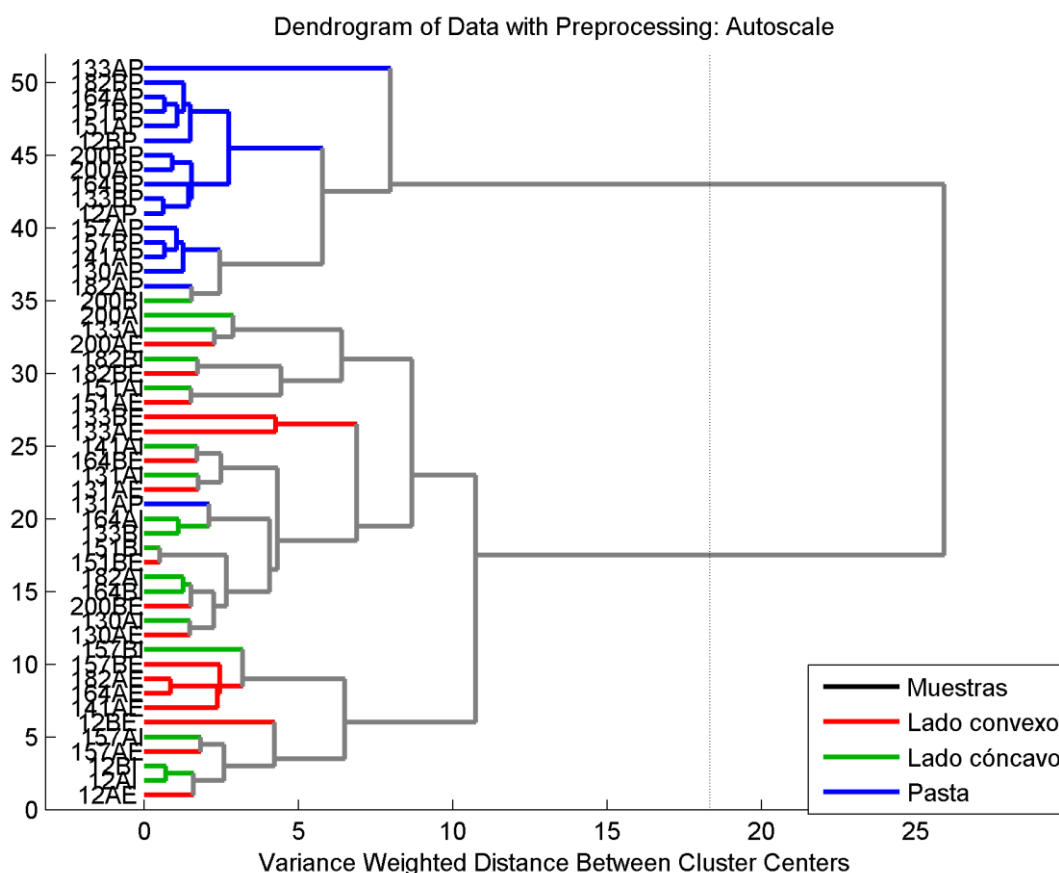


Figura 6.9 - Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico para as dezessete amostras subaquáticas analisadas por PXRF.

Exceto a amostra 131AP (em azul), que aparece agrupada com as medidas nas faces côncava e convexa, o dendrograma mostra que as medidas nas dezessete amostras subaquáticas se dividem em dois grandes grupos.

O CGD de intensidades de raios X consistiu de valores médios de área líquida dos picos de onze elementos: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr. Os elementos foram escolhidos de forma que os valores médios da área líquida dos picos ficaram maiores que três vezes o desvio padrão da média.

No gráfico de dispersão Scores de PC1 vs. Scores de PC2 (Figura 6.3), as amostras 133AP e 133BE (mesma estratigrafia) ficaram fora da circulação global e podem ser consideradas como amostras com características diferentes. Observa-se também nas Figuras 6.3 e 6.5 que a amostra 200BI (em verde) tende a agrupar-se com as medidas na pasta, o que sugere que a face côncava desta amostra possivelmente é igual à sua pasta cerâmica. Isso pode ser devido ao fato de que

algumas amostras perderam seu revestimento original por haver permanecido submersa na água.

O gráfico do dendograma (Figura 6.9) utilizando as onze variáveis mostrou que as medidas dos fragmentos subaquáticos também se separaram em dois grupos. Ou seja, as medidas na pasta são separadas das medidas em ambas as faces das amostras, exceto a medida na pasta da amostra 131AP(em azul). O dendograma também confirmou que a amostra 200BI (em verde) agrupa-se com as medidas na pasta.

Similarmente aos gráficos de dispersão de PCs, o dendograma mostra que as medidas nas faces convexa e côncava não se separam claramente; isso pode indicar a perda do seu revestimento original dessas faces por terem estado submersas no lago e/ou porque os fragmentos pertencem a diferentes estratigrafias ou tiveram o mesmo tratamento.

Por outro lado, não existem estudos prévios que tratam da caracterização elementar de cerâmicas subaquáticas do Lago Titikaca e, portanto, nenhuma comparação pode ser feita. Na seguinte seção será apresentada uma análise estatística multivariada utilizando os dados da composição elementar das amostras de Tiwanku, Achocalla e subaquáticas da Ilha do Sol no Lago Titikaca.

#### **6.4 ANÁLISES CONJUNTAS DE AMOSTRAS DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DOS SÍTIOS TIWANAKU, ACHOCALHA E ILHA DO SOL**

A figura 6.10 mostra a localização dos três sítios arqueológicos.



Figura 6.10 - Localização atual dos sítios arqueológicos de Tiwanaku, Achocalla e Ilha do sol no Lago Titicaca.

Medidas das composições elementares pertencentes aos três sítios mencionados acima foram organizadas em duas matrizes globais.

A primeira matriz foi composta pelas medidas nas faces convexas (externas) dos fragmentos de: Achocalla, Tiwanaku, subaquáticas da Ilha do Sol e vasos de Achocalla. Essa matriz tem dimensão de 51X13, onde as linhas representam as amostras e as colunas os elementos químicos identificados nas faces convexas.

A segunda matriz foi composta pelas medidas da pasta cerâmica (corte lateral) dos fragmentos de Achocalla e subaquáticas e tem dimensão de 33X13. Cabe ressaltar que não foram feitas medidas da pasta cerâmica nos fragmentos de Tiwanaku e vasos de Achocalla.

Utilizando os dados da primeira matriz, as figuras 6.11 a 6.13 mostram os gráficos de dispersão de análise de componentes principais- PCA para as medidas nas faces convexas das amostras dos três sítios conforme a Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das oito PCs

Principal Component	Eigenvalue of Cov(X)	% Variance This PC	% Variance Cumulative
1	4.92e+000	37.86	37.8
2	3.02e+000	23.25	61.11
3	1.57e+000	12.07	73.18
4	8.84e-001	6.80	79.98
5	6.78e-001	5.21	85.19
6	6.46e-001	4.97	90.16
7	3.84e-001	2.95	93.12
8	3.27e-001	2.52	95.63

Na figura 6.11 as abreviações Fa e va, simbolizam os fragmentos e vasos de Achocalla, Sub e T representam aos fragmentos da Ilha do Sol e Museu de Tiwanaku.

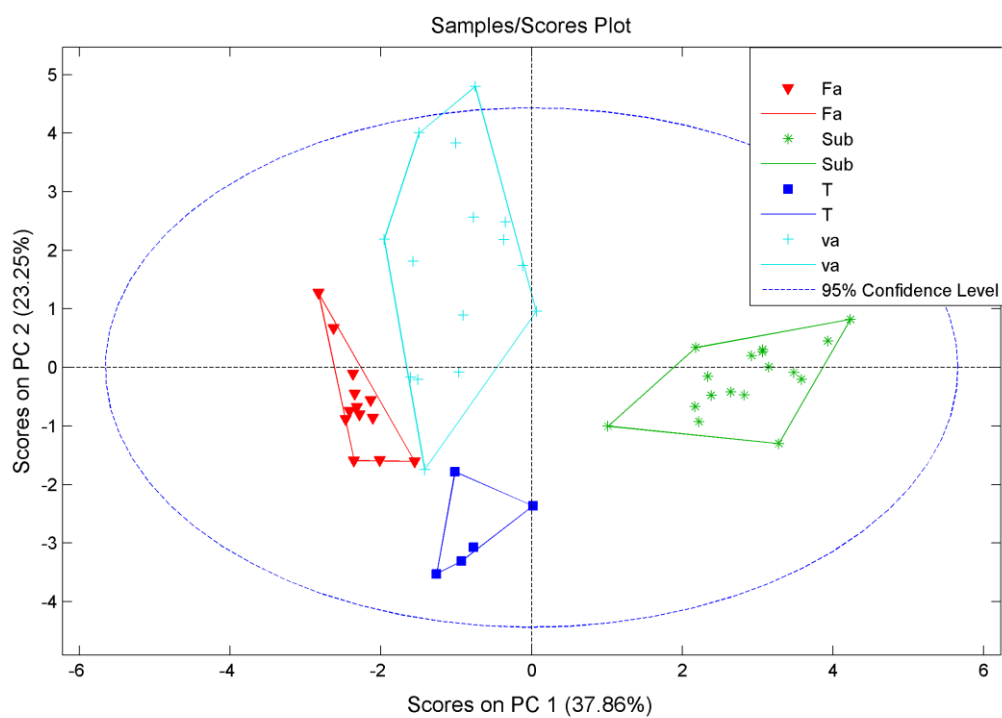


Figura 6.11 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para 51 amostras medidas nas faces convexas.

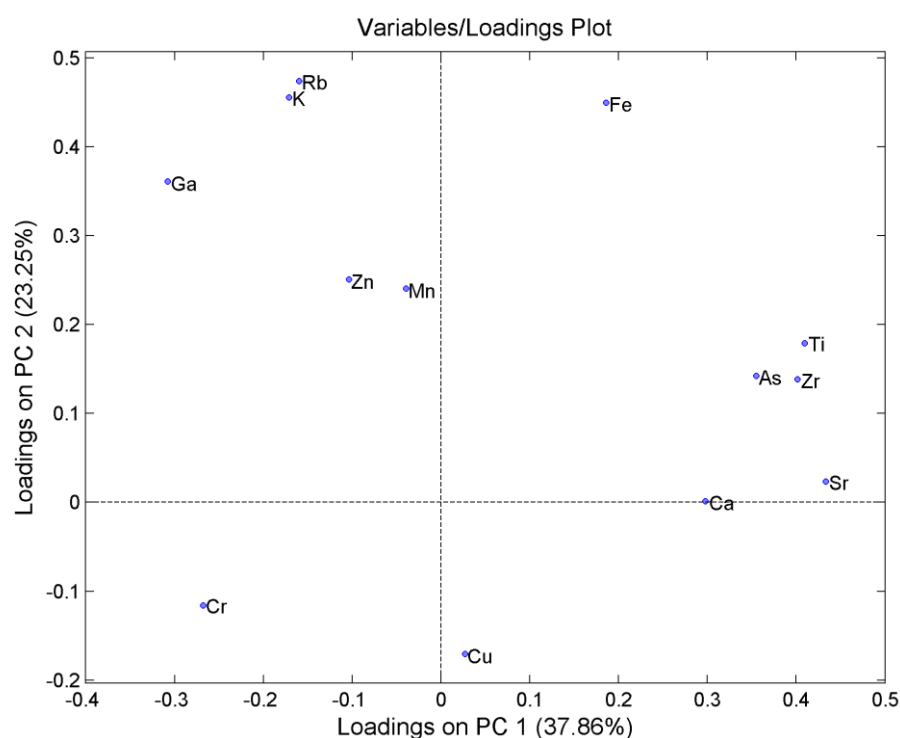


Figura 6.12 - - Gráfico dos Loadings de PC1 vs. Loadings de PC2 para 51 amostras medidas nas faces convexas das amostras de Achocalla, Tiwanaku e subaquáticas da Ilha do Sol.

A figura 6.11 mostra a formação de três grupos principais. O primeiro é composto pelos fragmentos e vasos de Achocalla, o segundo grupo pelos fragmentos subaquáticos e o terceiro grupo pelas amostras do Museu de Tiwanaku. Observa-se que as medidas nas amostras de Tiwanaku e subaquáticas da Ilha do Sol se separam nitidamente entre eles e em relação às medidas nas amostras de Achocalla. A formação de três grupos principais utilizando as medidas das faces convexas indica que essas amostras tiveram tratamentos superficiais diferentes e, portanto, procedências distintas.

Na figura 6.11 a separação das amostras subaquáticas é explicada por altos teores dos elementos Ca, Sr, As, Zr e Ti que estão no primeiro quadrante do gráfico de Loading (Figura 6.12). Enquanto que o agrupamento dos vasos e fragmentos de Achocalla é explicado por ter altas concentrações dos elementos K, Rb, Zn, Mn, e Ga que estão no segundo quadrante do gráfico de Loading (Figura 6.12). O grupo das amostras de Tiwanaku é explicado por possuir baixas concentrações de todos os

elementos identificados em relação às amostras de Achocalla e subaquáticas e caracterizam-se por possuir elementos como Cr e Cu.

A figura 6.13 mostra o dendograma para as amostras dos três sítios analisados neste capítulo.

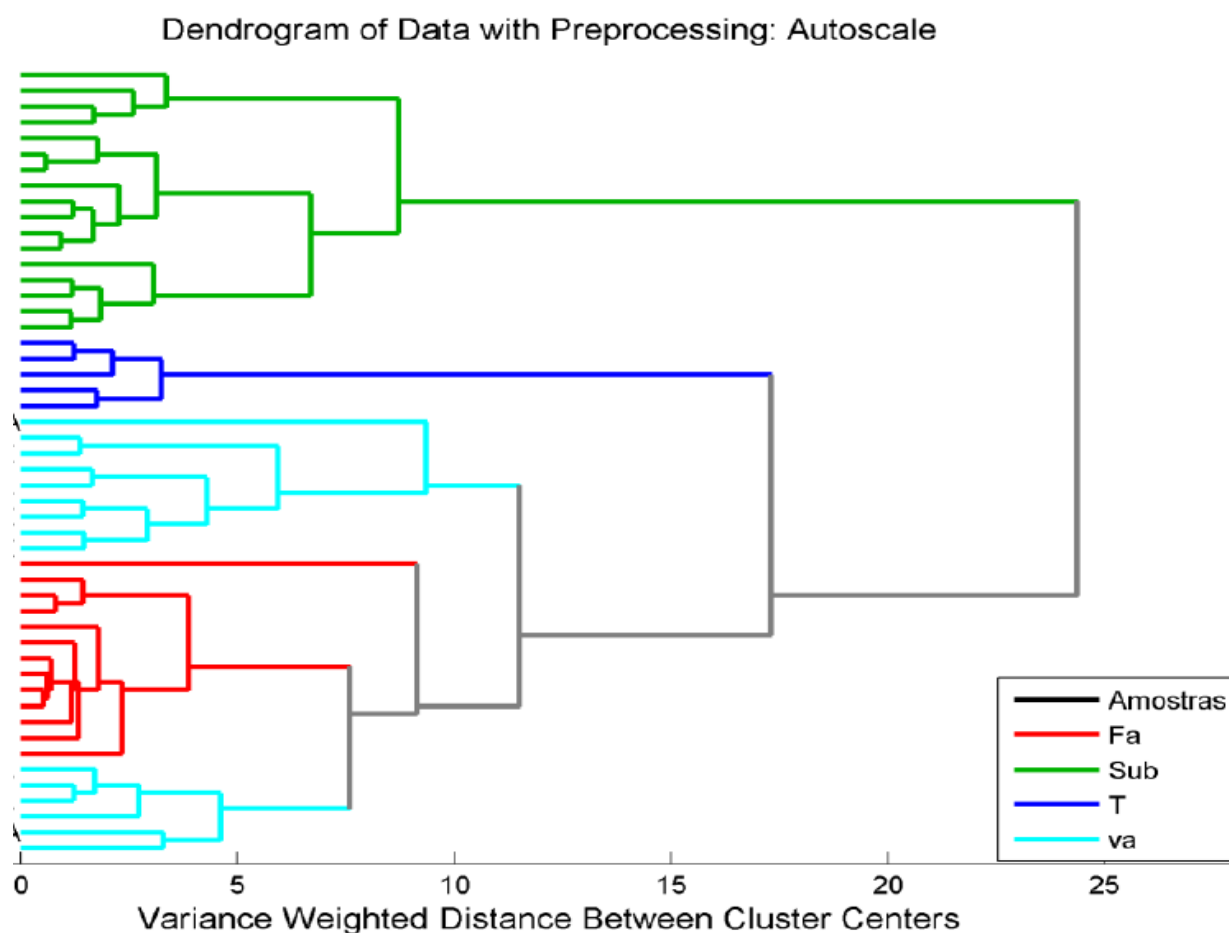


Figura 6.13 - Dendograma com cinquenta e uma amostras de cerâmicas arqueológicas de Achocalla, Tiwanaku e Ilha do Sol analisados por PXRf.

