

Estudos de cerâmicas arqueológicas brasileiras por metodologias nuclear-atômico-moleculares não destrutivas

Carlos Roberto Appoloni*

Palavras-chave:
Cerâmicas
Métodos
Nucleares
Atômico-moleculares.

Resumo: No Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA-UEL) diferentes combinações de metodologias nucleares, atômicas e moleculares têm sido empregadas para aplicações em Arqueometria. Metodologias como a Fluorescência de Raios X (nas diferentes modalidades EDXRF, PXRF, TXRF), a Espectroscopia Raman e a Transmissão de Raios Gama têm sido empregadas no estudo de diferentes tipos de objetos arqueológicos e, quando necessário, em colaboração com outros laboratórios, em conjunto com técnicas como a Espectroscopia Mössbauer, Microscopia Eletrônica, Radiografia Digital, Difração de Raios X, Retroespalhamento Rutherford (RBS), Emissão de raios X induzida por partículas (PIXE), entre outras. Neste contexto, apresenta-se uma revisão de alguns trabalhos realizados desde o início do envolvimento do LFNA com Arqueometria, fazendo pequeno um recorte dentro da larga gama de objetos do patrimônio cultural analisados, focando os materiais cerâmicos.

Keywords:
Ceramics
Methods
Nuclear
Atomic-molecular

Abstract: Different combinations of nuclear, atomic and molecular methodologies have been used for applications in Archaeometry at the Applied Nuclear Physics Laboratory (LFNA-UEL). Methods such as X-ray Fluorescence (in the different variants EDXRF, PXRF, TXRF), the Raman Spectroscopy and Gamma Rays Transmission have been used in the study of archeological objects of different types and, when appropriate, in collaboration with other laboratories, together with techniques such as Mössbauer Spectroscopy, Electron Microscopy, Digital Radiography, X-Ray Diffraction, Rutherford Backscattering (RBS), Particle Induced X-Ray Emission (PIXE), among others. In this context, it is presented a review of some studies carried out since the beginning of the LFNA involvement with Archaeometry, focusing on ceramics among the wide range of cultural heritage analyzed objects.

Recebido em 10 de março de 2015. Aprovado em 8 de abril de 2015.

Introdução

O Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) tem se envolvido desde 1994 com uma grande variedade de questões a serem respondidas sobre objetos do Patrimônio Cultural, com materiais de diferentes geometrias e matrizes, o que implica em uma grande variedade de dificuldades experimentais para enfrentar e resolver (APPOLONI *et al.*, 2013; APPOLONI, 2013). As cerâmicas arqueológicas têm sido os objetos de estudo mais frequentes desde o início (APPOLONI, *et al.*, 1994; APPOLONI, 1996; APPOLONI, *et al.*, 1997) e até o presente (MILHEIRA, *et al.*, 2009; IKEOKA, *et al.*; 2012; IKEOKA, 2014), mas outros materiais tem sido também estudados, como imagens policromáticas em madeira (BLONSKI; APPOLONI,

2014), pinturas murais (RIZZO *et al.*, 2007), moedas (PARREIRA, *et al.*, 2009), obsidianas (GALVÃO, *et al.*, 2010) e arte rupestre (APPOLONI, 2010), entre muitos outros tipos diferentes de objetos. Será apresentada a revisão de alguns trabalhos realizados desde o início do envolvimento do LFNA com Arqueometria, fazendo um pequeno um recorte focando materiais cerâmicos, dentro da larga gama de objetos do patrimônio cultural analisados.

Densitometria - transmissão de raios gama

A metodologia de densitometria por transmissão de raios gama consiste em se fazer uma “varredura” da amostra, para se inspecionar a estrutura interna e homogeneidade da pasta cerâmica, através da

* Mestre e Doutor em Física Nuclear Experimental pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) desde 1976. Coordenador do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL. Atua na área de métodos analíticos e de imageamento com técnicas nucleares, atômicas e moleculares. Bolsista Produtividade em Pesquisa CNPq 1C. E-mail: “appoloni@uel.br”

atenuação da radiação gama pelos diferentes fragmentos. Várias fontes radioativas podem ser usadas, em função da escolha da energia dos raios gama ser feita levando em conta a espessura das amostras. A fonte tipicamente usada é a de ^{241}Am , que se aplica bem para o intervalo usual de espessura e densidade das cerâmicas arqueológicas.

O princípio físico desta metodologia é a lei da atenuação da radiação, expressa pela seguinte equação:

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

onde:

I - intensidade do feixe que atravessa a amostra;

I_0 - intensidade do feixe proveniente da fonte radioativa;

μ_c - coeficiente de atenuação de massa da amostra cerâmica;

ρ_c - densidade da amostra cerâmica;

x - espessura da amostra cerâmica.

O que é efetivamente medido através da atenuação do feixe é o produto $\mu_c \rho_c$ conforme apresentado na equação (2).

