

## ESTUDO DE CERÂMICA ARQUEOLÓGICA DO PARANÁ POR TÉCNICAS NUCLEARES NÃO DESTRUTIVAS

C.R. Appoloni\*

P.S. Parreira\*

E. de Souza\*

J.C. A. Quacchia\*\*

V.F. do Nascimento Filho\*\*\*

G. E. Gigante\*\*\*\*

R. Cesareo\*\*\*\*\*

R. M. da Cunha e Silva\*

APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; SOUZA, E. de; QUACCHIA, J.C.A.; NASCIMENTO FILHO, V.F. do; GIGANTE, G.E.; CESAREO, R.; CUNHA E SILVA, R. M. da. Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 135-149, 1997.

**RESUMO:** Fragmentos de cerâmica indígena da região de Londrina, norte do estado do Paraná, sul do Brasil, pertencentes à coleção arqueológica do Museu “Padre Carlos Weiss” foram estudados por EDXRF, RBS e Transmissão de Raios Gama. Além da composição química da pasta cerâmica, também foi possível detectar alguns elementos dos vestígios da decoração plástica. Foram obtidas as composições quantitativas das pastas cerâmicas e comparadas com os resultados de análise química por espectroscopia de emissão atômica. Os fragmentos também foram analisados por transmissão de raios gama para inspecionar sua estrutura interna e homogeneidade. A análise densitométrica mostra claramente pastas cerâmicas bastante diferenciadas, tanto em homogeneidade como em densidade, sendo possível a caracterização de algumas técnicas de manufatura da pasta, como a inclusão de pequenos fragmentos cerâmicos como antiplástico.

**UNITERMOS:** Cerâmica Kaingang – Análises AES, EDXRF, RBS e Transmissão de Raios Gama – Densitometria – Composição química.

### Introdução

A cerâmica arqueológica brasileira tem sido usualmente investigada somente através de métodos tradicionais, essencialmente empregando classificações visuais e macroscópicas, tais como forma, tamanho, espessura, dureza, tipo de decoração

plástica, características da pasta e outras. Além dos métodos de datação (C-14 e termoluminescência), nenhuma outra técnica nuclear arqueométrica tem sido correntemente utilizada para as investigações de cerâmicas, a não ser em alguns poucos casos muito recentes. O objetivo deste trabalho é aplicar três métodos nucleares não destrutivos para o estudo de cerâmicas arqueológicas e explorar seu potencial para a área arqueométrica.

(\*) Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina.

(\*\*) Departamento de Física Nuclear, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

(\*\*\*) Departamento de Física e Meteorologia, ESALQ – Universidade de São Paulo.

(\*\*\*\*) OCISB – Università di Roma “La Sapienza”, Roma.

### Caracterização dos objetos investigados

Os objetos investigados foram nove fragmentos de cerâmica indígena brasileira, da região da

cidade de Londrina, norte do Paraná, sul do Brasil. Os fragmentos pertencem à coleção arqueológica do Museu Histórico “Padre Carlos Weiss”, da Universidade de Londrina. Cada um desses fragmentos é proveniente de recipientes cerâmicos distintos e todos pertencem a ancestrais de população do tronco linguístico Jê, provavelmente os Kaingang (Tempski, 1986). A espessura das paredes dos fragmentos, bem como o tipo de decoração e cor, são coerentes com as características dos recipientes cerâmicos dos Kaingang do Paraná, da tradição regional Itararé / Casa de Pedra (Miller Jr., 1978).

A Tabela 1 apresenta o número de código dos fragmentos, seus tamanhos e espessura, a densidade medida neste trabalho, pelo método gravimétrico (desvio de ~1% em cada determinação), o local onde foram encontrados e o tipo de decoração plástica, de acordo com a terminologia brasileira para cerâmica arqueológica (Chmyz, 1966 e 1969; La Salvia, 1989). Estes fragmentos são bastante similares àqueles descobertos na Fazenda Iberá (próxima a Londrina) e no sítio arqueológico José Vieira (próximo a Apucarana), ambos no norte do Paraná (Laming, 1959).

A Tabela 2 apresenta a composição química dos fragmentos, a partir de amostras de 1 a 3 gramas dos mesmos, obtida por espectroscopia de emissão atômica (AES). As medidas foram realizadas na Divisão de Química Inorgânica do Instituto de Tecnologia do Paraná (Curitiba).

## Fundamentação teórica

### Densitometria por transmissão de raios gama (GRT)

#### • Densitometria

A técnica de densitometria consiste em se fazer uma *varredura* da amostra, para se inspecionar a estrutura interna e homogeneidade da pasta cerâmica, através da atenuação da radiação gama pelos diferentes fragmentos. Foi utilizada uma fonte radioativa de <sup>241</sup>Am e um suporte para a fixação das amostras, de forma a se fazer medidas horizontais com intervalos de 1 mm, em três diferentes posições das amostras.

Para esta metodologia é utilizada a seguinte equação:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_c \cdot \rho_c \cdot x} \dots\dots\dots(1)$$

$$\mu_c \cdot \rho_c = (1 / x) \ln(I_0 / I) \dots\dots\dots(2)$$

onde:

- I – intensidade do feixe que atravessa a amostra;
- I<sub>0</sub> – intensidade do feixe proveniente da fonte radioativa;
- μ<sub>c</sub> – coef. de atenuação da amostra;
- ρ<sub>c</sub> – densidade da amostra;
- x – espessura da amostra.

Na prática é necessário ainda corrigir as intensidades levando em conta a taxa de contagem da radiação de fundo e o tempo morto da eletrônica de aquisição.

#### • Coeficiente de atenuação de raios gama

O coeficiente de atenuação de raios gama (μ<sub>c</sub>) é uma característica física importante da pasta cerâmica (Appoloni, 1994), refletindo sua composição, e seu conhecimento é necessário para a determinação da densidade absoluta.

A função μ<sub>c</sub>ρ<sub>c</sub> versus posição na amostra fornece um mapa proporcional à densidade. Para obter-se ρ<sub>c</sub> versus posição, é necessário conhecer μ<sub>c</sub> com boa precisão, o que é feito pelo método dos dois meios (Souza, 1990), para evitar o problema da espessura variável das amostras de cerâmica.