O dendograma na figura 6.13, obtido da análise de agrupamento hierárquico utilizando as medidas nas faces convexas de cinquenta e uma amostras de Achocalla, Tiwanaku e Ilha do Sol, confirmaram os agrupamentos em três grupos principais compostos pelas amostras subaquáticas da Ilha do Sol, Tiwanaku e Achocalla.

Por fim, utilizando os dados das medidas da pasta cerâmica (corte lateral) dos fragmentos de Achocalla e subaquáticas da Ilha do Sol, as figuras 6.14 a 6.16 mostram

os gráficos de dispersão de análise de componentes principais - PCA conforme a Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Resultados das variâncias (autovalores) e porcentagem das variâncias explicadas e acumuladas ao longo das seis PCs.

Principal Component	Eigenvalue of Cov(X)	% Variance This PC	% Variance Cumulative
1	5.58e+000	50.74	50.74
2	2.71e+000	24.65	75.39
3	8.87e-001	8.06	83.45
4	8.10e-001	7.36	90.81
5	3.22e-001	2.93	93.74
6	2.39e-001	2.17	95.92

Na figura 6.14 as abreviações Fa e Sub, simbolizam aos fragmentos de Achocalla e subaquática da Ilha do Sol.

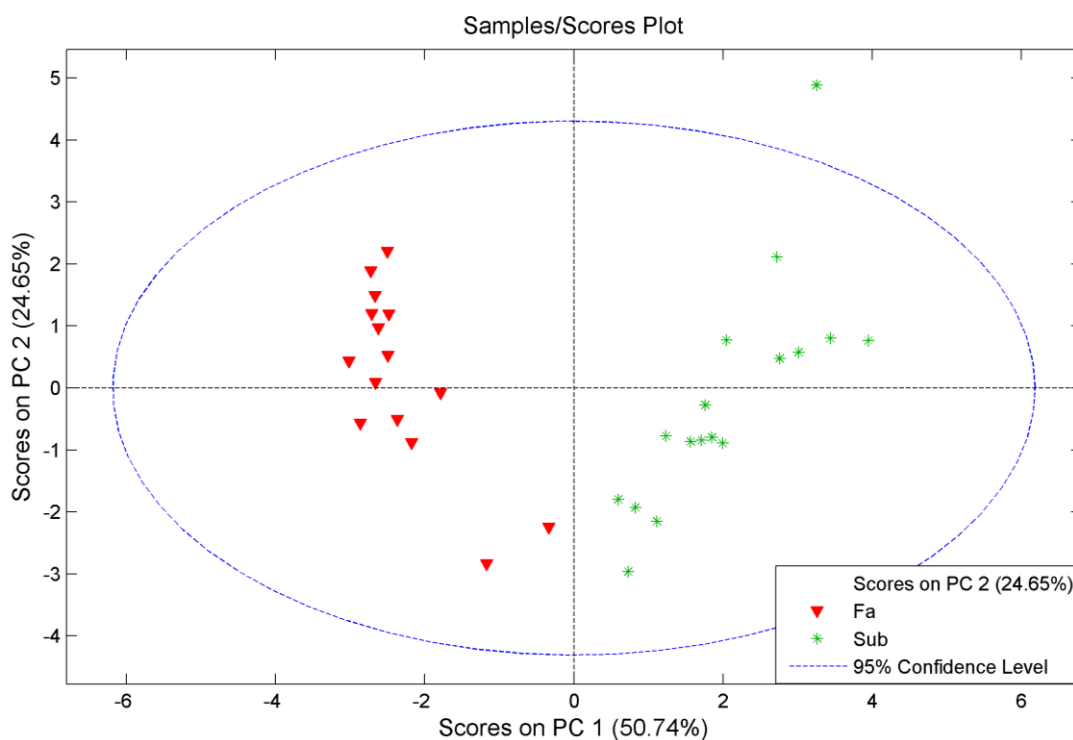


Figura 6.14 - Gráfico dos Scores de PC1 vs. Scores de PC2 para trinta e três amostras medidas na pasta cerâmica.

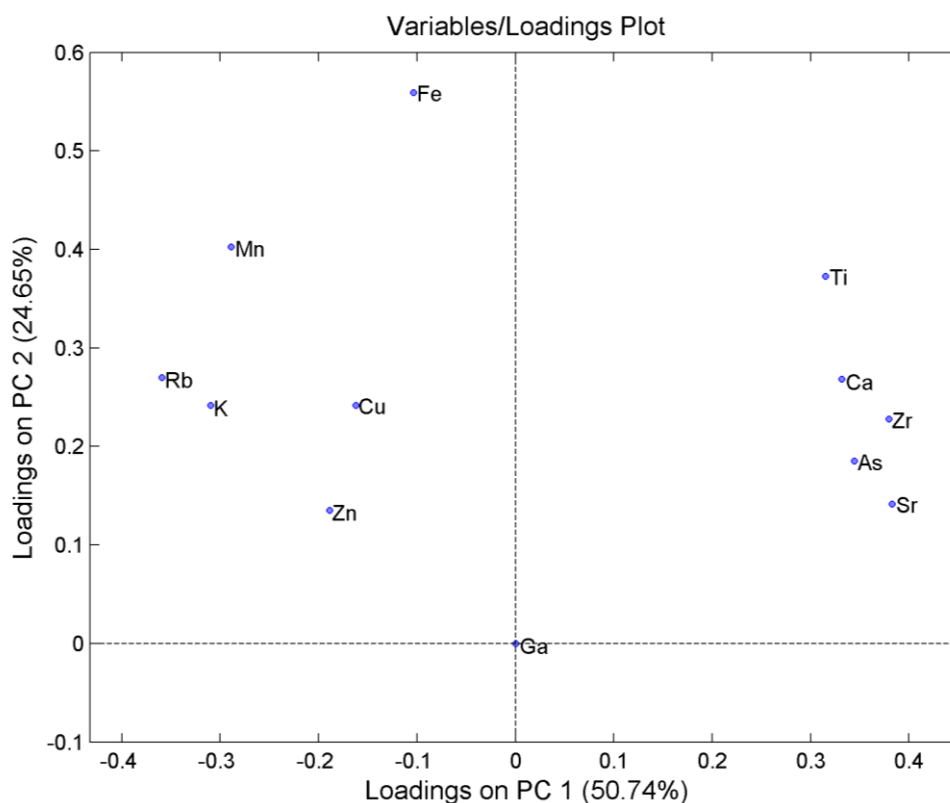


Figura 6.15 - Gráfico dos Loadings de PC1 vs. Loadings de PC2 para trinta e três amostras de fragmentos de Achocalla e subaquáticas da Ilha do Sol.

A partir dos gráficos dos Scores e Loadings (Figuras 6.14 e 6.15) observa-se que a separação das medidas na pasta cerâmica de fragmentos subaquáticos é explicada por altos teores dos elementos que estão no primeiro quadrante. Já o agrupamento dos fragmentos de Achocalla é explicado por ter altas concentrações dos elementos que estão no segundo quadrante. A separação em dos grupos principais significa que esses fragmentos foram manufaturados utilizando duas fontes de argila.

A Figura 6.16 mostra o dendograma para as medidas da pasta cerâmica de fragmentos de Achocalla e subaquáticas da Ilha do Sol.



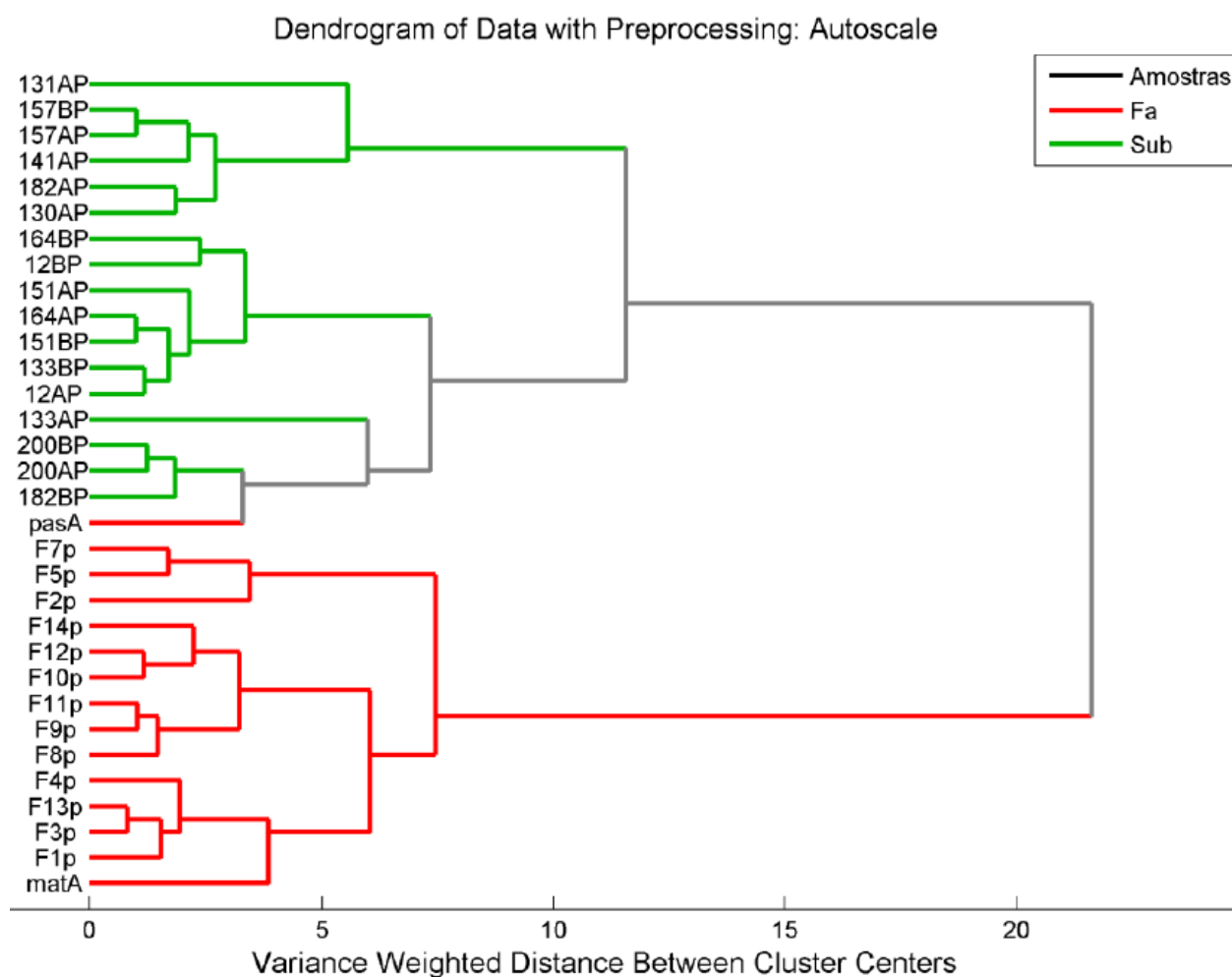


Figura 6.16 - Dendrograma das medidas na pasta cerâmica para trinta e três fragmentos de Achocalla e Ilha do Sol analisados por PXRf.

O dendrograma na figura 6.16 também mostrou claramente a formação de dois grupos principais exceto a amostra “pasA” que se agrupou com as medidas de fragmentos subaquáticos, confirmando desta forma que esses fragmentos analisados têm duas procedências diferentes.

## 6.5 CONCLUSÕES

O uso da técnica de PXRf forneceu a composição elementar de dezessete amostras de cerâmica do sitio arqueológico Ilha do Sol no lago Titikaca analisadas neste capítulo. Foram identificados onze elementos químicos: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu,

Zn, As, Rb, Sr e Zr na composição de argila utilizada para a manufatura das cerâmicas subaquáticas.

Os resultados de PCA e HCA mostraram o agrupamento das medidas, isto é, medidas na pasta se separaram claramente das medidas das faces. O fato de que as medidas na pasta se agruparam, sugere que foi utilizada a mesma argila para a manufatura das dezessete amostras analisadas. Como as medidas nas faces côncava e convexa não mostraram tendência de agrupamento pode ser interpretado que as superfícies (revestimentos interno e externo) possivelmente foram tratadas com materiais de composições diferentes ou as amostras pertencem a varias estratigrafias.

Por outra parte, utilizando as medidas nas faces convexas em amostras de Achocalla, Tiwanaku e subaquáticas da Ilha do Sol, as análises utilizando a estatística multivariada (PCA e HCA) mostraram a formação de três grupos principais compostos pelas amostras subaquáticas da Ilha do Sol, Tiwanaku e Achocalla. Isso indica que essas amostras foram manufaturadas com argila de três fontes diferentes.

Similarmente as análises das medidas na pasta cerâmica dos fragmentos de Achocalla e subaquáticas da Ilha do Sol utilizando a estatística multivariada (PCA e HCA) também mostrou a formação de dois grupos. Isso significa que as argilas utilizadas para sua manufatura são de fontes diferentes.

Os resultados da presente análise, nesta primeira etapa, podem apoiar futuros estudos de proveniência, desenvolvimento de um banco de dados de composição elementar das cerâmicas terrestres e subaquáticas e o estabelecimento de grupos de referência de cerâmicas da cultura de Tiwanku.

## 6.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 6

Appoloni C.R., Parreira, P.S; et al Estudo de cerâmica arqueologia do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*. São Paulo. 2: 135-149 1997.

Ariadna Mendoza Cuevas, Federico Bernardini, Alessandra Gianoncelli and Claudio Tuniz: Energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence portable system for cultural heritage applications. *X-Ray Spectrom*. 2015, 44, 105–115.

Cesareo, R., Calza, C., Anjos, M.J. et al. Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán: energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment, *Applied Radiation and Isotopes* v.68,pp.525-528 2010.

Frankel D, Webb JM: Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of pXRF analysis. *J Archaeol Sci* 2012, 39:1380–1387.

Freitas P.R, Calza C, Lima AT, Rabello A, Lopes TR: EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics. *X-Ray Spectrom* 2010, 39:307–310.

Huanca Medina Marcial, 2014. *Relatório de explorações subaquáticas no sitio arqueologico “Arrecife de Khoa” do Lago Titicaca*. Documento apresentado ao Minesterio da Cultura da Bolivia.

Ikeoka R.A, Appoloni C.R. et al. PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. *X-Ray Spectrom*. 2012, 41, 12–15.

Lisme Ticona Jorge, Lopes Fabio, Appoloni C.R, Paz Soria Jose Luis y Dalaveris Irene. *IV SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE FÍSICA Y QUÍMICA EN ARQUEOLOGÍA, ARTE Y CONSERVACIÓN DE PATRIMONIO CULTURAL*. LASMAC2013. Bogotá - Colombia.