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

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.

O coeficiente de atenuação de raios gama (m_c) é uma característica física importante da pasta cerâmica (APPOLONI; RIOS, 1994), refletindo sua composição, e seu conhecimento é necessário para a determinação da densidade absoluta r_c . A função $m_c r_c$ versus posição na amostra fornece um mapa diretamente proporcional à densidade. Para obter-se r_c versus posição, é necessário conhecer m_c com boa precisão. Para isso seria necessário conhecer com precisão a espessura da amostra na região medida, o que, em geral, é impraticável para cerâmicas arqueológicas, cuja espessura não é homogênea. Neste caso usa-se o Método dos Dois Meios (CUNHA e SILVA, *et al.*, 2000), que permite medir m_c sem o conhecimento da espessura da amostra.

O primeiro trabalho publicado por membros do LFNA reportando resultados de densitometria com raios gama (APPOLONI, *et al.*, 1994), tratou de nove fragmentos de cerâmicas da tradição Caingangue pertencentes à coleção arqueológica do Museu Histórico Padre Carlos Weiss, da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Estes fragmentos são muito semelhantes àqueles também da região de Londrina e Apucarana descritos por LAMING e EMPERAIRE, 1959. Neste trabalho foram usadas duas fontes de raios gama, ^{241}Am (raios gama de 59,5 keV) e ^{153}Gd (raios gama de 44,0 e 99,8 keV), cadeia eletrônica padrão de espectrometria gama, um detector cintilador de NaI(Tl) de 2", sistema para movimentação milimétrica vertical e horizontal das amostras e colimadores de Pb na saída das fontes radioativas e entrada do detector. As gamagrafias em passos de 1 mm ao longo das amostras em três posições diferentes, mostraram considerável diferença de densidade e composição entre os fragmentos. O número atômico médio da composição do fragmento mais denso era 36% maior que o do fragmento menos denso do conjunto de amostras. Por outro lado, o valor da densidade ao longo de cada amostra mostrou que alguns fragmentos eram muito homogêneos, enquanto que outros ou eram muito heterogêneos ou apresentavam a presença de chamotes de densidade bem mais alta que a pasta cerâmica.

Dentre outros trabalhos do LFNA empregando esta metodologia, destacamos o trabalho de SILVA, *et al.* 2004. Este trabalho trata da análise arqueométrica de diferentes conjuntos cerâmicos arqueológicos e etnográficos atribuídos a populações Tupi. O objetivo foi ressaltar a importância das análises arqueométricas para o entendimento dos materiais cerâmicos. Estas análises são um meio privilegiado de acesso a um conjunto de dados fundamentais para a compreensão dos processos tecnológicos de diferentes populações, que permite aos arqueólogos melhor compreenderem as características de performance dos artefatos cerâmicos, possibilitando a construção de tipologias mais refinadas e, por outro lado, ampliando o entendimento sobre as características das tradições arqueológicas. Um dos métodos empregados foi o de

densitometria por transmissão de Raios Gama, cujo objetivo foi identificar a existência ou não de uso de antiplásticos na composição da pasta cerâmica e perceber as possíveis diferenciações no processo de preparação da argila e construção do vasilhame cerâmico.

O arranjo experimental consistiu de: fontes de Am-241, 100mCi e de Gd-153, 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 detector, de 5mm de diâmetro. A colimação, as distâncias fonte-amostra (de 12,5 a 13,5cm dependendo da amostra) e amostra-detector (0,5cm) foram otimizadas de forma a obter-se a melhor condição possível de boa geometria. As amostras foram examinadas com passo de translação horizontal de 1mm, em três diferentes níveis verticais, espaçados de 6,5mm, em região afastada das bordas.

Para a determinação do coeficiente de atenuação de massa de cada pasta cerâmica, o coeficiente de atenuação linear foi medido pelo método dos dois meios (CUNHA e SILVA *et al.*, 2000), e a densidade média de cada amostra pelo método gravimétrico convencional. Três pares de dois meios foram usados para a determinação independente do coeficiente de atenuação: pó de mármore e areia, água e areia, pó de mica e areia. Foi utilizado o valor médio dos valores obtidos. Os desvios estatísticos nas taxas de contagem durante os experimentos ficaram na faixa de 0,2 a 0,8%.

O estudo arqueométrico foi realizado com

fragmentos cerâmicos arqueológicos e etnográficos oriundos de duas regiões geográficas distintas: da região amazônica (centro-sul do Estado do Pará) e da região sul (norte do estado do Paraná). Os fragmentos cerâmicos etnográficos foram produzidos pelos Asurini do Xingu e os fragmentos cerâmicos arqueológicos amazônicos foram coletados na área de ocupação dos Asurini do Xingu e na área dos Kayapó-Xikrin do Cateté, sendo identificados como de origem Tupi. Os fragmentos cerâmicos arqueológicos da região sul foram coletados na Fazenda Santa Dalmácia, no município de Cambe, norte do Paraná, e foram identificados como pertencentes à "Tradição Tupiguarani".