As equações utilizadas nessa etapa foram:

$$I_a = I_v \cdot e^{-\mu_c \cdot \rho_c \cdot X_c - \mu_a \cdot \rho_a \cdot (D - X_c)} \dots\dots\dots(3)$$

$$I_b = I_v \cdot e^{-\mu_c \cdot \rho_c \cdot X_c - \mu_b \cdot \rho_b \cdot (D - X_c)} \dots\dots\dots(4)$$

$$\mu_c \cdot \rho_c = (1 / a - g) (a \cdot \mu_b \cdot \rho_b - g \cdot \mu_a \cdot \rho_a) \dots\dots(5)$$

com:

$$a = \ln(I_v / I_a) \quad \mu_a \cdot \rho_a \cdot D$$

$$g = \ln(I_v / I_b) \quad \mu_b \cdot \rho_b \cdot D$$

onde:

- a – refere-se ao meio “a”;
- b – refere-se ao meio “b”;
- c – refere-se a peça cerâmica;
- μ – coeficiente de atenuação;
- ρ – densidade;
- D – largura interna da caixa acrílica;
- X – espessura da peça cerâmica;
- I<sub>a</sub> – intensidade do feixe que atravessa o recipiente contendo mica + cerâmica;
- I<sub>b</sub> – intensidade do feixe que atravessa o recipiente contendo meio “a” + meio “b”;
- I<sub>v</sub> – intensidade que atravessa o recipiente vazio.

APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; SOUZA, E. de; QUACCHIA, J.C. A.; NASCIMENTO FILHO, V.F. do; GIGANTE, G. E.; CESAREO, R.; CUNHA E SILVA, R. M. da. Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 135-149, 1997.

**Tabela 1 — Características dos fragmentos de cerâmica estudados**

Número de código do fragmento	Tamanho (mm)	Espessura (mm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Região onde foi encontrado, no estado do Paraná	Decoração plástica
61	71.9x52.15	11.7	1.71	próximo do rio Tibagi; antiga Fazenda Luppi, em 10/8/70	escovado
67	38.15x49.4	9.85	1.71	idem ao número 61	inciso
35	70.7x62.15	8.58	1.55	cidade de Assaí	corrugado-ungulado
116e	91.15x55.9	13.9	1.91	Fazenda Nossa Senhora das Graças; Guaravera, distrito de Londrina	engobo entalhado; pintado interna e externamente de ocre claro
146	66.95x69.1	8.85	1.86	desconhecida	engobo polido; pintado de vermelho internamente e ocre claro externamente
152	25.85x70.0	9.61	1.46	cidade de Jaguapitã; em 8/5/76	sem decoração
377	80.95x64.8	8.9	1.55	desconhecida	sem decoração
84d	54.45x51.9	11.28	1.61	cidade de Londrina	corrugado-ungulado
151	69.9x12.6	23.31	1.85	desconhecida	sem decoração

**Tabela 2 — Composição química dos fragmentos de cerâmica (em % de massa)**

Código do fragmento	C-84	C-152	C-35	C-67	C-146	C-151
SiO <sub>2</sub>	57.7	49.5	44.4	43.3	42.8	53.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.21	2.25	3.56	6.28	3.56	2.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.7	23.7	25.9	23.9	22.2	21.3
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TiO <sub>2</sub>	5.0	3.88	7.22	8.06	7.22	4.72
CaO	0.24	0.07	1.23	0.15	0.42	0.32
MgO	0.33	0.26	0.45	0.58	0.43	0.39
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.04	0.06	0.02	0.04	0.07
K <sub>2</sub> O	0.51	0.65	1.02	0.54	0.96	1.05
perda por calcinação	13.9	17.3	16.6	15.3	20.2	15.3

*Retroespalhamento Rutherford (RBS)*

O RBS é outra técnica de análise multielementar (Quacchia, 1995), que permite a identificação dos diferentes elementos químicos que constituem a amostra, através do espalhamento Coulombiano elástico de partículas carregadas de baixa energia, em ângulos traseiros pelos núcleos dos átomos que constituem a amostra. O feixe mais comum utilizado é o de partículas alfa de baixa energia para garantir a não existência de reações nucleares.

As equações fundamentais associadas ao processo, são:

$$E_1/E_0 = \{[-\cos\alpha + ((m_2 / m_1)^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}] / (1 + m_2 / m_1)\}^2 \dots\dots\dots (6)$$

onde:

- $E_0$  = energia da partícula incidente;
- $E_1$  = energia da partícula espalhada;
- $\alpha$  = ângulo de detecção;
- $m_1$  = massa da partícula incidente;
- $m_2$  = massa da partícula espalhada.

$$N_d = (d\sigma / dw) N_a \cdot N_i \cdot (\Delta w) \dots\dots\dots (7)$$

onde:

- $N_d$  =  $n^2$  de partículas detectadas;
- $N_a$  =  $n^2$  de partículas de massa  $m_2$  por unidade de área na amostra;
- $N_i$  =  $n^2$  de partículas incidentes na amostra;
- $\Delta w$  = ângulo sólido subtendido pelo detector;
- $d\sigma / dw$  = seção de choque de Rutherford.

Através da equação (6) estabelece-se a relação entre a energia da partícula espalhada  $E_1$  e a massa da partícula espalhadora. Dessa forma é possível a identificação da partícula espalhadora, ou seja, dos elementos que constituem a amostra.

Por outro lado, a equação (7) nos fornece a relação entre a quantidade de partículas detectadas versus a quantidade de partículas de massa  $m_2$  ( $N_a$ ). As áreas sob os picos no espectro das partículas detectadas é proporcional à quantidade de partículas de massa  $m_2$  ( $N_a$ ), e dessa forma pode-se, então, determinar a concentração dos diferentes elementos que constituem a amostra.

*Fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF)*

A fluorescência de raios X é uma técnica de análise multielementar permitindo a identificação e medida, de forma simultânea, dos diferentes ele-

mentos químicos que constituem uma amostra, através dos raios X característicos emitidos pelos mesmos (Nascimento Fo., 1993; Cesareo, 1992).

A produção dos raios X característicos se origina nas transições que ocorrem com os elétrons entre os diferentes níveis de energia localizados nas camadas mais internas dos átomos. Dessa forma, os elétrons que sofrem transição da camada **L** para a camada **K** têm associado a emissão de um raio X (Ka), que é bem definido e característico para cada elemento.

Para provocar a emissão dos raios X característicos é necessário que se faça a ionização dos átomos, criando-se dessa forma a condição necessária para que possa ocorrer as transições eletrônicas. Geralmente a ionização é feita na camada **K** sendo que para isso é necessário fazer incidir sobre a amostra um feixe de radiação com energia superior à energia de ligação do elétron nesta camada.