Lothrop. S. Gold and silver from southern Perú and Bolivia. *Journal of the Royal anthropological institute*. London 1937.

Maja D Gajić-Kvascev, Milica D Marić-Stojanović, Radmila M Jancić-Heinemann and Velibor Dj Andrić: Non-destructive characterisation and classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition. *Chemistry Central Journal* 2012, 6:102.

Montana G, Ontiveros MAC, Polito AM, Azzaro E: Characterisation of clayey raw materials for ceramic manufacture in ancient Sicily. *Appl. Clay Sci* 2011, 53:476–488.

Nicola Forster, Peter Grave, Nancy Vickery and Lisa Kealhofer. *X-Ray Spectrom.* **2011**, 40, 389–398.

Papachristodoulou C, Gravani K, Oikonomou A, Ioannides K: On the provenance and manufacture of red-slipped fine ware from ancient Cassope (NW Greece): evidence by X-ray analytical methods. *J Archaeol Sci* 2010, 37:2146–2154.

Sanginés Ponce, 1992. *Exploraciones arqueológicas subacuáticas en el Lago Titicaca*. Editorial La Palabra Producciones. La Paz-Bolivia.

Speakman RJ, Little NC, Creel D, Miller MR, Iñáñez JG: Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers?. A comparison with INAA using Mimbres pottery from the American Southwest. *J Archaeol Sci* 2011, 38:3483–3496.

Xu A, Wang C, Chi J, Li M, Zhang M, Holmes L, Harbottle G, Koshimizu S, Manabu K, Koichi K: Preliminary Provenance Research on Chinese Neolithic Pottery: Huating (Xinyi County) and Three Yellow River Valley Sites. *Archaeometry* 2001, 43:35–47.

## 7 CAPÍTULO 7 – CARACTERIZAÇÃO IN SITU DE TECIDOS PRÉ-COLOMBIANOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN PORTÁTIL COM DUPLO COMPRIMENTO DE ONDA

### 7.1 INTRODUÇÃO

Como foi descrito no capítulo 2 há poucos trabalhos sobre a análise de tecidos e fibras arqueológicas utilizando técnicas variantes de Espectroscopia Raman e nenhum trabalho foi encontrado na literatura sobre a análise *in situ* de tecidos e fibras arqueológicas pré-colombianas. Neste capítulo serão apresentadas as análises dos espectros Raman de: tecidos pré-colombianos pertencentes à coleção do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) da Universidade de São Paulo (USP) Brasil, fibras arqueológicas da cultura Puki da Bolívia e fibras naturais de vicuña.

A Figura 7.1 mostra a localização das culturas pré-colombianas na América do Sul antes da colonização espanhola.



Figura 7.1 - Culturas Pré-colombianas no “Los Andes Centrales” na América do Sul.

As principais foram: Moche (100 d.c - 700 d.c ), Chavín ( 850 a.C -200 a.C.), ParaKas (800 a.C – 100 d.C), Nazca (200 a. C. - 600 d. C.), Wari (500 d.C. – 1000 d.C.) e Tiwanaku (400 a.C. – 1100 d.C.). Após a extinção destas culturas as últimas culturas contemporâneas em desaparecer foram Inka, Chimú e Chancay (1000 d.C. – 1500 d.C.).

As condições climáticas não foram favoráveis para a preservação de muitos desses tecidos pré-colombianos no seu próprio lugar de origem, mas ainda existem várias amostras pertencentes a essas culturas preservadas em museus de vários países. As figuras 7.2 e 7.3 mostram algumas amostras desses tecidos.



Figura 7.2 - Lado esquerdo, tecido da cultura Moche. Bolsa decorada com figura de personagens estilizados, geometrizados e figura de aves. Lado direito, tecido da cultura Nazca. Fragmento de mural, composto por oito módulos retangulares decorados com felinos e estrelas com oito pontos.



Figura 7.3 - Lado esquerdo, tecido da cultura Wari. Pano com figuras de personagens estilizados e cabeças de cobras. Lado direito, tecido da cultura Tiwanaku. Boné de Quatro Pontas.

As culturas mencionadas na figura 7.1 se caracterizavam por utilizar fibras de origem animal como; alpaca, llama, ovelha, vicuña, guanaco e fibras vegetais como junco, totora e algodão entre outros para manufaturar os tecidos ou uma combinação das duas (Choque, 2009). Enquanto que para o processo de tingimento das fibras eles utilizavam corantes, aglutinantes e mordentes (Araújo, 2005).

As fibras vegetais são baseadas na estrutura de celulose (polímero linear de D-glicoses), como o algodão, linho, rami, cânhamo entre outros. Enquanto que as fibras de origem animal são constituídas de proteínas, sendo que a maioria destas é constituída por queratina. A queratina é uma proteína estrutural encontrada nas fibras de animais e cabelos entre outros e é usualmente associada com aminoácidos contendo alto teor de enxofre, como a cistina (Bernardino, 2011).

Os corantes eram materiais extraídos de plantas, insetos, moluscos e outros organismos, assim como de fontes minerais a partir de diferentes tipos de solo. As cores fundamentais mais utilizadas para tingir os tecidos pré-colombianos foram o vermelho, azul e amarelo (Brugnoli. et al.,1999 ).

O vermelho era extraído das raízes da planta denominada “chapi-chapi” (*Relbunium microphyllum*) e outro de origem animal obtido do inseto Cochinha (*Dactilopius coccus*). As cores azul e verde foram obtidas a partir das folhas das espécies indigóferas e uma variante de azul era derivado da batata negra (*Solanum*

sp.) que cresce no altiplano andino. O amarelo era produzido a partir de vários vegetais; os mais utilizados foram o arbore denominado “molle” (*Schinus molle*) e o arbusto “chilca” (*Baccharis polyantha*). As culturas pré-colombianas conseguem produzir uma ampla variedade de cores combinando corantes de origem vegetal, animal e mineral (Brugnoli. et al.,1999 ).

Os corantes são solúveis no meio no qual são aplicados (veículo) e, em sua grande maioria são compostos orgânicos e são adequados para aplicação em vários substratos como tecidos, papéis, cabelo, couro etc. Os corantes comumente encontrados em tecidos arqueológicos são: índigo, ácido carmínico, Xantopurpurina, alizarina, purpurina, luteolina e ácido laico (Bernardino, 2011).

Os aglutinantes são substâncias utilizadas para facilitar a aplicação ou adesão do corante. Acredita-se que gorduras (ésteres de ácidos graxos) de origem animal e vegetal tenham sido as mais usadas.

Os mordentes são substâncias químicas que ajudam as fibras a absorver melhor o corante no processo de tingimento. Na sua maioria são compostos inorgânicos, sendo os mais comuns os sais de alumínio ( $KAl(SO_4)_2$ ), ferro ( $Fe SO_4$ ), cobre ( $CuSO_4$ ) e cromo ( $K_2Cr_2O_7$ ) (Bernardino, 2011).

Fatores como a temperatura, umidade, luz, microrganismos, e insetos, causam perda de propriedades mecânicas, descoloração e alteração da cor das fibras. Por outro lado, tanto os aglutinantes quanto os corantes e/ou misturas de corantes também sofrem degradação relativamente rápido. Portanto a degradação do tecido envolve a degradação da fibra em si.

Assim, os fatores mencionados acima dificultam a identificação dos corantes em tecidos arqueológicos utilizando técnicas espectroscópicas Raman não destrutivas. Isso significa que os espectros Raman de tecidos envelhecidos apresentam altas emissões de fluorescência, baixa relação sinal/ruído e as bandas nos espectros alargam-se (Kavkler, et al., 2011).

Outros fatores fundamentais para obter sinais Raman bons estão relacionados com o tipo de detector, óptica, tempo de medida, comprimento de onda do laser, variações de potência do laser, tamanho de abertura e grade selecionada, geometria de medida, focalização, tamanho do *spot*, profundidade focal e eficiência do espectrômetro (Vandenabeele, et al., 2012).



Nos últimos anos as técnicas de micro espectroscopia Raman e Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) foram as mais comumente utilizadas na identificação de corantes aplicados em tecidos históricos (Bruni, et al., 2010; Casanova-González, et al., 2012; Bernardino, et al., 2015).

No entanto não encontramos na literatura estudos de fibras e tecidos pré-colombianos utilizando espectrômetros portáteis Raman em medidas diretas (*in situ*) em museus ou sítios arqueológicos em América do Sul. As medidas *in situ* são de grande importância para os conservadores devido a que as amostras não precisam ser levadas aos laboratórios e os equipamentos Raman portátil se adequam de forma que as amostras não sofrem nenhum dano físico.

Os objetivos neste capítulo foram: utilizando o espectrômetro Raman portátil adquirir medidas de espectros *in situ* para identificar os possíveis corantes que foram utilizados para tingir as fibras pré-colombianas de origem animal ou vegetal e utilizando a técnica de XRF portátil obter informações sobre o estado de conservação dos tecidos, identificando os elementos químicos presentes nos tecidos e/ou condições ambientais que afetam e provocam processos de degradação.

## 7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.2.1 Amostras

Para as medidas dos espectros Raman foi utilizado o seguinte conjunto de amostras.

- **Tecidos modernos:** três amostras de “jeans” denominadas como; jeans2, jeans3 e jeans5.
- **Tecidos Pré-colombianos:** oito amostras pertencentes à coleção do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) da Universidade de São Paulo, Brasil.
- **Fibras arqueológicas da cultura Puki da Bolívia:** três amostras de denominadas como; R2224, R2223 e R2221.
- **Fibras naturais:** três amostras de fibras de Vicuña denominadas como; vicbol, vicchil e vicper.

As figuras 7.4 a 7.6 mostram as peças dos tecidos e as fibras analisadas neste capítulo.



Figura 7.4 - Amostras dos tecidos arqueológicos Pré-colombianos da coleção do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE), analisadas por espectroscopia Raman.



Figura 7.5 - Fibras arqueológicas da cultura Puki pertencentes ao Museu Nacional de Etnografia e Folklore (MUSEF) da Bolívia, analisadas por espectroscopia Raman.



Figura 7.6 - Fibras naturais de vicuñas; de esquerda a direita, vicuña boliviana (vicbol), vicuña chilena (vicchil) e vicuña peruana (vicper).

Segundo os registros do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) a proveniência arqueológica das amostras ilustradas na figura 7.4 correspondem às culturas Chimú, Parakas, Inca e Chancay.

Durante as medidas *in situ* dos espectros Raman se observou visualmente que as amostras: 69\_8\_22 (Inca), 69\_8\_27 (Chancay), m56p03\_rga6110 (Chimú), 93\_1\_20 (Chancay) e SN<sup>0</sup> 01(Parakas) foram manufaturas com fibras de origem animal, os quais tinham distintas cores. Enquanto que as amostras m56p02\_001\_144 (Inca) e m56p08\_8\_24 (Chancay) aparentemente foram elaboradas com fibras de origem animal não tingido. Por fim a peça m56p01\_001\_321 (Inca) em forma de “topo” aparentemente foi elaborado com fibra de origem animal e vegetal. As hipóteses mencionadas acima podem ser ampliadas com informações dos arqueólogos e conservadores responsáveis do Museu de Arte e Etnologia da Universidade de São Paulo, Brasil.

As fibras arqueológicas da cultura Puky mostradas na figura 7.5 foram fornecidas pelo Museu Nacional de Etnografia e Folclore (MUSEF) da Bolívia, e segundo a literatura não existem informações sobre esta cultura. O contexto arqueológico destas fibras poderá ser complementado com informações pessoais de arqueólogos e conservadores do MUSEF.

As fibras naturais de Vicuña mostradas na figura 7.6 pertencem à espécie dos camélídeos que habitam nas alturas de “Los Andes” entre os países Bolívia, Peru e Chile. A vicuña tem pelagem muito fina e de alto valor econômico e a suas fibras foram usadas desde antes da colônia espanhola até hoje para manufaturar diversos tecidos, por esta razão atualmente este animal é preservada em áreas protegidas em cada um dos países mencionados.

Segundo a literatura (Jerry Laker, et al.,2017), os habitantes da cultura de Tiwanku já utilizavam as fibras de vicuña desde o período do “Horizonte Medio” para à confecção de prendas de vestir, como têxteis e chapéus entre outros. Assim, a vicuña considerada um animal silvestre e por ter fibras de excelente qualidade foi explorada intensamente desde a época Pré-hispânica até nossos dias. Além disso, a vicuña por ser uma espécie silvestre, no século XIX ficou quase extinta pela caça indiscriminada (Alejandra Magne Barea, et al., 2017). Fibras arqueológicas de vicuña foram encontradas em tumbas ou abrigos rochosos em regiões secas do Los Andes.

### **7.2.2 Equipamento Raman**

Os espectros Raman das amostras descritas na seção 2.1 foram medidos *in situ* no MAE com um espectrômetro equipado com duas fontes de lasers. O espectrômetro Raman foi cedido pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo e uma fotografia de este equipamento é mostrada na figura 7.7.



Figura 7.7 - Equipamento Raman utilizado nas medidas dos espectros Raman de; tecidos arqueológicos da coleção do MAE-USP, fibras da cultura Puky da Bolívia e fibras naturais de vicuña.

As características e especificações mais importantes do espectrômetro Raman utilizado nas medidas estão apresentadas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Especificações técnicas do espectrômetro EZRAMAN-I DUAL WAVELENGTH ANALYZER

Especificações	Laser 785nm	Laser 532nm
Potencia	~ 300mW (Ajustável)	~ 50mW (Ajustável)
Largura de linha	1.5cm <sup>-1</sup> (2cm <sup>-1</sup> Max.)	1.5cm <sup>-1</sup> (2cm <sup>-1</sup> Max.)
Tipo de sonda	Fibra ótica	Fibra ótica
Distancia de trabalho da sonda	7mm (Padrão)	7mm (Padrão)
Sistema de detecção	Arranjo bidimensional de CCDs	Arranjo bidimensional de CCDs
Alcance espectral	100cm <sup>-1</sup> a 2200 cm <sup>-1</sup>	100cm <sup>-1</sup> a 3100 cm <sup>-1</sup>
Resolução espectral	6cm <sup>-1</sup>	6.5cm <sup>-1</sup>
Aquisição de dados	Integrado a LAPTOP	Integrado a LAPTOP

Fonte: Manual de operações ENWAVE OPTRONICS INC.

O equipamento Raman foi calibrado antes de iniciar as medidas dos espectros. Uma sobreposição dos espectros de calibração para ambas as fontes estão mostrados na seguinte figura.

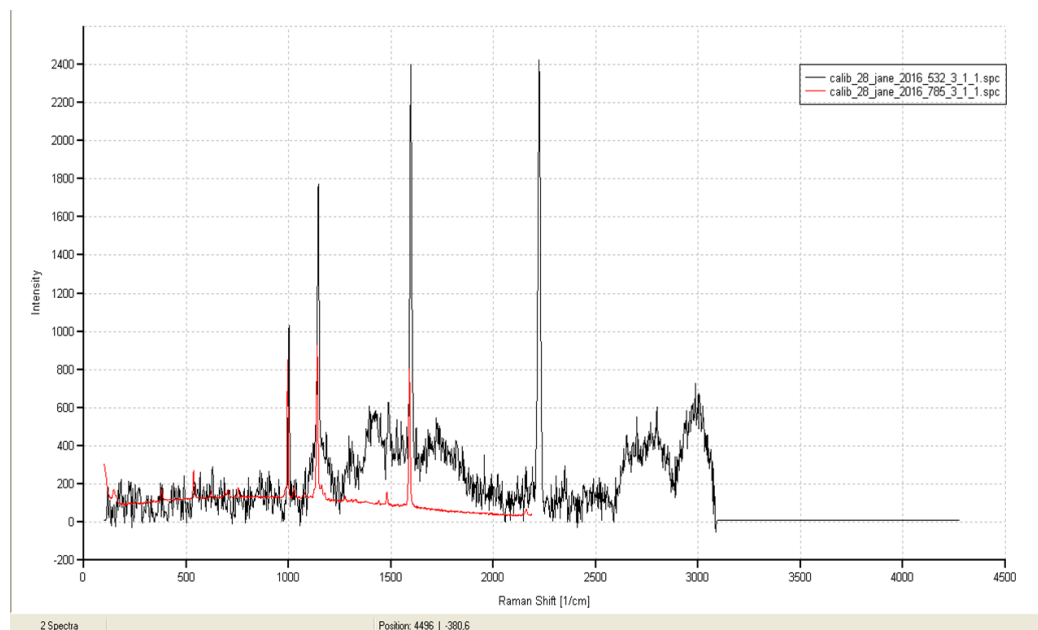


Figura 7.8 - Espectros de calibração do espectrômetro Raman dual utilizado nas medidas *in situ*. Linha de cor preta para o laser 532nm e linha de cor vermelha para o laser 785nm.