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios do coeficiente de atenuação linear obtidos pelo método dos dois meios e a densidade média obtida pelo método gravimétrico, empregados juntamente com os mapas da medidas de $\mu_c \rho_c$ versus posição para obter os gráficos de ρ_c versus posição. As Figuras 1 e 2 apresentam os perfis de densidade de dois fragmentos Tupi arqueológicos. As cerâmicas amazônicas apresentaram um perfil de densidade razoavelmente homogêneo. A Figura 3 apresenta o perfil de um fragmento Tupi Guarani, mostrando, através do pico de densidade em relação à pasta, a presença de um chamote da ordem de 5mm no nível 1, mostrando que se a cerâmica apresenta mudanças de densidade pela presença de aditivos de maior densidade ou a presença de buracos devido a aditivos orgânicos que se desfizeram (como raízes), o mapa densitométrico tem sensibilidade para detectar.

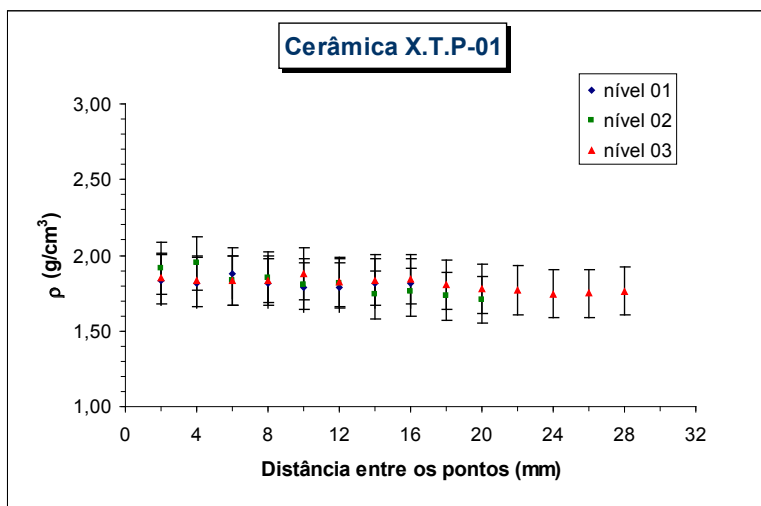
Informações sobre a densidade e homogeneidade

Tabela 1 - Valores médios do coeficiente de atenuação linear obtidos pelo método dos dois meios e as densidades médias obtidas pelo método gravimétrico das amostras analisadas.

Amostra	$\mu_c r_c$ (cm ⁻¹)	ρ_c (g/cm ³)
XTP-1 Xikrin (arqueológica) Amostra 1	0,0405(4)	1,70(3)
XTP-1 Xikrin (arqueológica) Amostra 2	0,0546(3)	1,87(2)
XTP-1 Xikrin (arqueológica) Amostra 3	0,0486(3)	1,68(3)
AXTP-1 Asurini (arqueológica)	0,0478(9)	1,71(3)
AXC-1 Asurini (etnográfica)	0,0514(3)	1,47(2)
ARG-1 Tupiguarani Sta. Dalmácia	0,0402(3)	1,54(1)

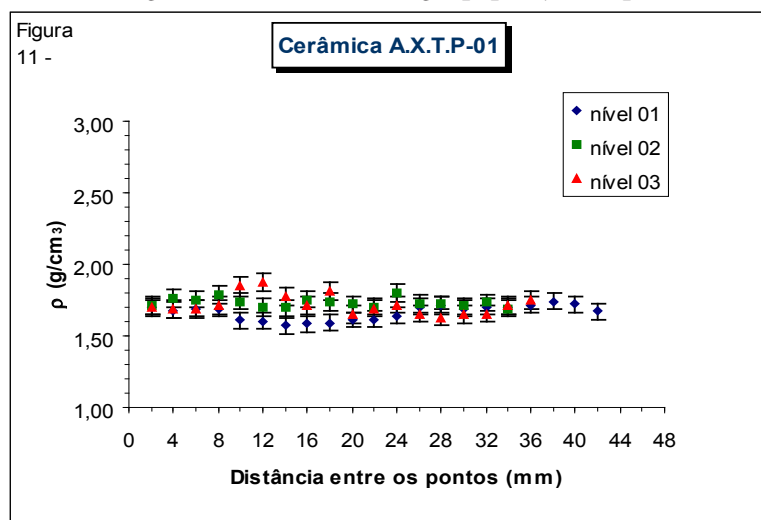
Fonte: Extraída de SILVA, *et al.* 2004.

Figura 1 - Densitometria de fragmento cerâmico de antigas populações Tupi da área da aldeia Xikrin – amostra 1.