A partir da Teoria Atômica de Borh e dos experimentos de Mosley, essa energia pode ser calculada de modo aproximado pela equação:

$$E = [13,65 (Z - b)^2] / n^2 \text{ (eV)} \dots\dots\dots (8)$$

onde:

- $Z$  =  $n^2$  atômico do elemento emissor do raio X;
- $b$  = constante de Mosley com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas **K** e **L**, respectivamente;
- $n$  =  $n^2$  quântico principal do nível eletrônico ( $n=1$  p/ camada **K** e  $n=2$  p/ camada **L**).

Portanto, o feixe utilizado para provocar a ionização deve possuir energia superior à fornecida pela equação (8) para cada elemento de interesse na amostra. Deve-se observar, que a equação (8) prevê de modo aproximado, somente as energias de ligação para as camadas **K** e **L**. Valores corretos para essas energias, como também para as energias dos demais níveis são encontrados em tabelas apropriadas.

A energia do raios X característico é, então, fornecida pela diferença entre as energias de ligação do elétron nas camadas inicial e final, após ocorrer a transição:

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

onde:

- $E_{ni}$  = energia de ligação do elétron na camada inicial;
- $E_{nf}$  = energia de ligação do elétron na camada final.

A determinação quantitativa do elemento de interesse, a partir da medida de uma linha característica ( $K\alpha$  ou  $K\beta$ , por exemplo) é fornecida através de uma relação entre a intensidade fluorescente da linha característica e a concentração do elemento na amostra:

$$I = S.C.[1 - e^{-(x \cdot r_0 \cdot D)}] / x \dots\dots\dots (10)$$

onde:

- I = intensidade fluorescente;
- S = sensibilidade do espectrômetro de raios X (contagens  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ );
- $r_0$  = densidade da matrix ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );
- x = coeficiente de absorção total de massa ( $\text{cm}^2/\text{g}$ );
- D = espessura total da amostra (cm);
- C = concentração do elemento (fração de peso).

## Arranjo experimental

### Densitometria por GRT

As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada do Depto. de Física da Universidade Estadual de Londrina.

O arranjo experimental consistiu de: fontes de Am-241 (linha de 59,6keV), 100mCi e de Gd-153 (linhas de 44 e 99,8keV), 150mCi; cadeia eletrônica padrão para espectrometria gama; detector de cintilação NaI(Tl), de 2" de diâmetro; suporte para as amostras, com movimentação vertical e horizontal; dois colimadores de Pb na saída da fonte, de 1mm e 2mm de diâmetro, distanciados de 1,7cm; colimador de Pb na entrada do detetor, de 5mm de diâmetro. A colimação, as distâncias fonte-amostra (de 12,5 a 13,5cm dependendo da amostra) e amostra-detetor (0,5cm) foram otimizadas de forma a obter-se a melhor condição possível de boa geometria (Gopal, 1973).

As amostras foram examinadas com passo de translação horizontal de 1mm, em tres diferentes níveis verticais, espaçados de 6,5mm, em região afastada das bordas.

Os desvios estatísticos nas taxas de contagem durante os experimentos ficaram na faixa de 0,2 a 0,8%.

### Determinação multielementar por RBS

As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), do Depto. de Física Nuclear, Instituto de Física, USP, São Paulo. O arranjo experimental consistiu

basicamente do complexo do acelerador eletrostático e equipamentos periféricos do mesmo, detectores, eletrônica nuclear de espectrometria nuclear e do sistema automatizado de aquisição e análise dos dados.

Os experimentos foram efetuados empregando-se feixe de partículas alfa de 3MeV de energia, com corrente de 15 a 20nA. O tempo de medida de cada amostra foi da ordem de 6 horas. O desvio experimental total nos resultados obtidos para as percentagens atômicas dos elementos nas amostras foi de 3 a 5%.

### Determinação multielementar por EDXRF

As medidas de EDXRF foram realizadas em dois laboratórios distintos.

Na Seção de Metodologia de Radioisótopos, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, Piracicaba, foram realizadas medidas utilizando-se fontes radioativas para a irradiação das amostras, em vácuo e sem colimação. As fontes empregadas foram de Pu-236 e de Fe-55, cujos tempos de irradiação das amostras foram de 3000s e 1000s, respectivamente. Foi utilizado um detector de cintilação de SiLi e eletrônica nuclear de espectrometria de raios X com placa multicanal. Os desvios na área dos picos dos elementos identificados foram de: 0,2% (Fe), 0,3%(Ti) e 0,9%(Ca) — as linhas mais intensas, de 1,4%(Si) a 4%(Al) para as linhas de intensidade mediana, e de 10 a 21% para as linhas mais fracas (Ga, Pb, Ni e outras).

No CISB, Universidade de Roma "La Sapienza", foram realizadas medidas utilizando-se um tubo de raios X (50kV e 1,5mA) para a irradiação das amostras, ao ar livre, com colimação de Pb de 5mm de diâmetro no detetor de SiLi. As medidas foram realizadas com 40kV, 400 $\mu$ A e 200s de irradiação para cada amostra. Foi empregada eletrônica nuclear padrão de espectrometria de raios X com placa multicanal. A resolução em energia na linha de Fe foi de 260eV. As linhas mais intensas observadas foram as do Fe e do Zn.

## Resultados e discussão

### Densitometria por GRT

A Tabela 3 apresenta os coeficientes de atenuação de raios gama medidos para os fragmentos. Considerando incluídos os desvios experimentais de todas as grandezas na propagação de erros, o

desvio total variou de 5,5 a 11,0%. Os valores destes coeficientes já indicam claramente composição de pasta cerâmica bastante diferenciada.

As Figuras 1 e 2 apresentam os mapas densitométricos ( $\mu\rho$  versus posição) dos fragmentos cerâmicos de números C-146, C-84d, C-152, C-67 e C-35, respectivamente. São apresentados os pontos experimentais de cada posição medida na amostra, assim como as barras de erro para os pontos de um dos níveis verticais. O desvio experimental total nos valores de  $\mu\rho$  variou de 3 a 10%, dependendo da amostra considerada.

A Figura 1 mostra que a amostra C-146 apresenta duas regiões com densidades distintas, uma com 25mm de comprimento e densidade praticamente constante e outra região, também de 25mm, onde a densidade cai suavemente até um valor 30% menor que o inicial.

O mapa densitométrico da amostra C-84d (Fig. 1) mostra claramente a deformação no centro deste fragmento, a qual corresponde a uma borda cambada ou contraída. A densidade cai suavemente à medida que se vai até a região da dobra, onde chega a 30% do valor inicial.