Observamos na figura 7.8 que o espectro de calibração para o laser 785nm apresentou três bandas Raman bem definidas, enquanto que, o espectro de calibração obtido para o laser 532nm mostrou uma resolução espectral pobre acompanhado com várias bandas com estruturas largas e altas variações de sinal/ruído.

Após a calibração do espectrômetro Raman dual se realizou vários testes de aquisição de espectros a partir de materiais sintéticos. A seguinte figura mostra a sobreposição dos espectros Raman adquirido de uma luva de cor azul claro e um plástico branco.



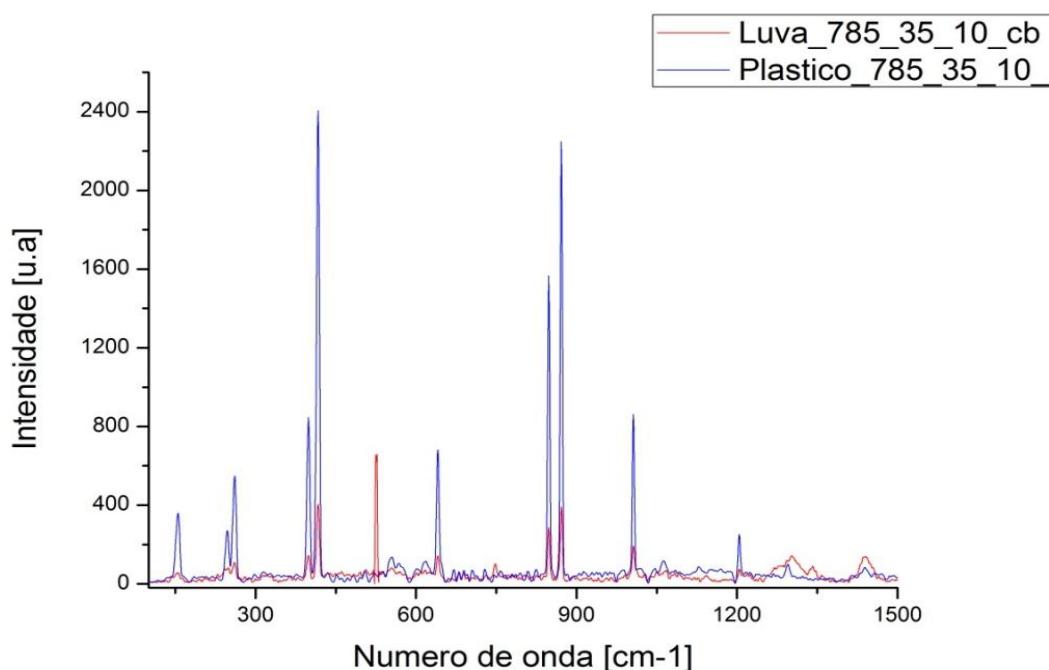


Figura 7.9 - Sobreposição de espectros Raman medido de materiais sintéticos luva (cor vermelha) e plástico (cor azul) com laser 785nm.

Observamos na figura anterior que a resposta espectral dos materiais puros apresentaram linhas Raman definidas, demonstrando-se desta forma que o espectrômetro equipado com laser 785nm estava em boas condições de operação. Nas seguintes seções apresentaremos os espectros adquiridos de amostras modernas, arqueológicas e naturais.

### 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 7.3.1 Análises de espectros Raman de tecidos modernos

Em todas as medidas dos espectros Raman a potência e o tempo eram variados de forma a obter uma melhor razão sinal/ruído possível. Neste capítulo estão apresentados alguns espectros que mostraram picos aproximadamente definidos. Em todas as figuras a nomenclatura adotada é a seguinte, por exemplo: jeans\_532\_5\_10\_1 significa; amostra “jeans” medido com o laser de 532nm (ou 785nm), com potência na marca 5, com 10 integrações e tempo 1 segundo.

Os espectros foram gravados pelo próprio software que acompanhava o espectrômetro e analisados com o programa Origin 7.0. A análise consistia em identificar os picos mais intensos como estão apresentados nas tabelas correspondentes para cada figura. As figuras 7.10 a 7.12 mostram os espectros e as bandas Raman identificados nos tecidos modernos.

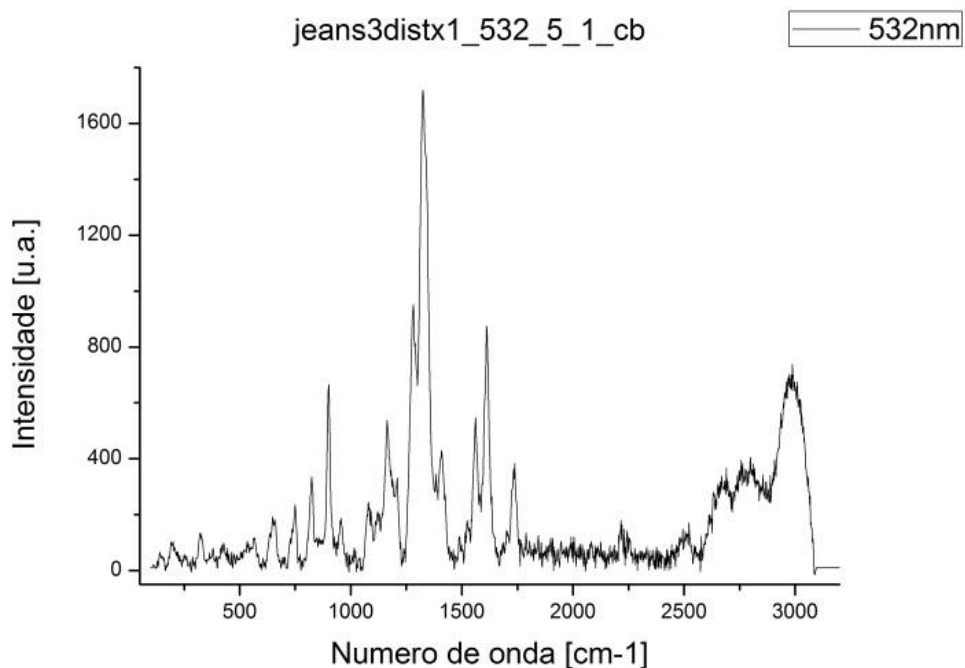


Figura 7.10 - Espectros Raman do tecido moderno jeans3 adquirido com laser de comprimento de onda 532nm.

Tabela 7.2 - Dados referentes a amostra jeans3 na Figura 7.10

Tecido	Bandas Raman identificadas com laser 532nm [cm-1]	Potencia [mW]	Número de aquisições	Tempo [s]
jeans3	824; 900; 1165; 1324; 1612; 1738	5	5	1



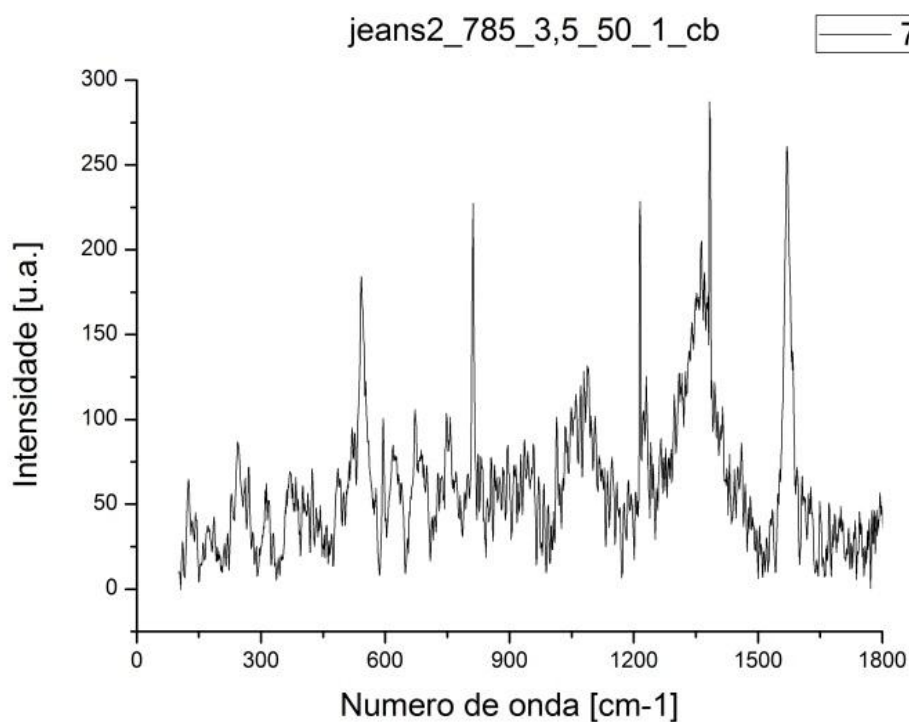


Figura 7.11 - Espectros Raman do tecido moderno jeans2 adquirido com laser de comprimento de onda 785nm.

Tabela 7.3 - Dados referentes a amostra jeans2 na figura 7.11

Tecido	Bandas Raman identificadas com laser 785nm [cm-1]	Potencia [mW]	Número de aquisições	Tempo [s]
Jeans2	543; 584; 1373; 1570	62	50	1

Variando a potência do laser, número de aquisições e o tempo de medida, foram adquiridas dezenas de espectros Raman, porem todos esses espectros apresentaram bandas largas e com estruturas semelhantes à mostrada na figura 7.11.

Assim, a fim de verificar a qualidade dos espectros Raman medido com o equipamento da USP, a figura 7.12 mostra uma comparação dos espectros medidos de jeans2 com espectrômetros Raman do Laboratório de Física Nuclear Aplicada - LFNA e do Instituto de Física da Universidade de São Paulo- USP.

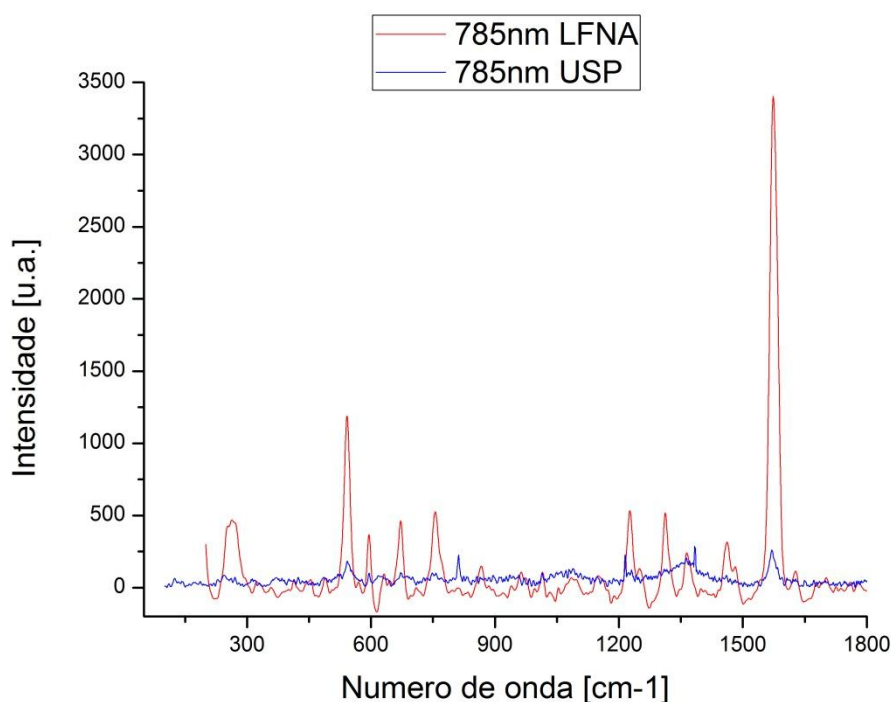


Figura 7.12 - Comparação de espectros Raman de jeans2 adquiridos com os espectrômetros Raman do LFNA e da USP.

Observamos na figura 7.12 que apenas duas bandas Raman em 543  $\text{cm}^{-1}$  e 1570  $\text{cm}^{-1}$  coincidem na sobreposição dos espectros. Além disso, observa-se que o espectro de jeans2 medido com o espectrômetro do LFNA apresentou várias bandas, as quais estão em: 265  $\text{cm}^{-1}$ ; 543  $\text{cm}^{-1}$ ; 673  $\text{cm}^{-1}$ ; 756  $\text{cm}^{-1}$ ; 1229  $\text{cm}^{-1}$ ; 1311  $\text{cm}^{-1}$  e 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

A comparação das respostas espectrais (Figura 7.12) descritas acima indicou que o espectrômetro Raman dual com laser 785nm e 532nm da USP estavam em condições de operação. Com as observações apresentadas, nas seguintes seções apresentamos os espectros medidos *in situ* de tecidos arqueológicos e naturais.

### 7.3.2 Análises de espectros Raman de tecidos Pré-colombianos do MAE

Cada amostra de tecido analisada tinha áreas com fibras de cores diferentes. Assim, durante as medidas foram adquiridos os espectros Raman dos pontos que possuíam a mesma cor com lasers de comprimento onda 785nm e 532nm

respectivamente. Nesta seção apresentamos apenas os espectros Raman de quatro amostras de tecido arqueológico ilustrado na figura 7.4.

As figuras 7.13 a 7.17 mostram as fotografias das amostras analisadas e os espectros Raman adquiridos em cada área da peça. Em todas as figuras, os espectros medidos com os dois lasers não têm bandas (picos) bem definidas e todos os espectros praticamente têm a mesma forma variando apenas em intensidade. Além disso, nos espectros Raman de tecidos arqueológicos medidos com o espectrômetro equipado com laser de 532nm (lado esquerdo nas figuras 7.13 a 7.17) observa-se que as bandas com estruturas largas presentes no espectro de calibração também aparecem com maior intensidade, portanto o espectrômetro com laser 532nm não foi capaz de identificar bandas Raman nos tecidos arqueológicos.

Assim, as bandas Raman identificadas com laser 785nm (lado direito nas figuras 7.13 a 7.17) ilustradas na tabela 7.3 correspondem ao cálculo de picos aproximados com o programa Origin Pro 8.