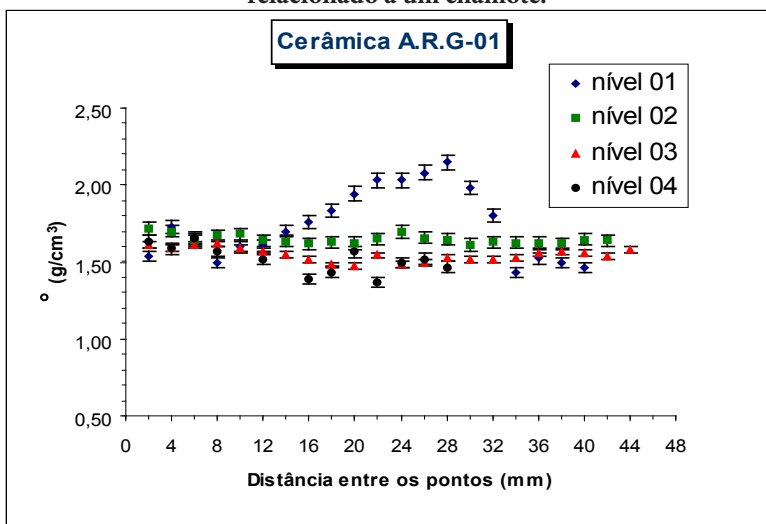
Fonte: Extraída de SILVA, *et al.* 2004.

Figura 2 - Densitometria de fragmento cerâmico de antigas populações Tupi da aldeia Asurini – amostra 1.



Fonte: Extraída de SILVA, *et al.* 2004.

Figura 3 - Densitometria de fragmento cerâmico Tupiguarani da Fazenda Sta. Dalmácia, apresentando um pico relacionado a um chamote.



Fonte: Extraída de SILVA, *et al.* 2004.

da pasta, a presença de temperos ou buracos e a porosidade da pasta cerâmica, podem também ser obtidos pela técnica de radiografia digital (CURADO, *et al.*, 2013; IKEOKA, 2014) ou por microtomografia com raios X (KULKOVA; KULKOV, 2014).

Composição química elementar – fluorescência de raios X

A técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) tem sido amplamente usada no estudo de objetos arqueológicos desde o final dos anos cinquenta do século XX (HALL, *et al.*, 1964) e consiste na excitação dos átomos da amostra por um feixe de raios X, seguida da emissão dos raios X característicos pelos elementos constituintes da amostra e sua detecção (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

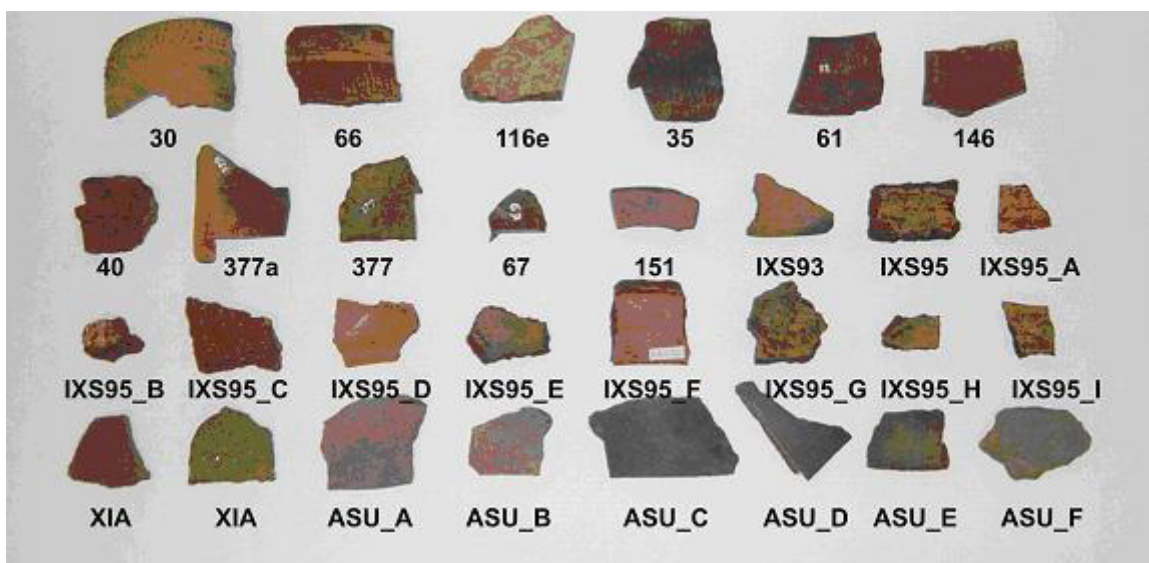
O primeiro trabalho publicado por membros do LFNA na análise de cerâmicas arqueológicas, combinando várias metodologias (APPOLONI, *et al.*, 1997), foi um estudo envolvendo Transmissão de Raios Gama, Retroespalhamento Rutherford (RBS) e EDXRF da coleção de fragmentos cerâmicas da tradição Caingangue, pertencentes à coleção arqueológica do Museu Histórico Padre Carlos Weiss, referidos anteriormente. As determinações quantitativas de elementos por RBS e EDXRF permitiram medir a composição não somente da pasta cerâmica, mas

também das superfícies externas e internas, 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 concentrações nas superfícies interna ou externa em relação à pasta cerâmica é forte indicador do uso 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.