**Tabela 3** — Coeficientes de atenuação de raios gama ( $\mu$ ) dos fragmentos cerâmicos

Energia (keV)	número de código do fragmento	$\mu$ (linear) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ (massa) ( $\text{cm}^2 / \text{g}$ )
44.0	67	0.375	0.152
	377	0.460	0.188
	61	0.567	0.461
	84d	0.962	0.523
	152	0.502	0.151
59.5	151	0.571	0.319
	67	0.284	0.115
	61	0.241	0.196
	35	0.191	0.183
	116e	0.519	0.258
99.8	67	0.115	0.047
	377	0.128	0.052
	61	0.176	0.143
	84d	0.428	0.232
	152	0.172	0.052
	151	0.151	0.084

A Figura 1 mostra que o fragmento C-152 apresenta um perfil de densidade bastante homogêneo.

O mapa densitométrico do fragmento C-67 (Fig. 2) mostra que em duas posições verticais o padrão de densidade é homogêneo dentro de 5%, num intervalo de ~15mm, e em uma delas apresenta uma pequena região da ordem de 3mm, onde a densidade chega a ser 18% maior que a da pasta, indicando a presença de um grânulo grande de antiplástico, como já observado na tecnologia cerâmica Kaingang (Miller Jr., 1978).

A Figura 2 mostra, para o fragmento C-35, à direita, o aumento contínuo na densidade da cerâmica à medida que se aproxima da região da borda, com quase duplicação do valor inicial.

#### *Determinação multielementar por RBS e EDXRF*

A Figura 3 apresenta o espectro de energia das partículas alfa espalhadas (RBS), com a indicação dos elementos medidos, para a pasta cerâmica e o lado externo, respectivamente, da amostra C-67. Podemos observar a diferença entre a quantidade de cada elemento nas duas regiões.

A Tabela 4 apresenta os resultados quantitativos da análise multielementar, em percentagem atômica, das medidas de RBS com a amostra C-67. As medidas foram realizadas tanto nos lados externo (convexo) e interno (côncavo) do fragmento, como no centro da seção lateral, no interior da pasta cerâmica. Também são apresentados, para esta amostra, o resultado da análise química e os elementos químicos observados por EDXRF. Embora a análise química se refira a uma amostragem média grande, quando comparada com a medida bastante localizada pela técnica de RBS, os resultados são muito satisfatórios, principalmente lembrando as perdas por calcinação do método químico. A congruência nos elementos observados pelas três metodologias é total.

A Tabela 5 apresenta os elementos observados por EDXRF nos fragmentos medidos, em função da fonte de irradiação. A Figura 4 apresenta os espectros de energia dos raios X emitidos pela amostra C-116, onde podemos observar que, em relação à pasta cerâmica, a superfície dos lados interno e externo apresentam mais Fe e Ti, sendo que a superfície do lado externo é mais rica em Fe do que a do lado interno.

A Tabela 6 apresenta, para as amostras C-146 e C-116 e, os elementos medidos por EDXRF com

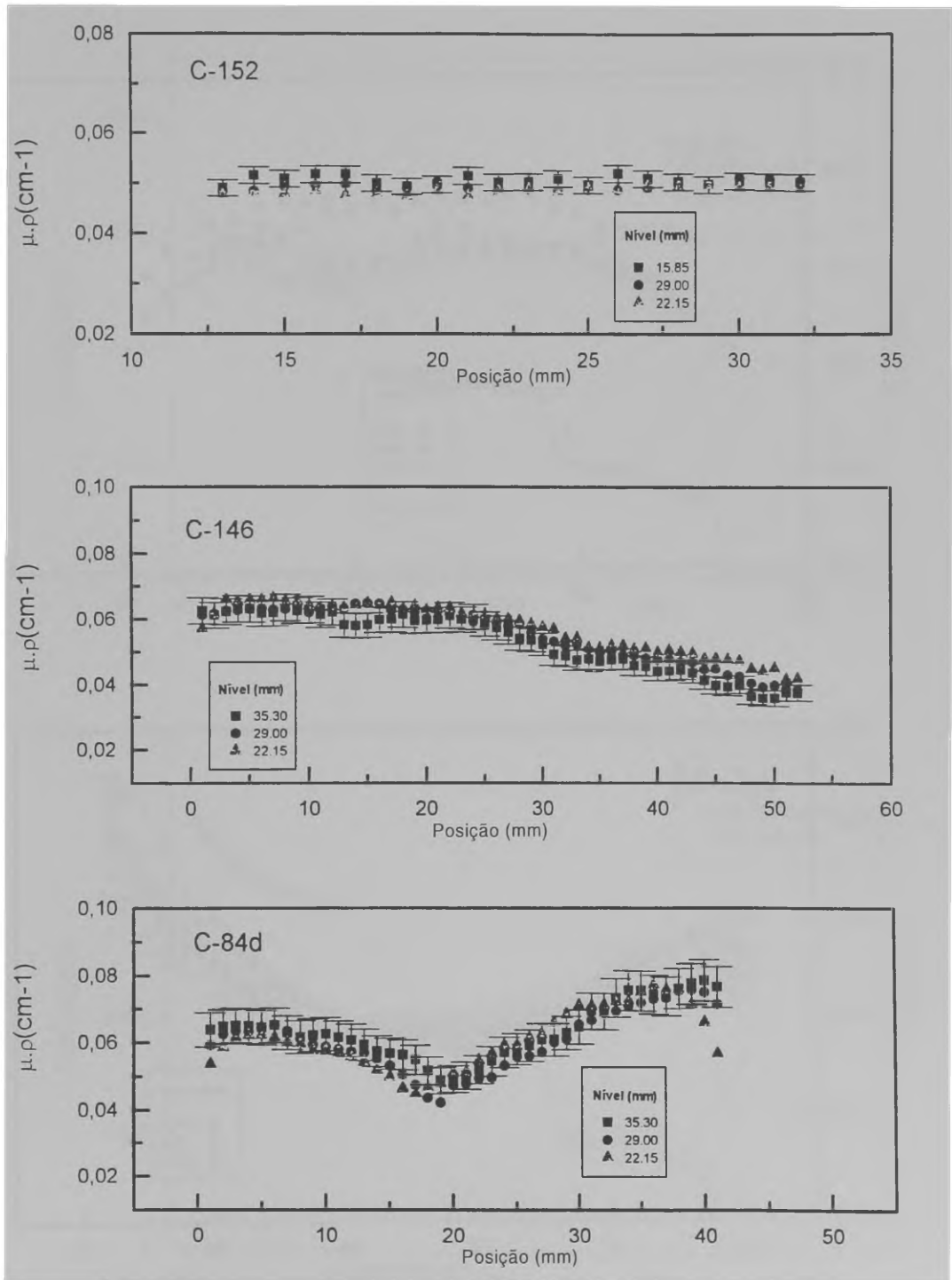


Fig. 1 — Mapas densitométricos dos fragmentos de cerâmica C-146 C-84d e C-152.