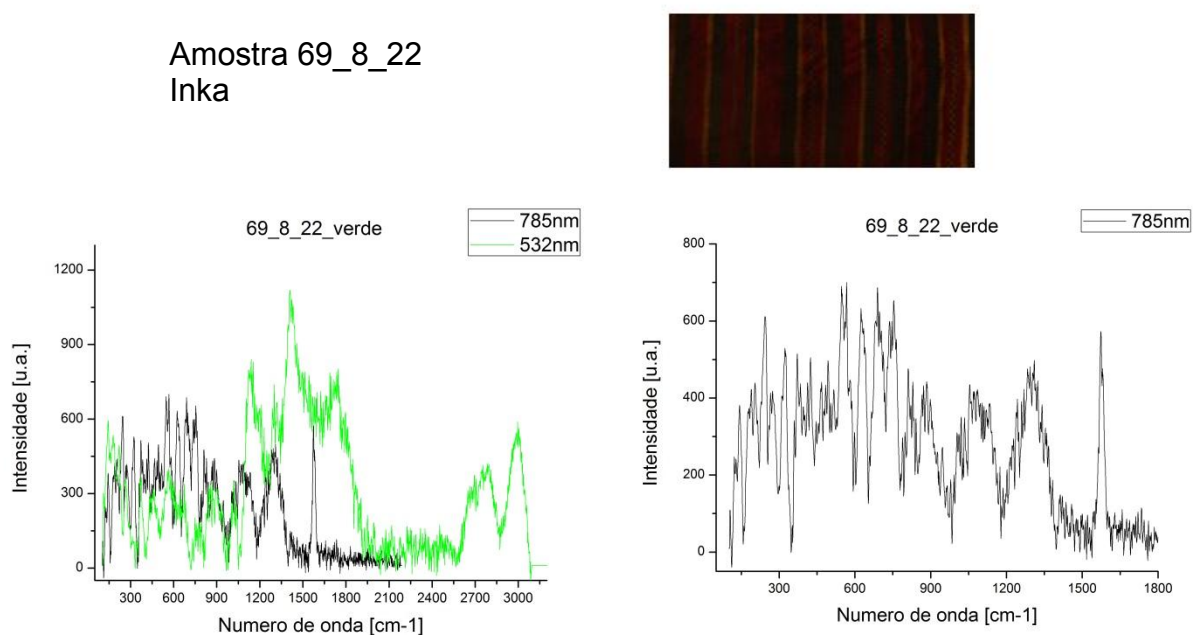


Figura 7.13 - Lado esquerdo, sobreposição de espectros Raman medidos na área verde com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.

Amostra m56p02\_001\_144

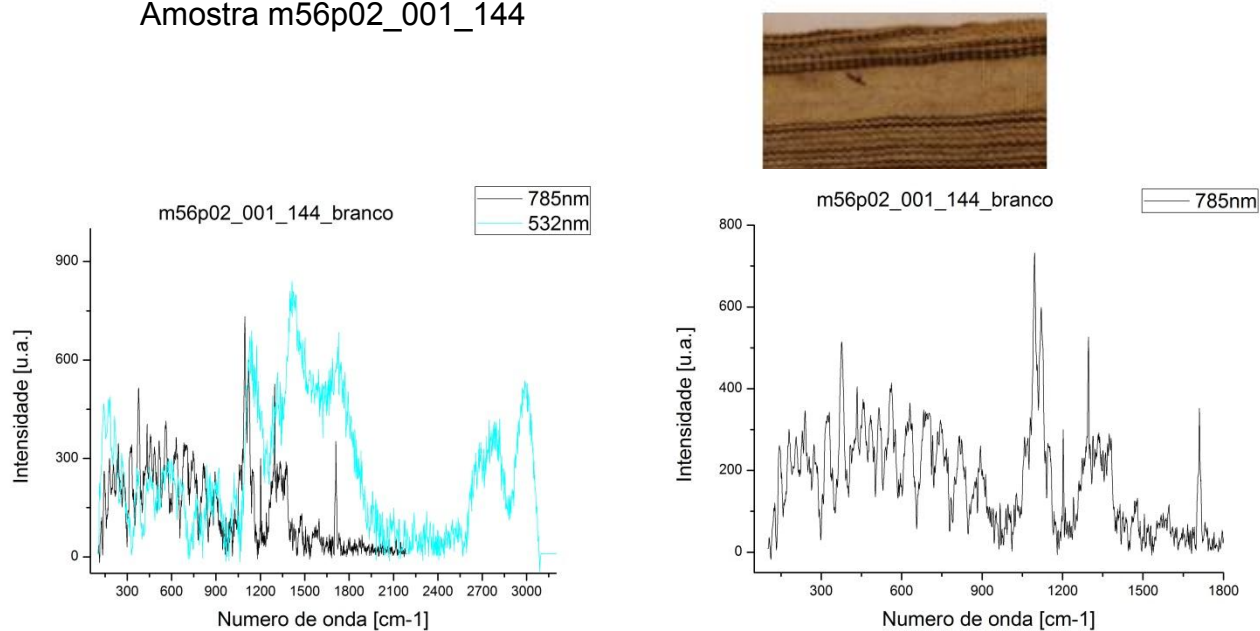


Figura 7.14 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área branca com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.

Amostra m56p03\_rga6110

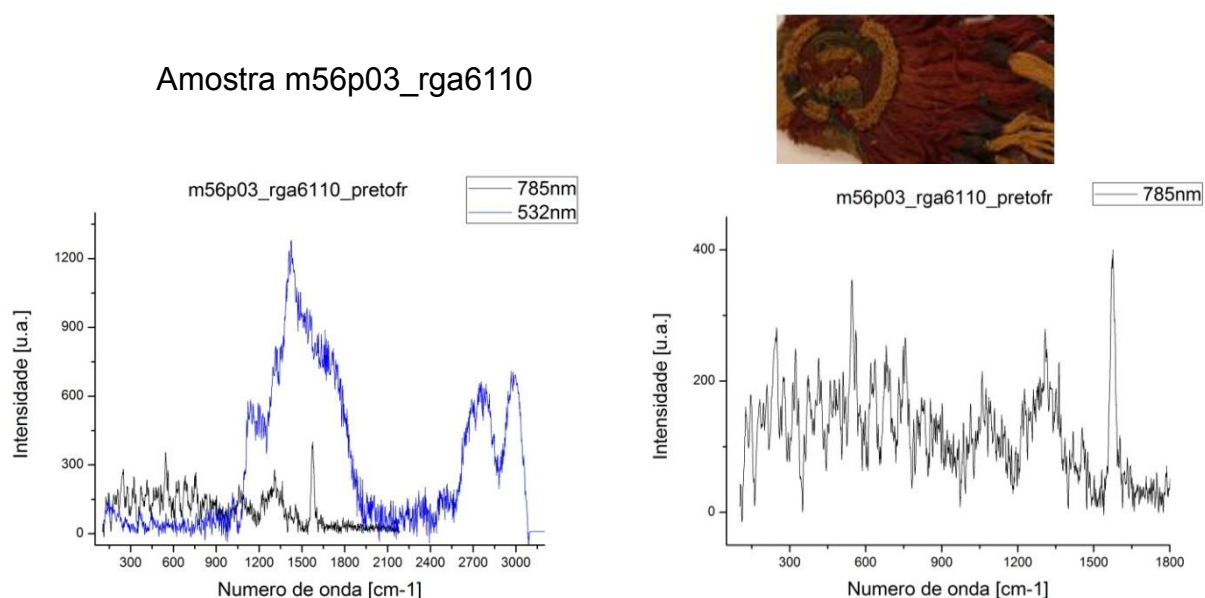


Figura 7.15 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área preto na frente (pretofr) com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.

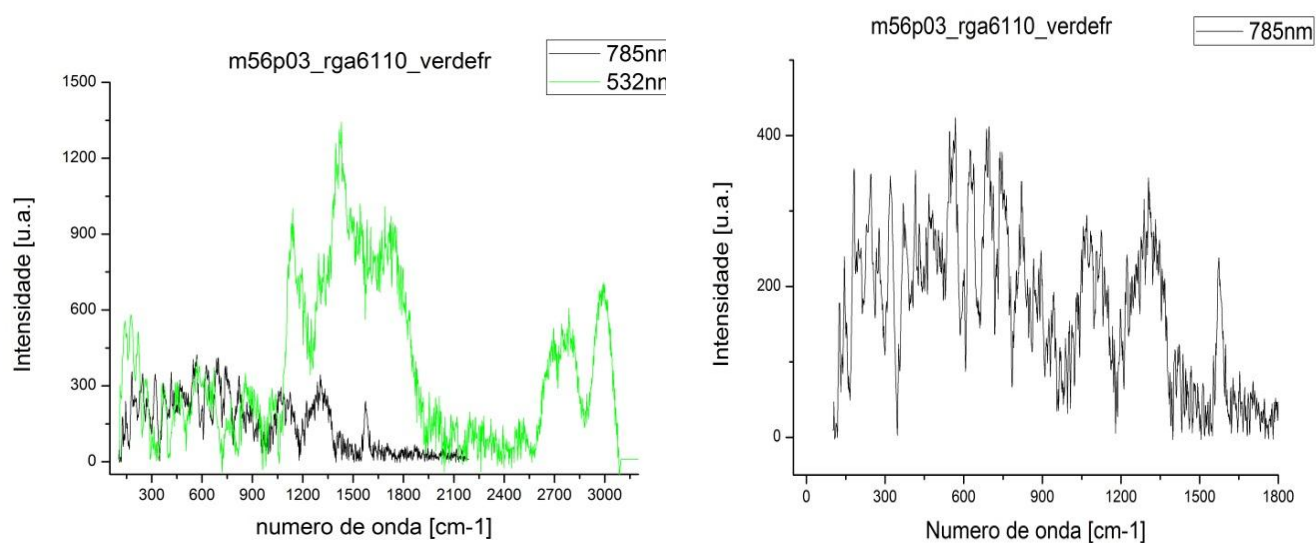


Figura 7.16 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área verde na frente ( verdefr) com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.

Amostra m56p08\_8\_24

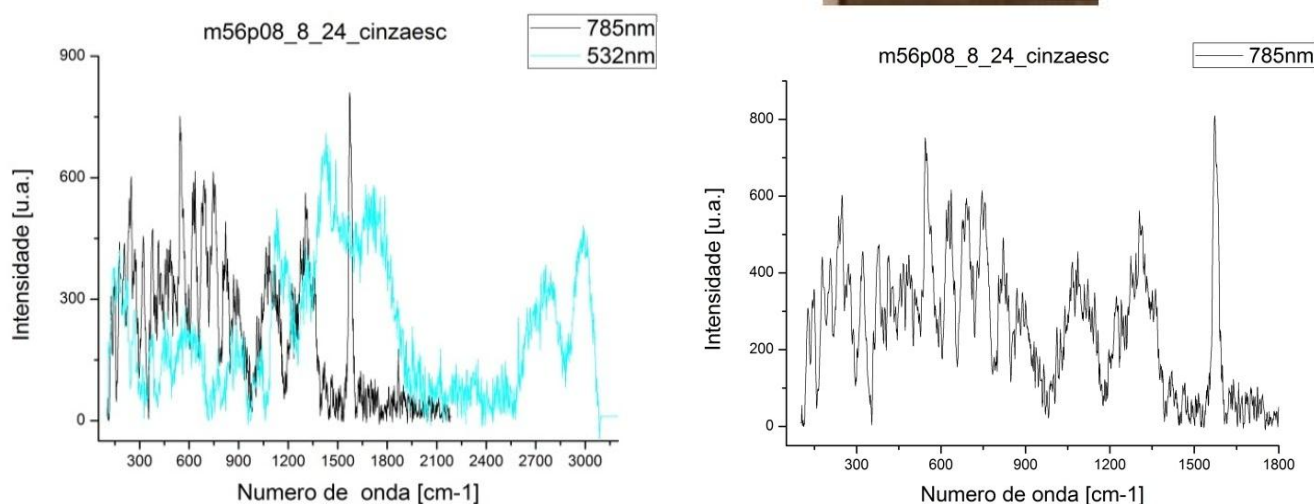


Figura 7.17 - Lado esquerdo, superposição de espectros Raman medidos na área cinza escuro (cinzaesc) com lasers de comprimento de onda 785nm e 532nm. Lado direito, zoom do espectro Raman da mesma área com laser 785nm.

Tabela 7.4 - Dados referentes a quatro amostras de tecidos arqueológicos do MAE.

Amostra	Banda com 785nm [cm-1]	Potencia [mW]	Nro. de aquisições	Tempo [s]	Espectro na figura
69_8_22 verde	1066; 1301; 1572	62	5	1	7.13
m56p02_001_144 branco	1088; 1301; 1572; 1713	62	30	1	7.14
m56p03_rga6110 pretofr	550; 1070; 1310; 1577	62	10	1	7.15
m56p03_rga6110 verdefr	1072; 1310; 1574	62	10	1	7.16
m56p08_8_24 cinzaesc	550; 1079; 1310; 1572	62	10	1	7.17

Os espectros Raman nas figuras 7.13 a 7.17 têm a mesma forma e aproximadamente possuem as mesmas bandas Raman. Essas figuras mostram três bandas aproximadamente em 1070 [cm-1], 1310 [cm-1] e 1572 [cm-1] para as quatro amostras analisadas conforme a tabela 7.3. Como as medidas dos espectros correspondem a áreas de cores diferentes, pode-se induzir que essas bandas são da fibra natural utilizada para a manufatura dos tecidos e não do corante aplicado à fibra.

Também, observa-se a banda em 550 [cm-1] em duas amostras de cores diferentes conforme a tabela 7.3, o que pode confirmar que as bandas identificadas nos tecidos arqueológicos estariam associadas ao tipo de fibra utilizada para manufaturar os tecidos.

Essa hipótese foi validada realizando novas medidas Raman *in situ* no MAE-USP com o espectrômetro do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, equipado com laser de comprimento de onda 785nm descrito na seção 7.2.2. Os espectros Raman foram medidos variando a potência do laser e o tempo de exposição de tal forma de não danificar o tecido arqueológico.

Nas fotografias ilustradas, nas figuras 7.18 a 7.26, a nomenclatura P1 representa a superfície (papel) onde os tecidos foram posicionados e P2 a P5 representam áreas das fibras de cores diferentes medidas pelo espectrômetro Raman.

Amostra 69\_8\_22

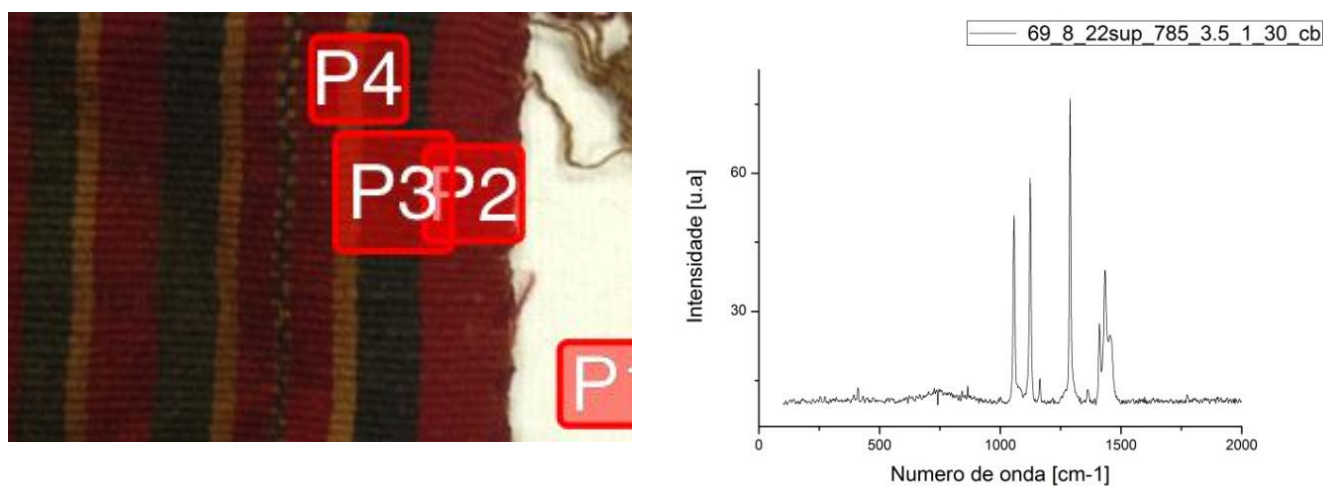


Figura 7.18 - Foto da amostra “69\_8-22” (lado direito). Espectro Raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo).