A técnica de EDXRF, nas suas modalidades de bancada, portátil e de reflexão total, tem sido utilizada em vários trabalhos de Arqueometria no LFNA e em colaboração com outros laboratórios.

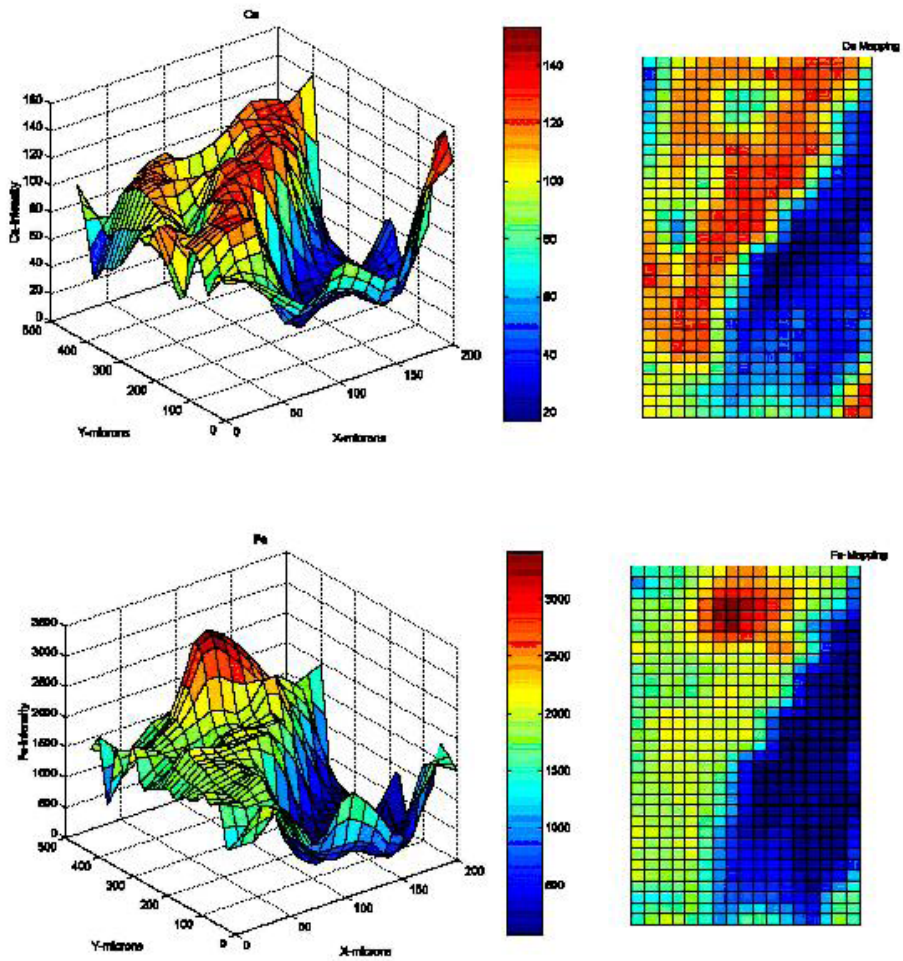
Um estudo diferenciado (CUNHA; SILVA, *et al.*, 2005), combinando a EDXRF convencional, a microfluorescência de raios X (μ -XRF) com fonte de luz Síncrotron e a Microscopia Eletrônica de Varredura

Figura 4 - Fotografia dos fragmentos cerâmicos arqueológicos analisados e seus códigos.