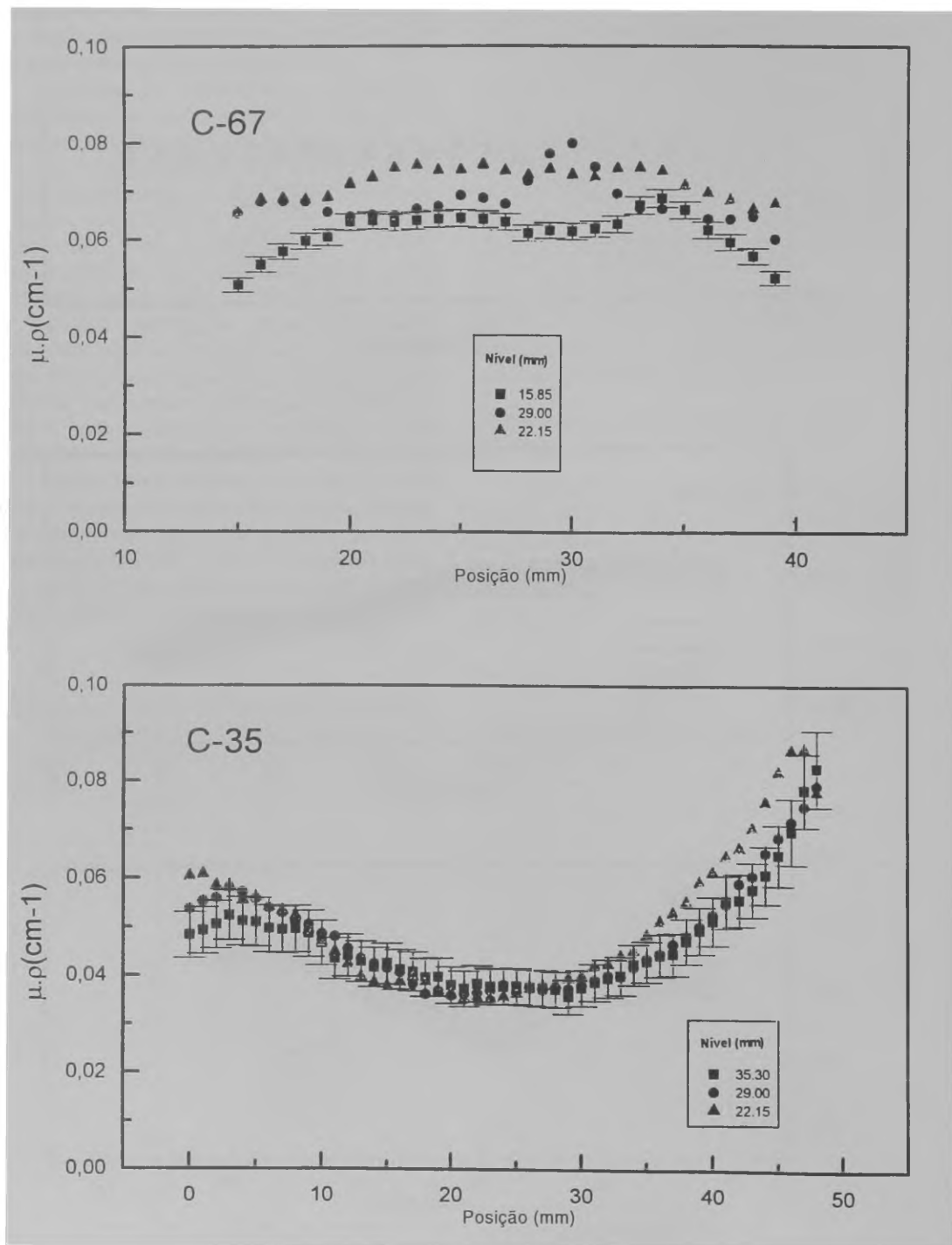


Fig. 2 — Mapas densitométricos dos fragmentos de cerâmica C-67 e C-35.