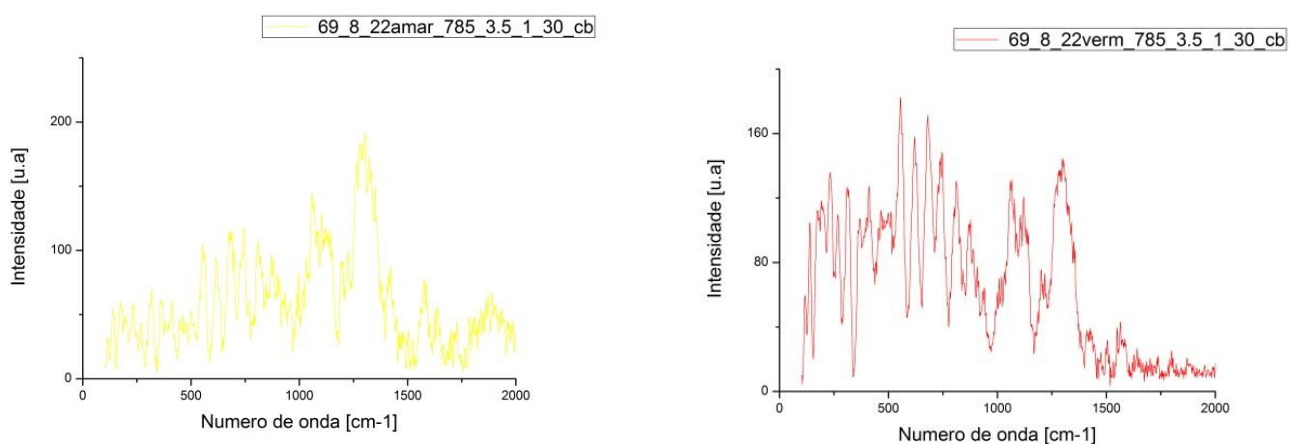


Figura 7.19 - Espectro Raman da área amarela “P4” (lado esquerdo) e espectro Raman da área vermelha “P2” (lado direito).



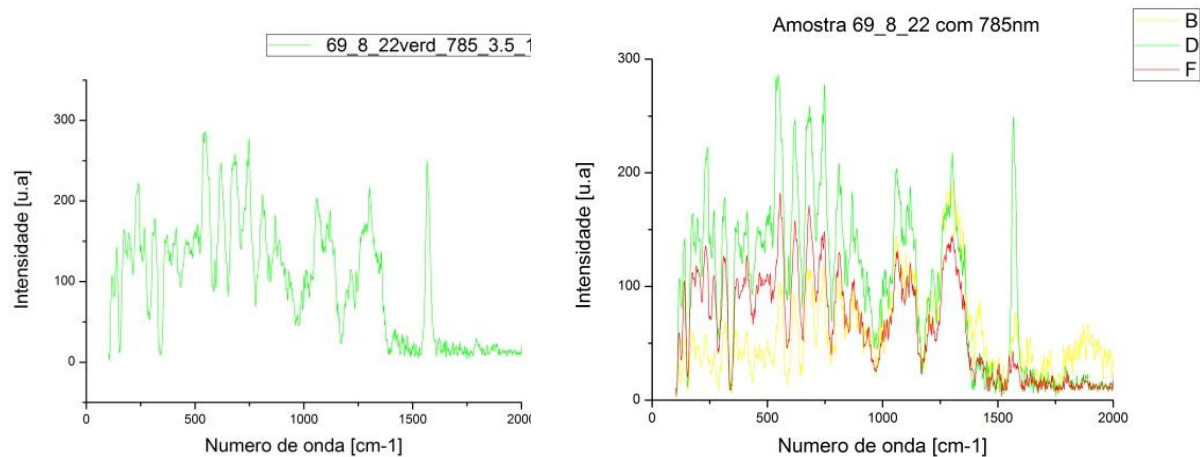


Figura 7.20 - Espectro Raman da área verde “P3” (lado esquerdo) e superposição de espectros Raman das três cores (lado direito).

Amostra 69\_18\_24

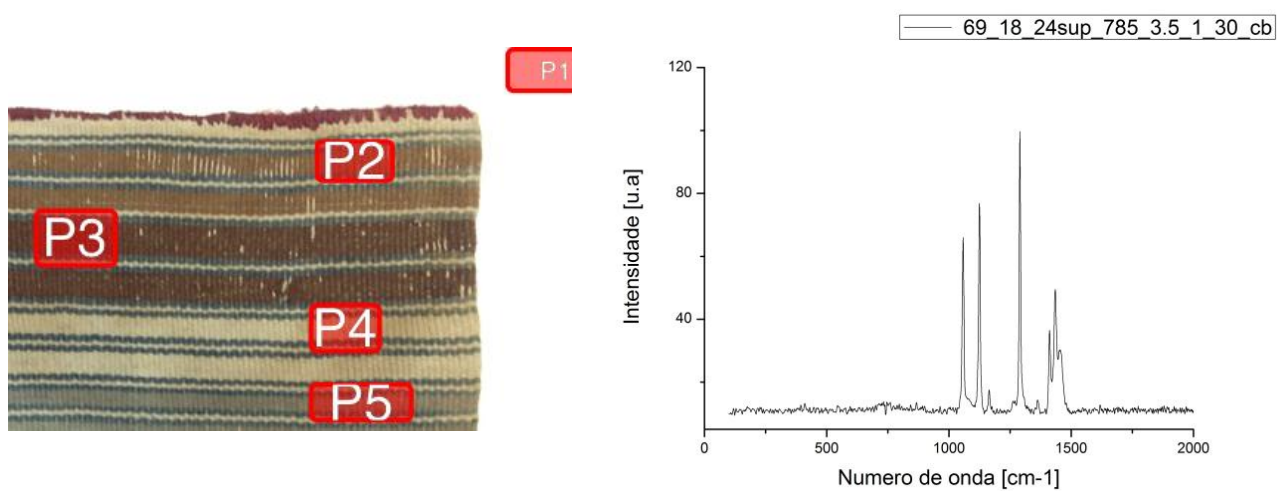


Figura 7.21 - Foto da amostra “69\_18-24” (lado direito). Espectro raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo).



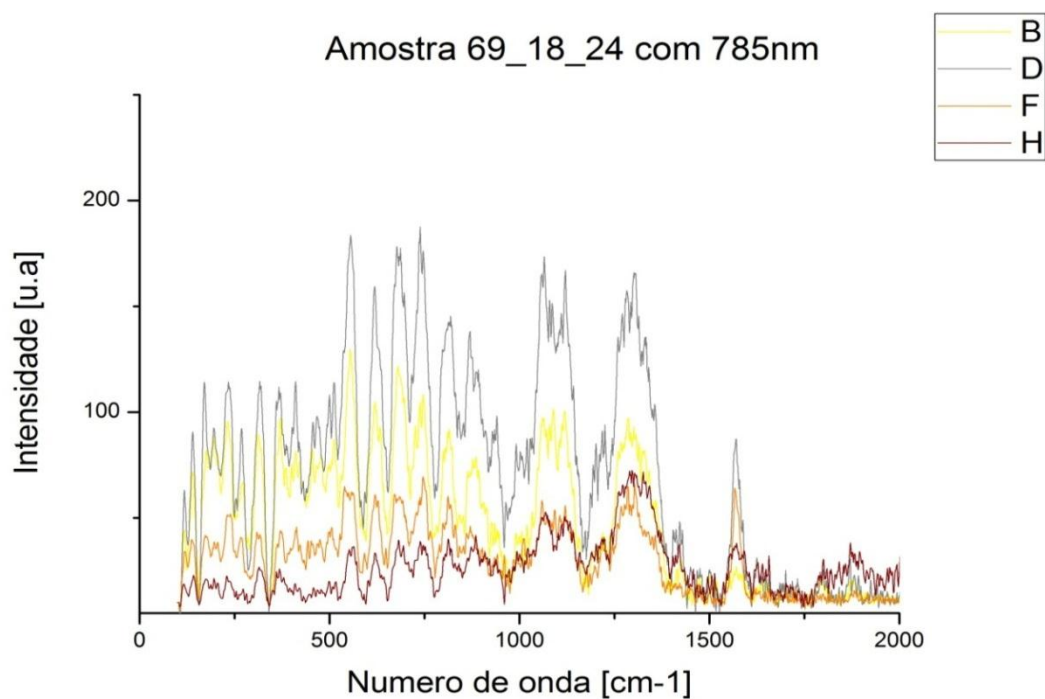


Figura 7.22 - Superposição de espectros Raman das quatro cores; pontos “P2”, “P3”, “P4” e “P5” da amostra 69\_18\_24.

Amostra 93\_1\_20

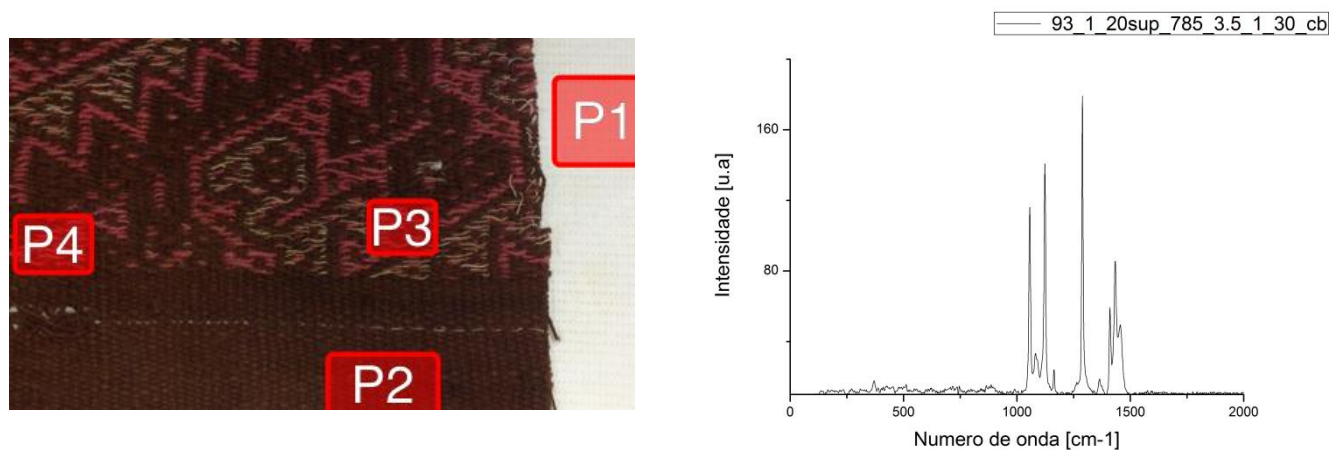


Figura 7.23 - Foto da amostra “93\_1-20” (lado direito). Espectro Raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo).

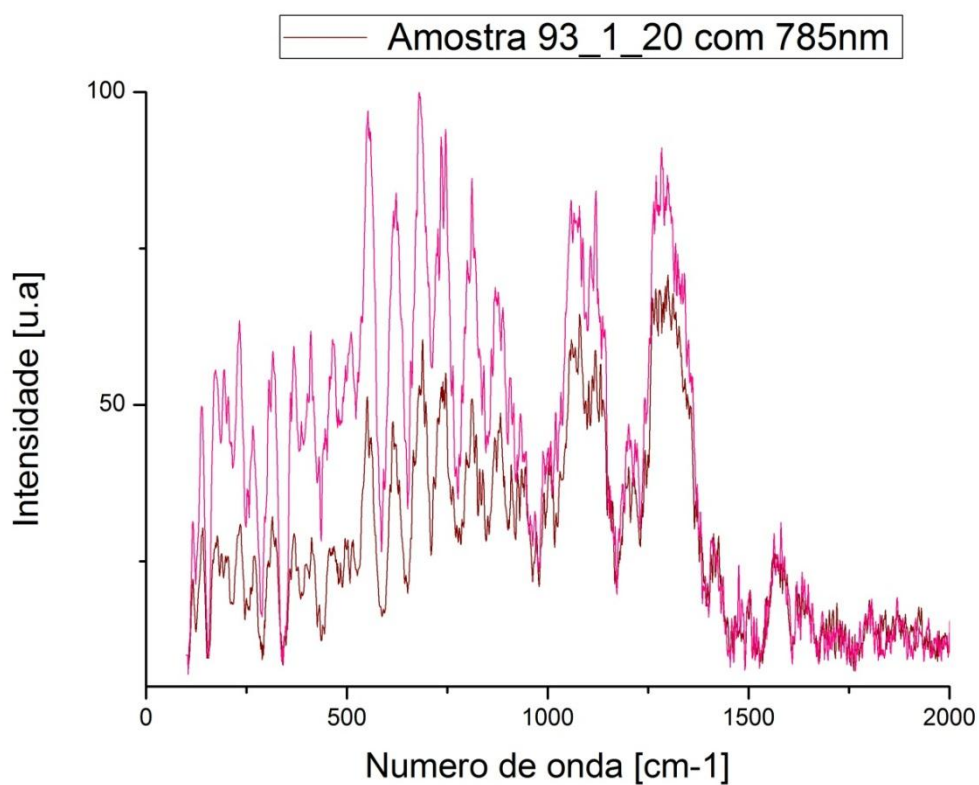


Figura 7.24 - Superposição de espectros Raman de duas cores; pontos “P2” e “P3” da amostra 93\_1\_20

Amostra RGA6090

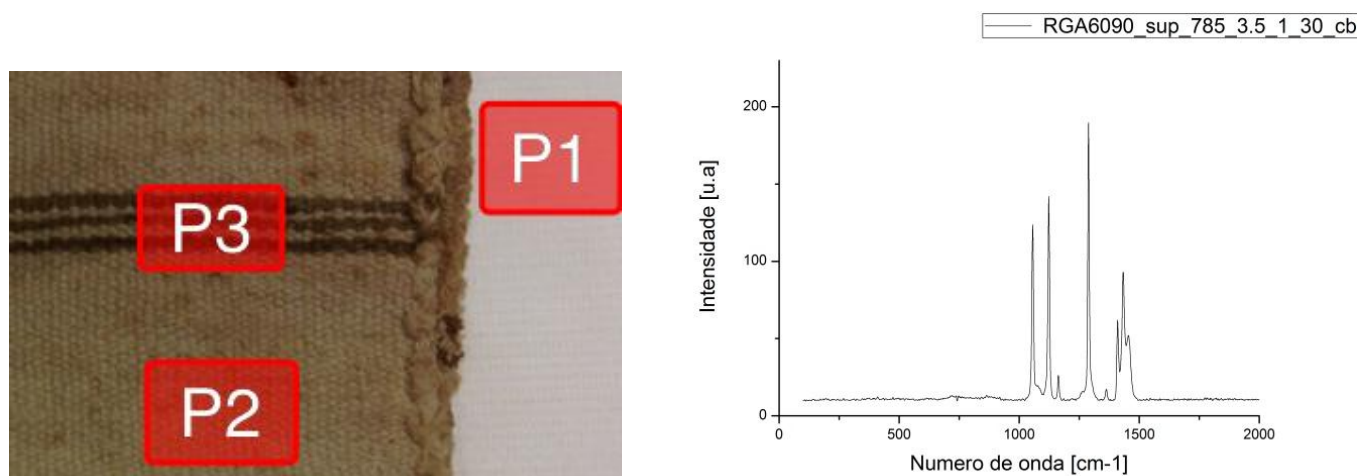


Figura 7.25 - Foto da amostra “RGA6090” (lado direito). Espectro Raman do ponto “P1” papel (lado esquerdo).