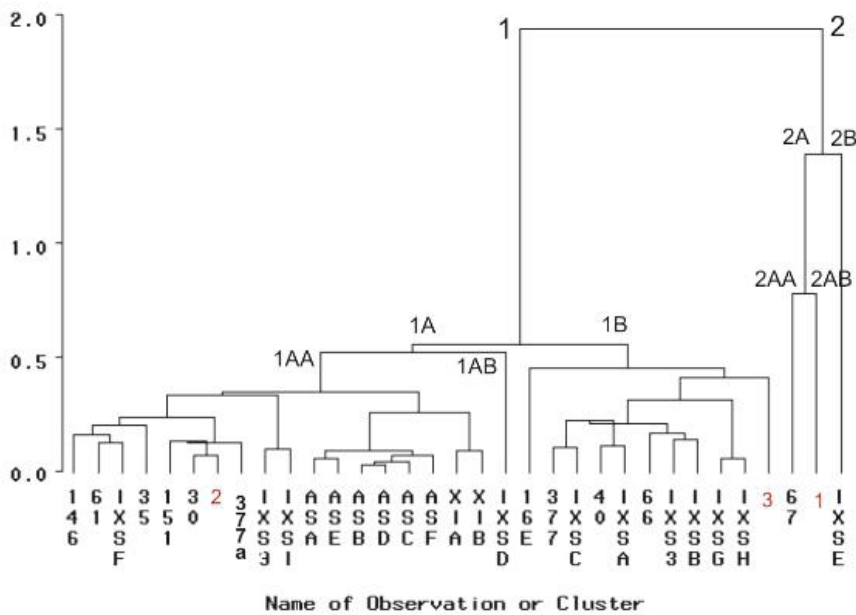
Fonte: Extraída de CUNHA e SILVA, *et al.*, 2005.

Figura 5 - Mapeamento dos elementos químicos Ca e Fe na pasta da amostra 35 (escala em ppm)



Fonte: Extraída de CUNHA e SILVA, *et al.*, 2005.

Figura 6 – Dendrograma com as 30 amostras de cerâmicas e 3 amostras de argilas do norte do Paraná (números em vermelho), analisadas pelo método de agrupamento médio.



Fonte: Extraída de CUNHA e SILVA, *et al.*, 2005.

acoplada com Fluorescência de Raios X Dispersiva (SEM/EDS), forneceu resultados ainda mais aprofundados para trinta amostras cerâmicas do centro-sul do Estado do Pará (Xikrin e Assurini) e do norte do estado do Paraná (Tupi Guarani), parte delas discutidas nos trabalhos relatados anteriormente. Foi realizado o mapeamento 2D por μ -XRF dos elementos K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Rb nas amostras com passo de 20 μm , numa área de 0,20 por 0,36 mm na pasta cerâmica. A Figura 4 apresenta uma foto das amostras. A Figura 5 apresenta a distribuição 2D para os elementos Ca e Fe numa das amostras. Com os valores das concentrações medidas por EDXRF realizou-se a análise de *clusters* (com o programa estatístico SAS), obtendo-se o dendrograma mostrado na Figura 6, no qual são observados dois grupos: 1 (com dois sub grupos 1A e 1B), e 2 (com dois sub grupos 2A e 2B).

Composição molecular – espectroscopia Raman

A base da técnica da espectroscopia Raman é a excitação da amostra por um laser e a detecção do espectro dos deslocamentos Raman observados (diferença entre o número de onda da luz do espalhamento Rayleigh e da luz do espalhamento Raman Stokes). Com este tipo de espectro é possível determinar a composição molecular da amostra. Cada pico corresponde a um modo vibracional excitado de uma molécula presente na amostra, e muitas vezes uma única molécula é capaz de gerar diversos picos. Assim, os picos do espectro caracterizam a composição molecular da amostra (FERRARO, *et al.*, 2003; APPOLONI *et al.*, 2014). Desta forma, esta metodologia pode ser empregada tanto para caracterizar os compostos de um pigmento da decoração plástica de uma cerâmica, como a composição mineralógica da pasta e, através desta, inferir a dureza do material, assim como a atmosfera e temperatura de queima do objeto.

Num trabalho sobre fragmentos cerâmicos de sítios arqueológicos localizados no Maranhão (IKEOKA, 2014), em que foram empregadas seis metodologias de análise (EDXRF, PIXE, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X e Radiografia Digital), os resultados de espectroscopia Raman (ER)