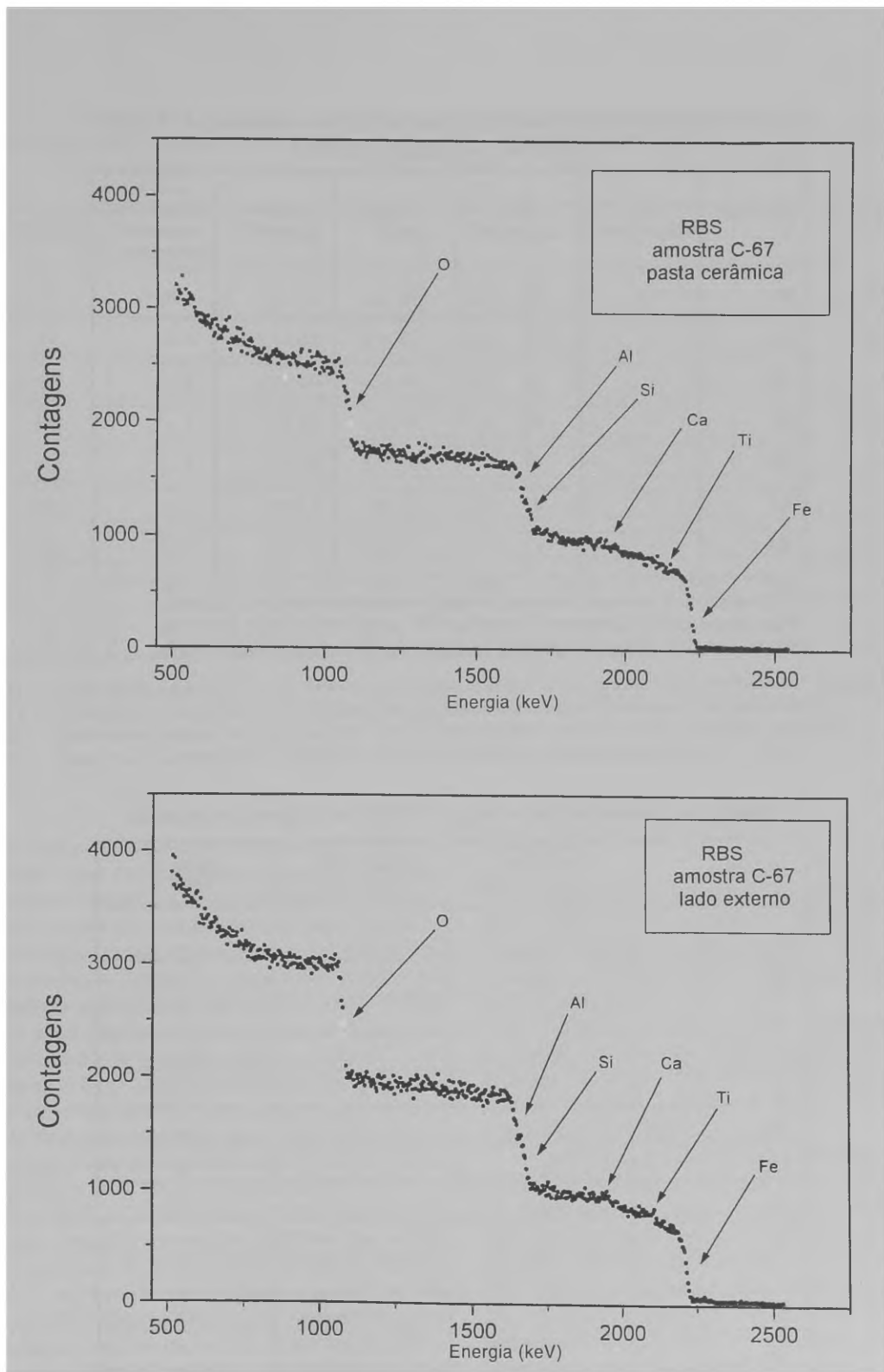


Fig. 3 — Espectro de energia RBS da pasta cerâmica e do lado externo do fragmento C-67

**Tabela 4** — Análise multielementar por RBS — amostra C-67  
( valores em percentagem atômica )

Elemento	RBS lado externo	RBS lado interno	RBS pasta	Análise química(*)	EDXRF(**) elementos observados
O	72	66	72	61	—(***)
Al	11	13	10	12	X
Si	11	13	10	18	X
Fe	04	05	06	02	X
Ca	01	02	01	0,1	X
Ti	01	01	01	1,5	X
P	—	—	01	—	X

(\*) Conversão do % em massa da análise por espectroscopia de chama para % atômico;  
 (\*\*) elementos observados com desvio menor que 5% nos valores das áreas dos picos;  
 (\*\*\*) elemento fora da faixa de observação em função das fontes de irradiação utilizadas.

**Tabela 5** — Elementos observados por EDXRF nos fragmentos cerâmicos

Elementos	Fonte de Pu (13,61 a 17,22 keV)	Fonte de Fe (5,89 keV)	Raios X (40kV)
Al	—	X	—
Ca	X	X (*)	X
Cu	X	—	—
Fe	X (*)	—	X(*)
K	X	X	—
Mn	X	—	—
Mo	—	—	X
Nb	—	—	X
P	—	X	—
Si	—	X	—
Ti	X (*)	X (*)	X (*)
Zn	X	—	—
Zr	—	—	X (*)
Pb	X	—	X

**Tabela 6** — Resultados quantitativos de EDXRF para dois fragmentos de cerâmica

	Código da amostra	C-146	C-146	C-146	C-116	C-116	C-116	
Elemento	Fonte de raios-X	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R4
K	Fe	1,57	1,42	0,90	0,50	0,59	1,18	2,02
Ca	Fe	1,15	0,53	0,46	1,17	0,15	0,14	2,80
Ti	Fe	0,40	0,23	0,59	0,76	0,66	0,91	1,06
Mn	Pu	0,74	2,04	2,76	1,06	1,36	1,29	0,40
Fe	Pu	0,51	1,75	3,46	1,09	1,15	1,05	0,37
Cu	Pu	1,05	0,97	0,92	1,91	2,62	1,37	1,41
Zn	Pu	1,35	0,41	0,17	1,30	1,79	1,37	4,50
Al	Fe	1,93	1,12	0,58	0,83	0,72	0,87	0,78
Si	Fe	2,87	2,38	0,83	0,95	0,79	0,83	1,17

R1 — razão entre o número de raios X emitidos pela superfície externa e a superfície interna do fragmento cerâmico ;  
 R2 — razão entre o número de raios X emitidos pela superfície externa e aqueles emitidos pela pasta cerâmica ;  
 R3 — razão entre o número de raios X emitidos pela superfície interna e aqueles emitidos pela pasta cerâmica ;  
 R4 — razão entre o número de raios X emitidos pelas pastas cerâmicas dos fragmentos C-146 e C-116 .