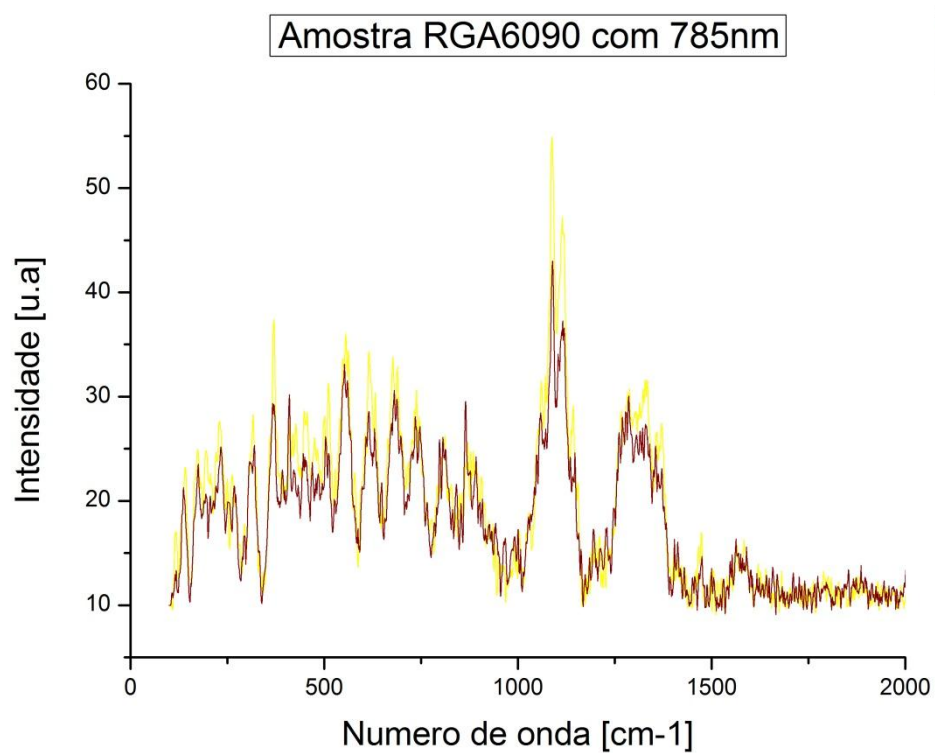


Figura 7.26 - Superposição de espectros Raman de duas cores; pontos “P2” e “P3” da amostra RGA609

Para fins de comparação também foi medida uma amostra de fibras de algodão, a seguinte figura mostra a superposição de quatro espectros Raman das fibras de algodão.

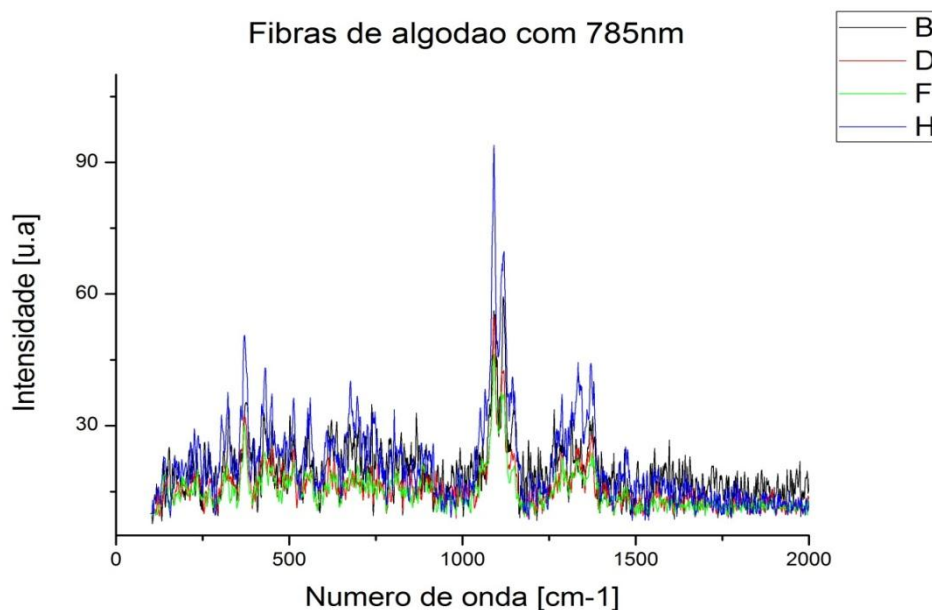


Figura 7.27 - Superposição de espectros Raman de fibras de algodão.

Comparando os espectros ilustrados na figura 7.13 (lado direito) e na figura 7.20 (lado direito) observa-se que os espectros Raman têm estruturas semelhantes e mostrou outra vez as mesmas bandas nas posições 1301  $\text{cm}^{-1}$  e 1572  $\text{cm}^{-1}$ .

Em geral, os espectros Raman ilustrados nas figuras; 7.19, 7.20, 7.22, 7.24 e 7.26 os quais foram medidos pela segunda vez mostraram as mesmas bandas largas e nas mesmas posições tal como foram apresentadas nas figuras 7.13, 7.14, 7.15, 7.16 e 7.17. No caso do espectro de fibra de algodão ilustrada na figura 7.27 não se observou a banda em 1572  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.3.3 Análises de espectros Raman fibras arqueológicas da cultura Puki.

As figuras 7.28 e 7.29 mostram os espectros Raman medidos de fibras arqueológicas da cultura Puki com laser de comprimento de onda 785nm. Em todas as figuras a nomenclatura adotada é a seguinte, por exemplo: R2221\_785\_3\_30\_1\_cb significa; amostra R2221 medido com o laser de 785nm, com potência na marca 3, com 30 integrações e tempo de 1 segundo.

## Amostra R2221

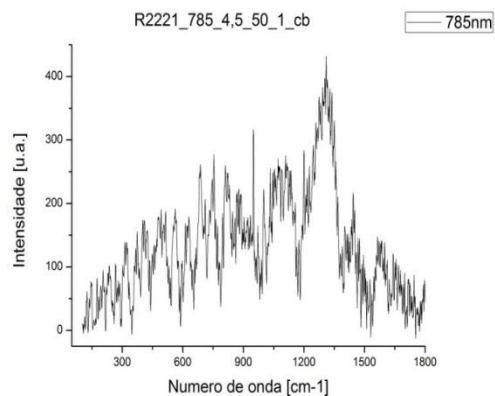
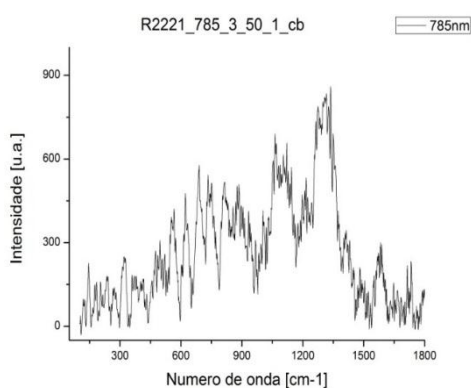


Figura 7.28 - Espectros Raman da amostra “R2221” para duas potências diferentes.

## Amostra R2223

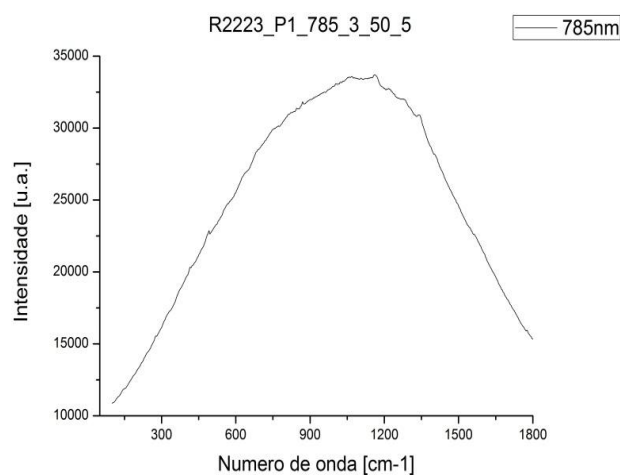
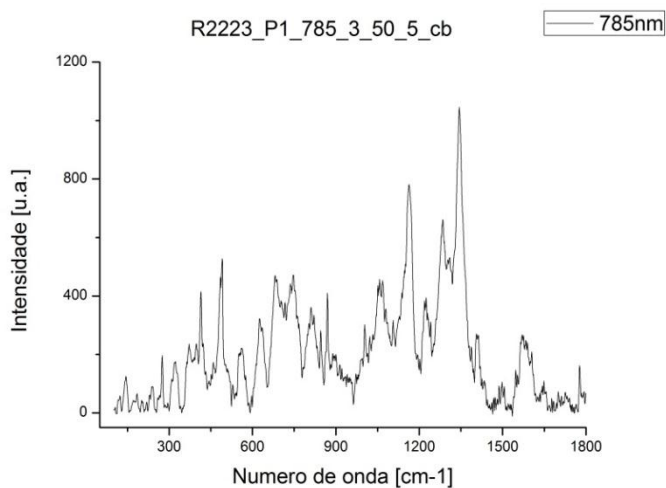


Figura 7.29 - Espectros Raman da amostra “R2223”. Lado esquerdo espectro Raman com linha de base com bandas em 490 [cm-1], 1163 [cm-1] e 1344 [cm-1]. Lado direito espectro Raman sem linha de base.

As medidas Raman da amostra “R2224” não mostraram nenhuma banda, portanto não são apresentados neste capítulo.

Exceto o espectro Raman mostrado na figura 7.29, todos os espectros medidos variando a potência do laser até não danificar o tecido arqueológico, mostraram bandas com estruturas largas e altas variações de sinal/ruído semelhante ao espectro mostrado na figura 7.28.

#### 7.3.4 Análises de espectros Raman de fibras naturais de vicuña.

Foram realizadas várias medidas Raman das amostras de fibras naturais de vicuña descritas na seção 7.2.1. Os espectros das fibras de vicuña peruana e boliviana mostraram altas emissões de fluorescência, mascarando de esta forma possíveis bandas Raman nos espectros e não serão apresentados neste capítulo. Enquanto que, na amostra de fibra de vicuña chilena foram identificadas duas bandas num dos espectros medidos, como estão ilustradas nas figuras 7.30 e 7.31.

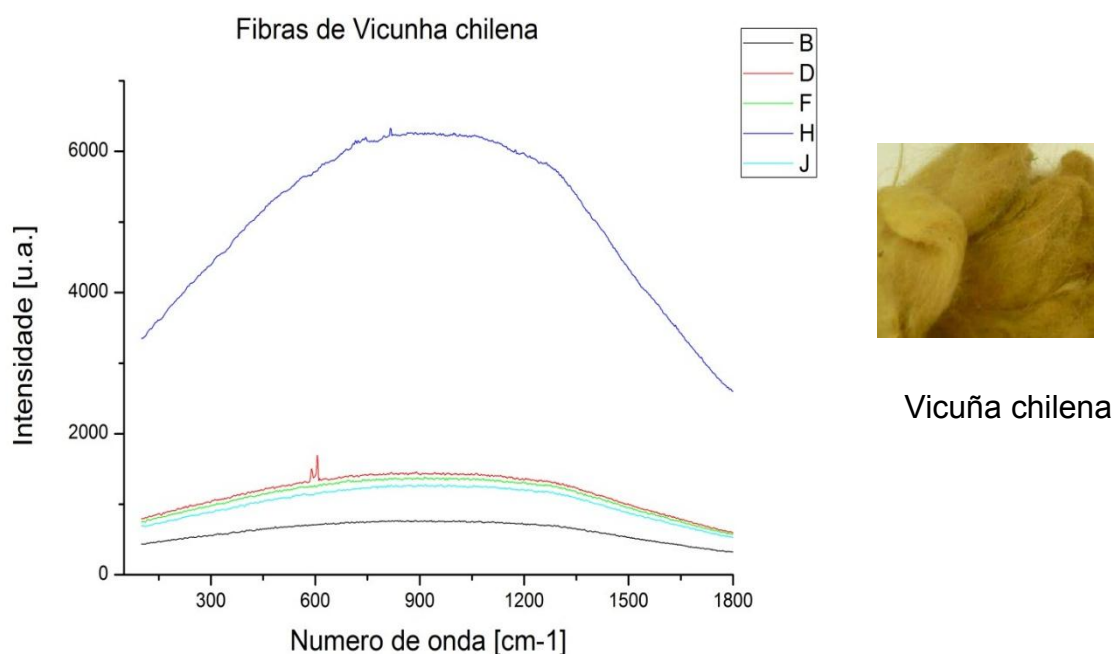


Figura 7.30 - Espectros Raman sem linha de base de fibras naturais de Vicuña chilena medidos com laser 785nm.

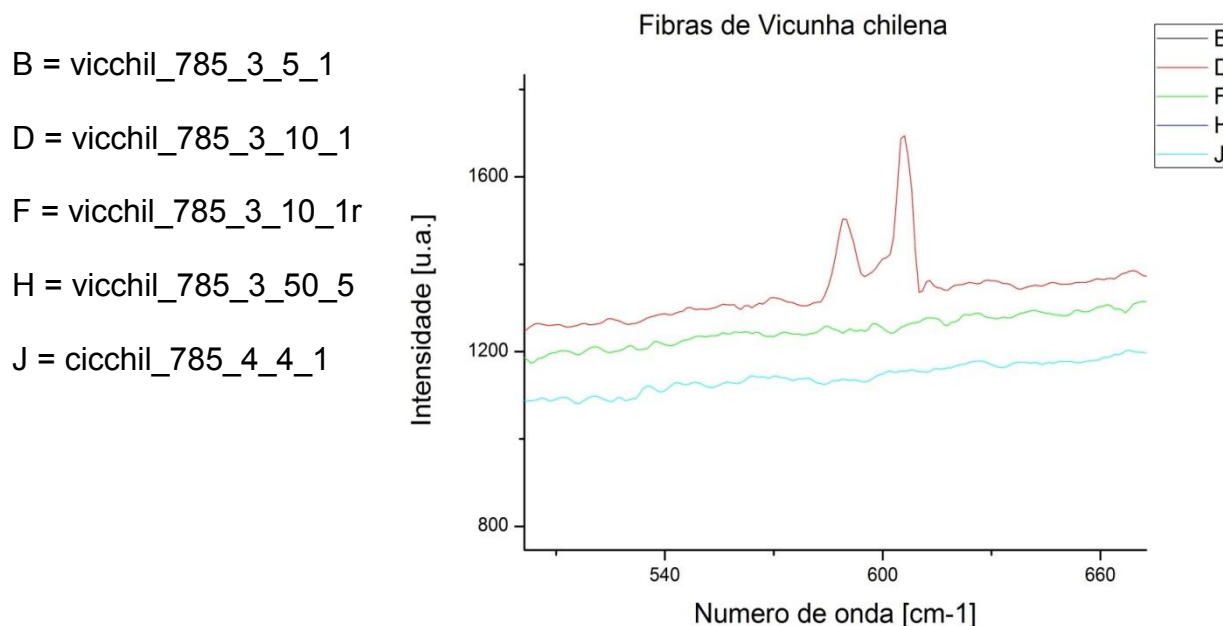


Figura 7.31 - Zoom das bandas Raman de fibras naturais de Vicuña chilena medidos com laser 785nm.

O zoom do espectro na figura 7.31 corresponde a várias medidas Raman variando a potência do laser, o número de aquisições e o tempo, por exemplo, o espectro D corresponde a: amostra “vicchil” medido com laser 785nm, potência na marca 3 (aproximadamente 60 mW), dez aquisições e tempo de medida um segundo. No espectro D observam-se duas bandas Raman em 589 [cm-1] e 606 [cm-1].

As bandas identificadas nos espectros Raman de tecidos e fibras arqueológicas apresentadas neste capítulo poderão ser confirmadas utilizando outras técnicas Raman e comparadas com dados existentes na literatura.

### 7.3.5 Análises de espectros de PXRF de tecidos Pré-Colombianos do MAE

As medidas Raman de tecidos Pré Colombianos analisados na seção 7.3.2, foram complementadas com medidas *in situ* utilizando a técnica de fluorescência de raios X portátil PXRF. Para a medida de espectros foi utilizado o mesmo equipamento portátil descrito na seção 5.2.4. As condições de medida foram; tensão 35 kV e corrente elétrica de 5  $\mu$ A.