foram relevantes e congruentes com os de outras metodologias (Espectroscopia Mössbauer e Difração de Raios X), para a atmosfera e temperatura de queima. As amostras analisadas por ER são provenientes dos seguintes sítios arqueológicos: Bacanga, em São Luis (6 amostras), Panaquatira, em São José de Ribamar (5 amostras) e Rabo de Porco, em Bacabeira (2 amostras). Utilizou-se um espectrômetro Raman portátil, modelo InspectoR da DeltaNu, com laser em 785 nm com potência máxima de 120 mW, com 8 cm^{-1} de resolução e alcance espectral de 200-2000 cm^{-1} . A potência variou de baixa a média-alta, e o tempo de medida variou de 3 s a 5 s. Para cada ponto de medida escolhido, foram obtidos de 20 a 40 espectros a fim de minimizar erros estatísticos, e a média desses espectros foi utilizada para análise. Primeiramente, só foram levados em consideração para a análise os picos cujas larguras à meia altura eram maior que 16 cm^{-1} . Em seguida, os picos cujas contagens eram menores que 5% da contagem do maior pico observado também foram descartados. Por fim, os picos encontrados foram classificados de acordo com suas intensidades usando a seguinte convenção: Muito intenso (mi): 100 a 70% do maior pico; Intenso (i): 70 a 50% do maior pico; Médio (m): 50 a 15% do maior pico; Fraco (f): 15 a 5% do maior pico. Vamos apresentar apenas alguns dos resultados decorrentes das análises dos espectros medidos. Nos 13 fragmentos analisados por espectroscopia Raman foram detectados hematita, quartzo, wollastonita e albita. As bandas detectadas nas amostras em torno de 263, 574 e 1315 cm^{-1} indicam assim a presença de hematita nos fragmentos. A presença de hematita indica que a atmosfera de queima da peça cerâmica foi oxidante (OLIVARES, *et al.*, 2010). Foram encontradas em todos os fragmentos bandas em 438 (m), 1080 (f) e 1159 (f) cm^{-1} que correspondem às bandas do quartzo. É sabido que o quartzo é um mineral comum em cerâmicas antigas e sua presença indica que a matéria prima utilizada na fabricação das cerâmicas era rica em sílica (OLIVARES, *et al.*, 2010). A presença de wollastonita foi indicada devido às bandas detectadas em todas as amostras em torno de 970 (m) e 1080 (f) cm^{-1} . A wollastonita é um dos polimorfos do CaSiO_3 , e é uma fase formada na interface entre minerais carbônicos e quartzo a temperaturas acima de 950 $^{\circ}\text{C}$ (OLIVARES, *et al.*, 2010). Isso indica

que a temperatura de queima, em algum momento, ultrapassou ou chegou perto dessa temperatura para que houvesse a formação da wollastonita. Outro mineral detectado em todos os fragmentos foi a albita. As bandas do espectro Raman medidas em 492, 574 e 1080 cm^{-1} correspondem às três bandas características da albita. A albita é um mineral que pertence ao grupo de feldspatos plagioclásios e sua presença indica que a temperatura de queima foi abaixo de 950 °C (RASKOVSKA, *et al.*, 2010). A detecção simultânea de albita e da wollastonita nos permite determinar, dentro de certo intervalo, a temperatura limite de queima dos fragmentos cerâmicos analisados. Podemos afirmar que a temperatura máxima de queima não ultrapassou 1.000 °C, caso contrário a albita não seria detectada, ou estaria presente em muito menor intensidade, e deve ter sido maior que 900 °C para permitir que a wollastonita tenha sido formada e detectada. Portanto, a temperatura de queima deve ter ocorrido no intervalo de 900-1000 °C e a atmosfera predominante foi oxidante.

Comentários finais

Diferentes combinações de metodologias nuclear-atômico-moleculares têm sido empregadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) e em colaboração com outras instituições, para aplicações em muitas áreas, em especial, dentre elas a Arqueometria desde o início dos anos 90. Metodologias como a Espectrometria, Transmissão e Espalhamento de Raios Gama, Espectroscopia Mössbauer, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Microtomografia com Raios X, Fluorescência de raios X (EDXRF, PXRF, TXRF), Espectroscopia Raman, Radiografia Digital e Difração de Raios X, dentre outras, têm sido empregadas. Cada uma delas pode ser utilizada isoladamente ou combinadas, a fim de aumentar e aprofundar a qualidade da análise. Neste trabalho revisamos alguns trabalhos com cerâmicas arqueológicas empregando a Transmissão de Raios, a Fluorescência de Raios X e a Espectroscopia Raman, apresentando os resultados de interesse para a análise arqueométrica destes objetos.

Referências

- APPOLONI, C. R.; RIOS, E. A. Mass attenuation coefficients of brazilian soils in the range 10-1450 keV. **Applied Radiation and Isotopes**, 45(3): 287-291, 1994.
- APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S.; DE SOUZA, E. A gamma ray study of indian ceramics from southern Brazil. **Conference Records of the 4th International Conference on Non-Destructive Testing of Works of Art**, Berlin, v. 01, p. 400-407, 1994.
- APPOLONI, C. R. Non-destructive analysis of brazilian archaeological pottery from the region of Londrina city. **Conference Records of the 5th International Conference on Non-Destructive Testing and Environmental Evaluation for Study of Works of Art**, v. 01, p. 75-88, 1996.
- APPOLONI, C. R. *et al.* Estudo de cerâmicas arqueológicas do Paraná por técnicas nucleares não-destrutivas. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo**, São Paulo, v. 2, p. 135-149, 1997.
- _____. In situ pigments study of rock art at Jaguariaíva 1 archaeological site (Paraná, Brazil) by portable energy dispersive X-ray fluorescence. **FUMDHAMENTOS**, v. 09, p. 555-562, 2010
- APPOLONI, C. R. Recent developments in atomic/nuclear methodologies used for the study of cultural heritage objects. XXXV Brazilian Workshop on Nuclear Physics. **AIP Conference Proceedings**, v. 1529, p. 30-39, 2013.
- APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S.; LOPES, F. Nineteen years of activities on Art, Archaeometry and Cultural Heritage Conservation at the Applied Nuclear Physics Laboratory (LFNA) UEL Brazil. **4.o Simposio Latinoamericano de Métodos de Física y Química en Arqueología, Arte y Conservación de Patrimonio Cultural - LASMAC 2013**, Bogotá. DVD Memorias Simposio LASMAC2013. Bogotá: Asociación Química Colombiana. Volume. único p. 1-5, 2013.
- APPOLONI, C. R. *et al.* Rock art paintings of Chapadinha shelters, Paraná state, Brazil – an in situ Raman study. **Proceedings of the X International Symposium on RockArt - V Meeting The Brazilian Association of RockArt (ABAR)**, Teresina, p. 18, 2014.
- BLONSKI, M. S.; APPOLONI, C. R. Pigments analysis and gold layer thickness evaluation of polychromy on wood objects by PXRF. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 89, p. 47-52, 2014.
- CUNHA e SILVA, R. M. da, *et al.* Two media method for gamma ray attenuation coefficient measurement of archaeological ceramic samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 53, p. 1011-1016, 2000
- _____. Fluorescência de Raios X aplicada a amostras arqueológicas. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, São Paulo, v. 15/16, p. 371-382, 2005.