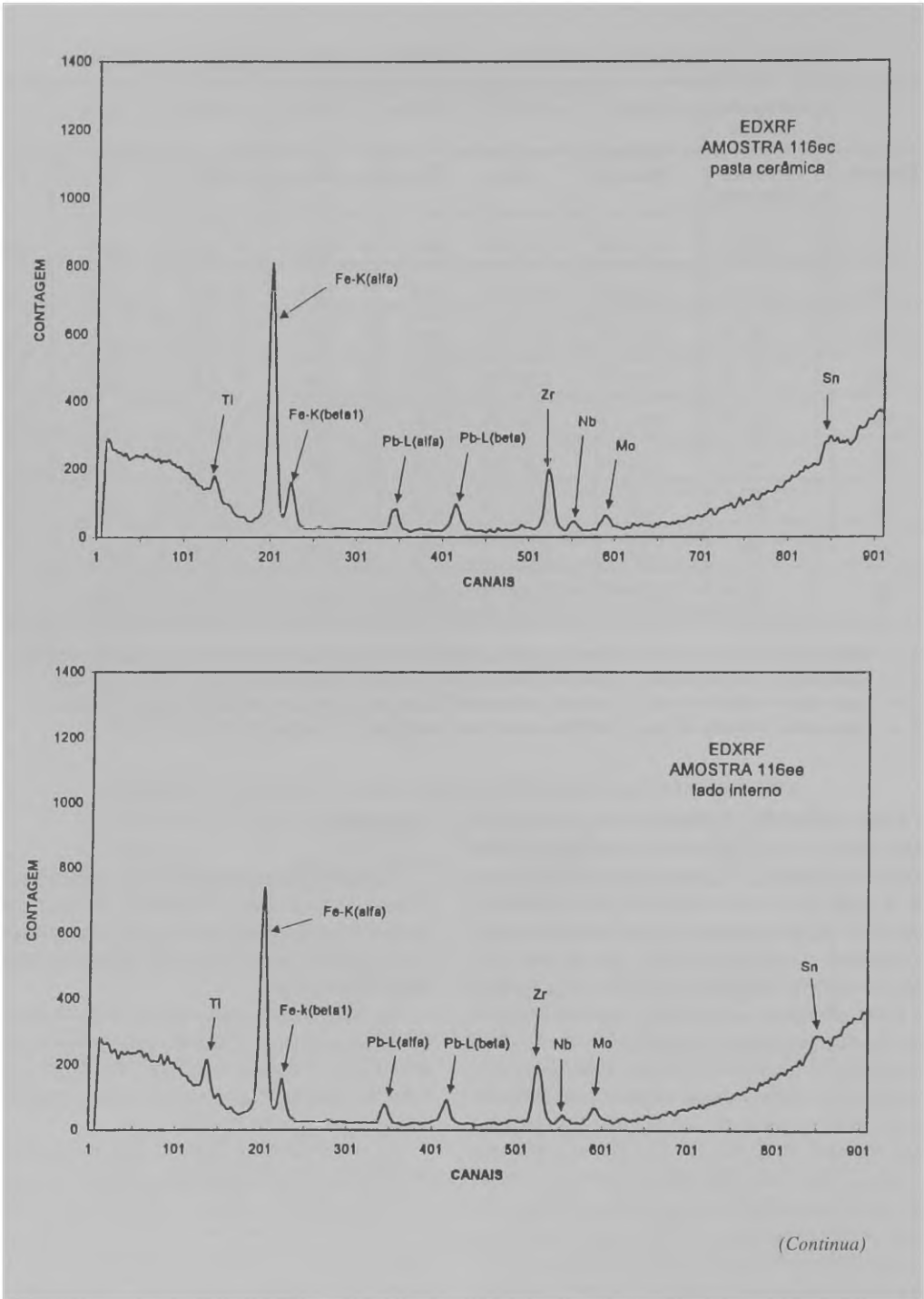
as fontes radioativas, juntamente com: a razão ( $R_1$ ) entre a área do pico medido na superfície do lado externo da cerâmica e a área medida no lado externo; a razão ( $R_2$ ) entre a área do pico medido na superfície do lado externo e a área medida na pasta cerâmica; a razão ( $R_3$ ) entre a área do pico medido na superfície do lado interno e a área medida na pasta cerâmica; a razão ( $R_4$ ) entre as áreas do pico medido na pasta das cerâmicas C-146 e C-116e. Quando  $R_1 > 1$  (dentro dos desvios experimentais), a superfície externa possui maior concentração do respectivo elemento que a superfície interna, como é o caso do K, Ca, Zn, Al e Si para a amostra C-146 e, Ca, Cu e Zn para a amostra C-116e. Quando  $R_2 > 1$  e  $R_3 > 1$  as superfícies externa e interna, respectivamente, são mais ricas no elemento considerado do que a pasta cerâmica, indicando a composição dos vestígios (mesmo que não visíveis a olho nu) da decoração plástica utilizada (pintura, engobo ou banho). Desta forma, observando a Tabela 7, podemos ver os possíveis componentes da composição química do material utilizado nas decorações interna e externa das cerâmicas consideradas.

## Conclusões

Considerando os resultados apresentados, podemos concluir que os métodos nucleares não destrutivos discutidos neste trabalho tem uma boa potencialidade para o estudo de cerâmicas arqueológicas brasileiras.

As análises densitométricas determinam quantitativamente importantes parâmetros da tecnologia cerâmica, tais como homogeneidade, valor da densidade, presença de cacos moídos ou outros tipos de antiplásticos, etc.

As determinações quantitativas de elementos por RBS e EDXRF permitem medir a composição não somente da pasta cerâmica, mas também das superfícies externa e interna, permitindo hipotizar sobre a possível composição dos pigmentos ou materiais usados para a decoração plástica. É citada na literatura a dificuldade de distinguir visualmente entre, por exemplo, a tinta de hematita aguada e uma tinta orgânica ou uma resina aplicada após a queima (Miller Jr., 1978). A análise multielementar apresentada resolve esta questão. A presença de Fe em altas concen-



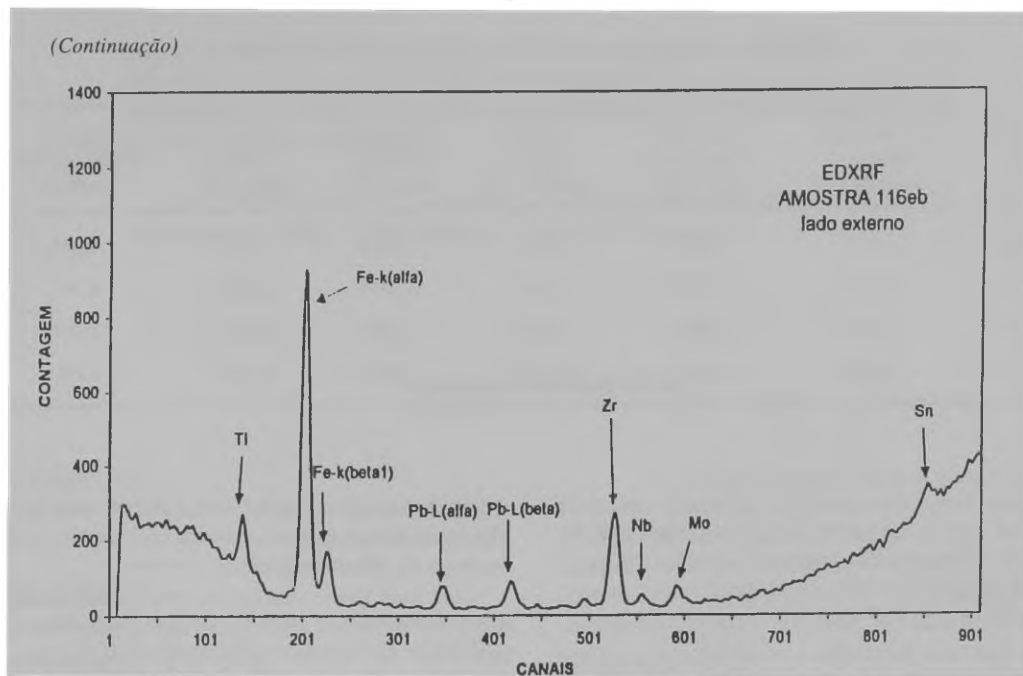


Fig. 4 — Espectro de energia EDXRF da pasta cerâmica, lados interno e externo do fragmento C-116.