As seguintes figuras mostram as fotografias e imagens microscópicas de fibras dos tecidos analisados por PXRf.



Figura 7.32 - Fotografia da amostra de tecido “SN01” acima e abaixo duas imagens microscópicas das fibras de cor amarelo (lado esquerdo) e marrom (lado direito), fornecidos pelo MAE-USP.





Figura 7.33 - Fotografia da amostra de tecido “RGA6110” acima e abaixo quatro imagens microscópicas das fibras de cores amarelo, vermelho, verde escuro e verde claro, fornecidos pelo MAE-USP.



Figura 7.34 - Fotografia da amostra de tecido “RGA 6040” em forma de “Topo” acima e abaixo duas imagens microscópicas das fibras, fornecidos pelo MAE-USP.

Conforme a descrição da conservadora do MAE-USP, as amostras de tecidos mostrados nas figuras 7.32 e 7.33 foram manufaturas utilizando fibras de origem animal da espécie de camélidos; guanaco, vicunha, lhama ou alpaca. Enquanto, a amostra de tecido mostrado na figura 7.34 foi manufaturada com fibras de origem vegetal; algodão.

As seguintes figuras mostram os espectros de fluorescência de raios X medidos de tecidos mostrados nas figuras 7.32, 7.33 e 7.34.

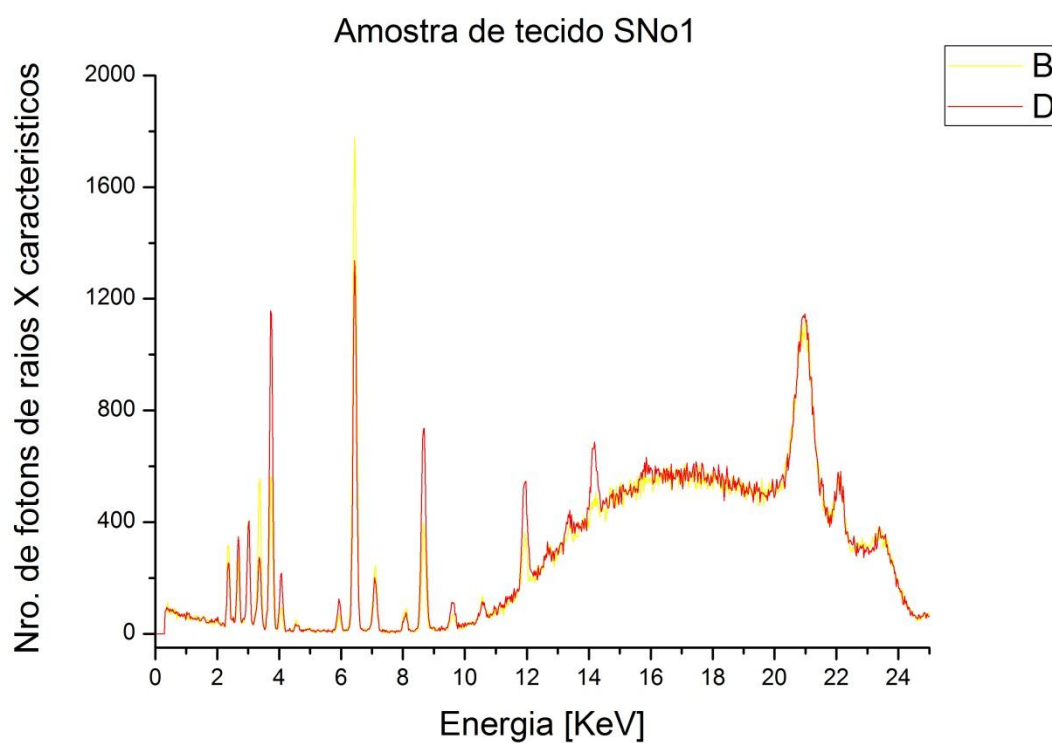


Figura 7.35 - Fotografia da amostra de tecido "SNo1" acima e abaixo dois espectros sobrepostos de PXRf medidos nas áreas amarela e marrom.

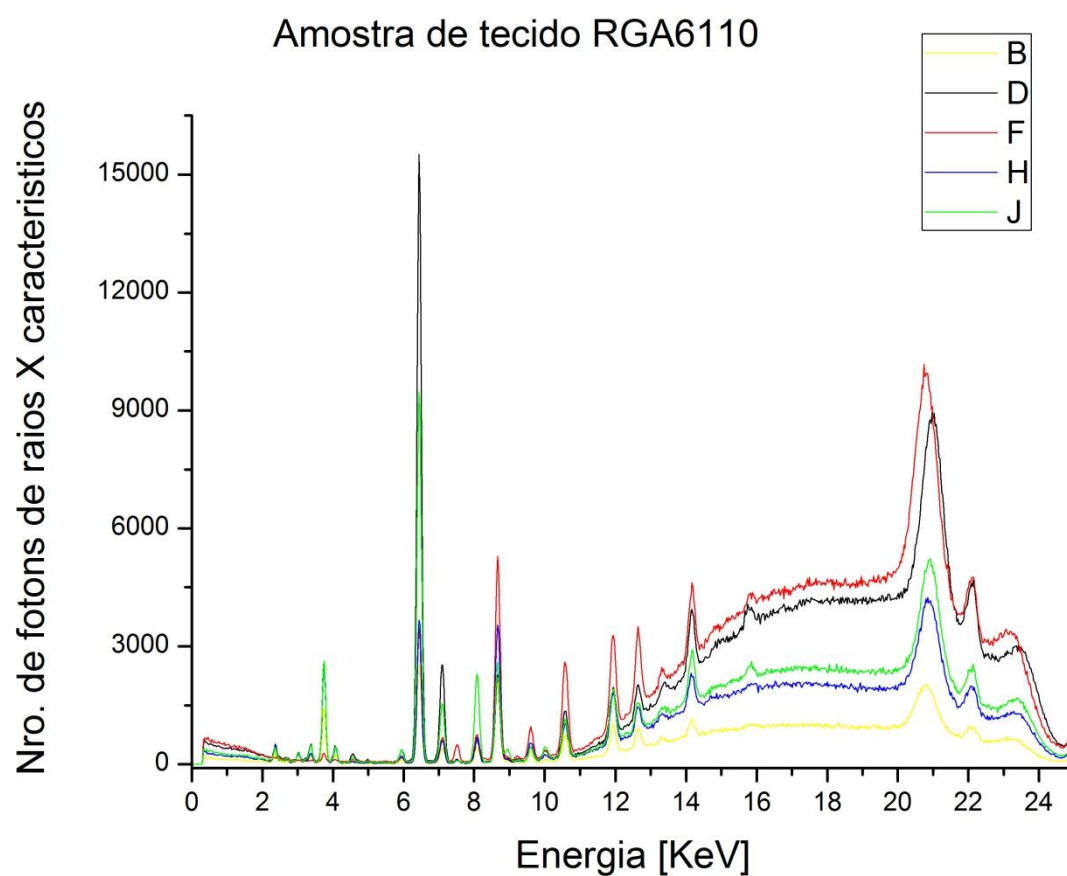


Figura 7.36 - Fotografia da amostra de tecido “RGA6110” acima e abaixo cinco espectros sobrepostos de PXRF medidos nas áreas amarela, preto, vermelho, verde escuro e verde claro.



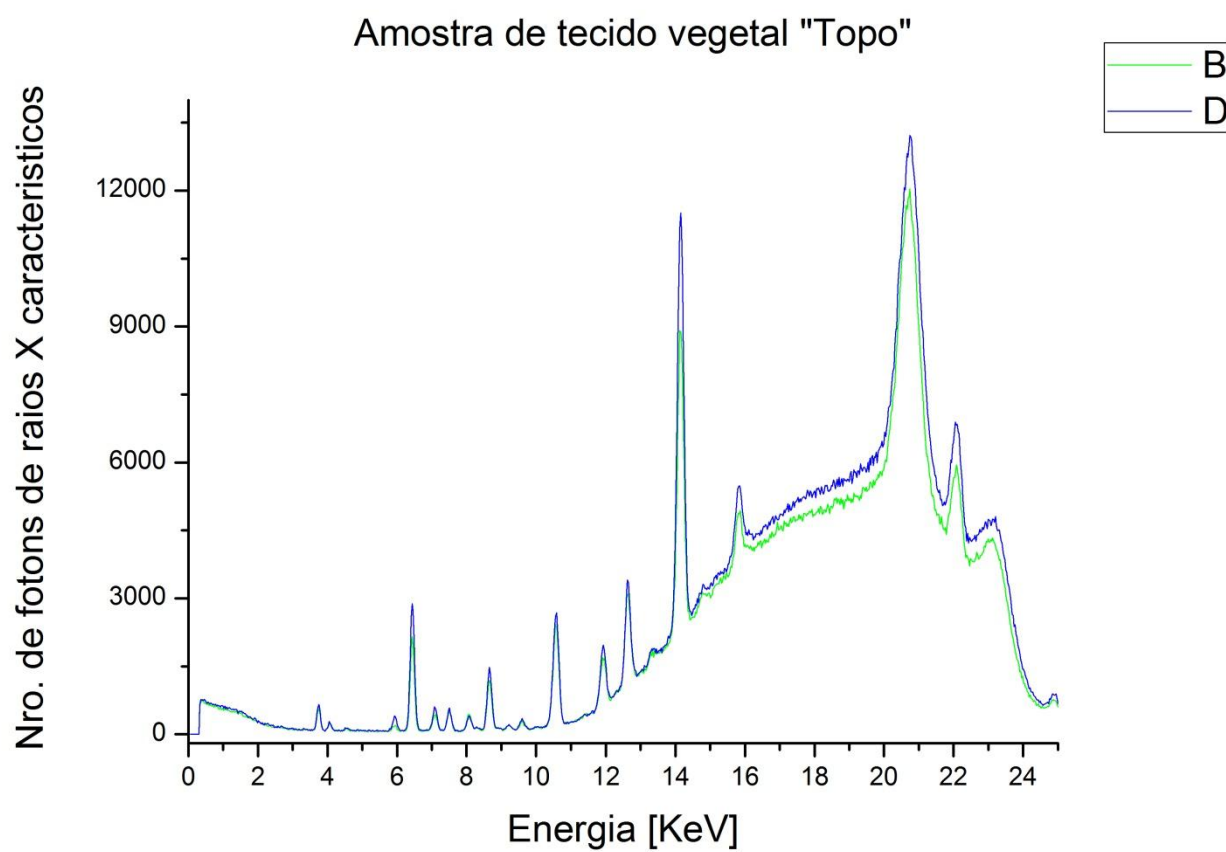


Figura 7.37 - Fotografia da amostra de tecido "RGA 6040" em forma de "Topo" acima e abaixo dois espectros sobrepostos de PXRf medidos em dois pontos diferentes.

## 7.4 CONCLUSÕES

Nos tecidos modernos o Raman com duplo comprimento de onda, mostrou algumas bandas nas amostras de jeans<sup>2</sup> e jeans<sup>3</sup>.

O Raman com comprimento de onda de 532nm, não foi capaz de fornecer informação molecular dos corantes aplicados em tecidos arqueológicos pré-colombianos do MAE-USP. As medidas com laser 532nm apresentaram espectros muito pobres, com baixa relação sinal-ruído e não foram observadas bandas Raman.

Essas dificuldades podem ser atribuídas à ação de mordentes, ou por que essas amostras sofreram envelhecimento através da ação do ambiente e de microrganismos que degradaram tanto o corante quanto a fibra. Outro fator pode ser associado às condições de operação do espectrômetro com laser 532nm, como foi mostrado no espectro de calibração.

As medidas dos espectros com laser 785nm também apresentaram estruturas largas e semelhantes para a maioria dos tecidos analisados. Porém, observamos alguns picos aparentemente bem definidos. Esses picos estão em 1066cm<sup>-1</sup>; 1301cm<sup>-1</sup> e 1572cm<sup>-1</sup> associada à amostra 69\_8\_22 de cor verde, 1088cm<sup>-1</sup>; 1301cm<sup>-1</sup>; 1572cm<sup>-1</sup> e 1713cm<sup>-1</sup> associada à amostra m56p02\_001\_144 de cor branca e 1310cm<sup>-1</sup> e 1577cm<sup>-1</sup> associada à amostra m56p03\_rga6110 de cor verde. Como as medidas dos espectros correspondem a áreas de cores diferentes, pode-se induzir que essas bandas são da fibra natural utilizada para a manufatura dos tecidos e não do corante aplicado à fibra.

Nas fibras arqueológicas da cultura Puki, apenas a amostra R2223 mostrou bandas Raman em 490cm<sup>-1</sup>, 1163cm<sup>-1</sup> e 1344cm<sup>-1</sup> medidos com laser 785nm. Por fim, unicamente a amostra de vicuña chilena apresentou dois picos em 589 cm<sup>-1</sup> e 606 cm<sup>-1</sup>.

Todas as bandas Raman identificadas neste trabalho serão comparadas com a base de dados da literatura ou confirmadas com outras técnicas Raman. Com base nos resultados obtidos pode-se dizer que o equipamento Raman utilizado não mostrou uma resposta espectral de boa qualidade em medidas *in situ*. Isso pode ser atribuído a fatores instrumentais ou a produtos de degradação em amostras antigas as quais são propensas a produzir fluorescência e as bandas no espectro alargam-se, tornando-se menos distinguíveis e mais difíceis de interpretar através da degradação.

Por fim, nas análises por fluorescência de raios-X (PXRF) foram identificados linhas  $K\alpha$  dos elementos: Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr e Pb- $L\alpha$  em todas as amostras de tecido arqueológicos e em vários tecidos foram identificados a presença dos elementos Ni- $K\alpha$  e Hg- $L\alpha$ .

## 7.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 7

Araújo Maria Eduarda. Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos. Texto de apoio ao Curso de Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, DQB, FCUL, 2005.

Alejandra Magne Barea y Hortensia Nina Vargas La memoria del tejido: Identidad cultural y desarrollo sostenible en el altiplano boliviano de La Paz y Oruro. Lima: Soluciones Prácticas, **2017**.

Bernardino N.D., D.L.A. de Faria, A.C.V. Negrón. Applications of Raman spectroscopy in archaeometry: An investigation of pre-Columbian Peruvian textiles. *Journal of Archaeological Science: Reports* 4 (**2015**) 23–31.

Bernardino Nathália D’Elboux . Degradação de corantes e aglutinantes: Efeito da composição do microambiente. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidad de São Paulo, 2011.

Brugnoli B. Paulina, Soledad Hoces de la Guardia Ch. LOS TINTES EN LOS ANDES PREHISPANICOS, Noviembre 1999.  
<http://www.precolombino.cl/biblioteca/amarras-el-arte-de-tenir-en-los-andes-prehispanicos/> (acceso em 30/08/2016 ).

Bruni silvia, Vittoria Guglielmi and Federica Pozzi Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on silver colloids for the identification of ancient textile dyes: Tyrian purple and madder *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 175–180.

Casanova-González Edgar, Angélica García-Bucio, José Luis Ruvalcaba-Sil, Víctor Santos-Vasquez, Baldomero Esquivel, Tatiana Falcón, Elsa Arroyo, Sandra Zetina, María Lorena Roldán and Concepción Domingo. Surface enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 1551–1559.

Choque Arce, Adan. TEXTILES ANDINOS PREHISPÁNICOS. ARQUEOLOGÍA. Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Perú, 2009.

Kavkler Katja, Andrej Demsar. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* *Spectrochimica Acta Part A* 78 (**2011**) 740–746.

Vandenabeele Peter and Luc Moens. Some ideas on the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of art and archaeological objects. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 1545–1550.

Jerry Laker, Jorge Baldo, Yanina Arzamendia, Hugo D. Yacobaccio. La vicuña en Los Andes. Ed. Argentina. **2017**.