- CURADO, J. F.; ADDED, N.; RIZZUTTO, M. A. Evaluating the presence of porosity in Brazilian archaeological pottery associating X-radiography and PIXE. XXXV Brazilian Workshop on Nuclear Physics. **AIP Conference Proceedings**, v. 1529, p. 45-48, 2013.
- FERRARO, J.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed., Elsevier, 434 p., 2003.
- GALVÃO, T. D.; LOPES, F.; APPOLONI, C. R. Exame da sensibilidade analítica em sistemas PXRF para análises de obsidianas. In: BERTOLINO, S., CATTÁNEO, R. e IZETA, A. D. (org.) **La arqueometría en Argentina y Latinoamérica**, 1^a ed. Córdoba- Argentina, Universidad Nacional de Córdoba - Editorial de la Facultad de Filosofía y Humanidades, p. 183-188, 2010.
- HALL, E. T.; BANKS, M. S.; STERN, J. M. Uses of X-ray Fluorescence Analysis in Archaeology. **Archaeometry**, v. 7, 84-89, 1964.
- IKEOKA, R. A. *et al.* PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. **X-Ray Spectrometry**, v. 41, p. 12-15, 2012.
- IKEOKA, R. A. **Análise de cerâmicas de quatro sítios arqueológicos (MA e SP) por seis métodos analíticos atômicos, moleculares e nuclear**. 2014. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.
- KULKOVA, M. A.; KULKOV, A. M. Investigations of Early Neolithic ceramics from Eastern Europe by X-Ray microtomography and petrography. **2014 Annual Bruker microCT User Meeting**, Ostend, Belgian, Eletronic Proceedings at <http://www.skyscan.be/company/usersmeeting2014a.htm>, 7 p., 2014.
- LAMING, A.; EMPERAIRE, J. A jazida José Vieira – um sítio guarani e pré-cerâmico no interior do Paraná. **Depto. de Antropologia**. C.P.U.P., Secção 1, nº 1, p. 1-142; **Arqueologia** nº1, Curitiba, 1959.
- 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, v.19, p. 355-364, 2009.
- MILLER JR., T. O. Tecnologia cerâmica dos Caingang Paulistas. **Arquivos do Museu Paranense – Nova Série, Etnologia**, 2, 51p., 1978
- OLIVARES, M. *et al.* Characterization of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 1543-1549, 2010.
- PARREIRA, P. S. *et al.* Precious metals determination in ancient coins by Portable ED-XRF Spectroscopy with a 238Pu source. **ArcheoScience, revue d'archéométrie**, v. 33, p. 313-318, 2009.
- RASKOVSKA, A. *et al.* Characterization of pottery from Republic of Macedonia II. Raman and infrared analyses of glazed pottery finds from Skopsko Kale. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 431-439, 2010.
- RIZZO, M. de M.; APPOLONI, C. R. e PARREIRA, P. S. Remoção de sais insolúveis sobre pinturas murais à base de água com acompanhamento in situ por equipamento portátil de EDXRF. **Anais do 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural**. TecArt, São Paulo, CR-ROM, p. 239-247, 2007.
- SILVA, F.A. *et al.* A Arqueometria e a Análise de Artefatos Cerâmicos: um estudo de fragmentos cerâmicos etnográficos e arqueológicos por fluorescência de Raios X (EDXRF) e transmissão Gama. **Revista de Arqueologia** (Belém), v. 17, p. 41-61, 2004.
- VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**, Marcel Dekker Inc., New York, p. 199-236, 2002.