Tabela 7 — Percentagem do elemento na superfície externa e interna do fragmento cerâmico que excede aquela na pasta cerâmica

AMOSTRA	Superfície Externa	Superfície Externa	Superfície Interna	Superfície Interna
C-146	Elemento	%	Elemento	%
	K	40	Mn	176
	Mn	100	Fe	246
	Fe	75		
	Si	138		
C-116e	Elemento	%	Elemento	%
	Mn	36	K	18
	Fe	15	Mn	29
	Cu	162	Fe	5
	Zn	79	Zn	37

**Tabela 8** — Composição química de alguns solos do Paraná e do fragmento cerâmico C-67

Elemento	Solo LEa Paraná noroeste - PR	Solo LEa Ponta Grossa sul - PR	Solo Re região noroeste - PR	Solo LRd Londrina norte - PR	Solo TRe Londrina norte - PR	Pasta da Cerâmica C-67 Londrina
Al	1,30%	6,40%	3,30%	9,00%	5,90%	12,6%
Fe	1,00%	12,00%	2,30%	14,00%	14,00%	4,4%
Si	2,10%	9,20%	8,30%	11,20%	10,70%	20,2%
Ti	0,20%	2,08%	0,20%	2,30%	4,10%	4,8%

trações, como na superfície interna da cerâmica C-146 é forte indicador de pigmento mineral. No estado do Paraná a hematita não aparece em grandes massas, mas como componente da Laterita, uma crosta de Fe, Alumina e outros elementos, que, após sua formação e endurecimento, aparece na superfície por processos de erosão. É este composto que era usado para a decoração plástica, fazendo com que a análise da composição dos pigmentos mostre Fe, Al e elementos-traço característicos de cada região, devido ao complexo processo físico-químico da formação e endurecimento das crostas lateríticas.

Por outro lado, a composição da pasta cerâmica e, em especial, seus elementos-traço como o Ti, podem permitir a identificação da região onde a argila foi coletada. Na Tabela 8, onde são apresentadas as composições de quatro solos do Paraná (Appoloni, 1994), dois deles da região de Londrina, e a composição da pasta cerâmica do fragmento C-67, podemos observar que os dois solos da

região de Londrina (LRd e TRe), são os mais próximos em composição à cerâmica C-67, que é proveniente da mesma região.

Com base nestes resultados, estamos iniciando um novo trabalho, analisando agora fragmentos cerâmicos de um sítio arqueológico da tradição Tupiguarani, localizado na Fazenda Santa Dalmaçia, no município de Cambé, norte do Paraná, escavado em 1990, que apresenta tanto material típico daquela tradição como também cerâmica de contato com os colonizadores europeus.

#### Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Lei Municipal de Incentivo à Cultura de Londrina, Paraná, Brasil.

Os autores agradecem ao Museu Histórico “Padre Carlos Weiss”, da Universidade Estadual de Londrina, que forneceu os fragmentos cerâmicos utilizados neste trabalho.

APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; SOUZA, E. de; QUACCHIA, J.C. A.; NASCIMENTO FILHO, V.F. do; GIGANTE, G. E.; CESAREO, R.; CUNHA E SILVA, R. M. da. Study of archaeological pottery from Paraná State employing nuclear non destructive techniques. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 135-149, 1997.

**ABSTRACT:** Indian ceramic fragments from the region of Londrina, at the north of Paraná state, south of Brazil, belonging to the “Padre Carlos Weiss” Museum archaeological collection, were studied by EDXRF, RBS and Gamma Ray Transmission. Besides ceramic pastes’ elements, it was also possible to detect some elements of the plastic decoration remains. Quantitative determination of the pastes composition was obtained and compared with chemical analysis by atomic emission spectroscopy. The fragments were also analyzed by gamma ray transmission in order to inspect their

APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; SOUZA, E. de; QUACCHIA, J.C. A.; NASCIMENTO FILHO, V.F. do; GIGANTE, G. E.; CESAREO, R.; CUNHA E SILVA, R. M. da. Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 135-149, 1997.

internal structure and homogeneity. The densitometric analysis clearly showed very differentiated ceramic pastes, both in homogeneity and density, being possible the characterization of some ceramic paste manufacture techniques, as the inclusion of small ceramic fragments as antiplastic.

UNITERMS: Kaingang ceramics — AES, EDXRF, RBS and Gamma ray transmission analysis — Densitometry — Chemical composition.

### Referências bibliográficas

- TEMPSKI, E.D.  
1986 Caingângues - gente do mato. *Boletim do Instituto Histórico, Geográfico e Etnográfico Paranaense*, XLIV, Curitiba: 383.
- MILLER JR., T.O.  
1978 Tecnologia Cerâmica dos Caingang Paulistas. *Arquivos do Museu Paranaense - Nova Série, Etnologia*, 2, 51p.
- CHMYZ, I. (Ed.)  
1966,1969 Terminologia arqueológica brasileira para cerâmica. *C.E.P.A. - Universidade Federal do Paraná*, I, 34 p.e II, 10 p.
- F. La SALVIA, F.; BROCHADO, J.P.  
1989 *Cerâmica Guarani. Posenato Arte e Cultura, Porto Alegre*: 175.
- LAMING, A.; EMPERAIRE, J.  
1959 A jazida José Vieira - um sítio guarani e pré-cerâmico no interior do Paraná. *C.P.U.P. Seção I*, 1: 1-142, *Arqueologia*, 1, Universidade Federal do Paraná - Depto. de Antropologia.
- APPOLONI, C. R.; RIOS, E.A.  
(1994) Mass attenuation coefficients of brazilian soils in the range 10-1450 keV. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 45(3), 287-291.
- PRADO SOUZA, R.M.G. do; CORREA, R. F.  
1990 Medida de densidade de testemunho de rocha pela técnica de atenuação de raios gama. CDTN, Belo Horizonte, Publicação DEAT-NI 04/90: 1-6.
- QUACCHIA, J.C.A.  
1995 Análise de materiais por feixes iônicos. *Publicação Interna do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos*, Departamento de Física Nuclear, UFUS.
- NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V.F.  
1993 Técnicas Analíticas Nucleares na Pesquisa Agropecuária - Fluorescência de Raios X e Ativação Neutrônica. *Publicação Interna do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, Piracicaba*.
- CESAREO, R. et al.  
1992 Interaction of keV photons with matter and new applications. *Physics Reports*, 213(3): 117-178.
- S. GOPAL, S.; SAJEEVAIAH, B.  
1973 A method to determine the gamma ray attenuation coefficients. *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research*, 107: 221.