

ARQUEOMETRIA EM CERÂMICAS INDÍGENAS DE TRADIÇÃO UNA

GIOVANA MARIA MANGUEIRA DE ALMEIDA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MARÇO DE 2014

ARQUEOMETRIA EM CERÂMICAS INDÍGENAS DE TRADIÇÃO UNA

GIOVANA MARIA MANGUEIRA DE ALMEIDA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO WEIDER DE ASSIS FRANCO

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MARÇO DE 2014

ARQUEOMETRIA EM CERÂMICAS INDÍGENAS DE TRADIÇÃO UNA

GIOVANA MARIA MANGUEIRA DE ALMEIDA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

Aprovada em 14 de março de 2014

Comissão examinadora:

Prof. Claudio José Magon (Dr. Física) - USP

Prof^a. Simonne Teixeira (Dra. Filosofia e Letras - História) - UENF

Prof. Juraci Aparecido Sampaio (Dr. Física) - UENF

**Prof. Roberto Weider de Assis Franco (Dr. Ciências - Física Aplicada) - UENF
(Orientador)**

*“Vigiai, estai firmes na fé; portai-vos varonilmente, e fortalecei-vos.
Todas as vossas coisas sejam feitas com amor.”*

1 Coríntios 16:13-14

*Aos meus queridos avós Hamilton Manguiera (Em memória)
e Maria Carolina Ramos Manguiera.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à DEUS que me concedeu a oportunidade de fazer esse trabalho, e bom ânimo para tal.

À cidade de Campos dos Goytacazes, que me acolheu e me permitiu avançar em meus estudos; e às civilizações antigas, que produziram essas cerâmicas. Espero com esse trabalho poder retribuir, ainda que em parte, a oportunidade que tive que realizar essa pesquisa. Espero ter podido contribuir para que esses indivíduos possam ter o seu devido reconhecimento, como pessoas habilitosas e comprometidas com a qualidade de seu trabalho.

À todos os amigos e parentes que sempre me incentivaram e apoiaram para que eu realizasse esse trabalho. Em especial:

À minha mãe Maria das Graças Mangueira que sempre me apoiou em minhas escolhas;

Ao meu tio Lenine Mangueira que sempre me incentivou nos estudos e me inspira como pessoa;

Aos meus irmãos Jorge e Georgia pela amizade e companheirismo, e;

Ao marido Thiago Muniz Barbosa pela cumplicidade, compreensão e amizade em todos os momentos.

A todos que contribuíram na execução desse trabalho, direta ou indiretamente, não apenas nos aspectos técnicos, mas também pelos ensinamentos que tive durante a convivência. Em especial:

Ao professor Dr. Roberto Weider de Assis Franco pela orientação e amizade, e constante incentivo para que eu fizesse sempre o meu melhor.

A professora Dra. Simonne Teixeira (LEEA – UENF), pelos esclarecimentos históricos e culturais.

À técnica de nível superior Dra. Rosane Toledo Manhães (LCFIS – UENF), pela ajuda com as interpretações dos dados de DRX.

À professora Dra. Ana Paula Madeira Di Benedetto (LCA – UENF) por disponibilizar instrumentos e materiais para preparação das amostras.

Ao professor Dr. Juraci Aparecido Sampaio (LCFIS – UENF) por disponibilizar materiais para preparação das amostras.

A professora Dra. Leda Mathias (LCQUI – UENF) por disponibilizar o laboratório de Produtos Naturais para preparação das amostras com tratamento químico.

Ao professor Carlos Roberto Ribeiro Matos (LCQUI- UENF) pela ajuda com os testes de tratamento térmico em ambiente redutor.

Ao tecnologista sênior Dr. Luiz Carlos Bertolino (CETEM) por disponibilizar amostra de caulim.

Ao professor Dr. Jonas Alexandre por disponibilizar instrumentos para identificação da coloração das amostras.

A todos os técnicos, que colaboraram para a execução desse trabalho, em especial a Luiz Antônio Miranda Meirelles, pelas inúmeras colaborações.

A todas as instituições e fundações através de seus responsáveis pela colaboração com a execução desse trabalho:

Ao Museu Histórico de Campos dos Goytacazes, por ceder amostras para estudo e disponibilizar o acervo bibliográfico e fotográfico. Em especial ao antigo diretor Carlos Freitas e à atual diretora Graziela Escocard.

Ao Museu Histórico de Jataí Francisco Honório dos Santos pelas amostras de cerâmicas arqueológicas cedidas para este estudo.

Ao laboratório de Ciências Físicas (LCFIS – UENF) disponibilização de equipamentos para a realização do trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV – UENF) pelas medidas de difração de raios X, em especial a Elaine Cristina Pereira.

Ao Laboratório de Engenharia Civil (LECIV – UENF) pelas medidas de fluorescência de raios X por energia dispersiva.

A Faperj e a UENF pela bolsa de doutorado concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 SÍTIO ARQUEOLÓGICO DO CAJU EM CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ.....	7
2.2 SÍTIO ARQUEOLÓGICO GRUTA DO DIOGO EM JATAÍ-GO.....	11
2.3 COLORAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS	13
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	17
2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	22
2.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	24
2.6.1 INSTRUMENTAÇÃO – ESPECTRÔMETRO DE ONDA CONTÍNUA	33
2.6.2 ESPECTRO DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO – CASO ESPECÍFICO DO FERRO	36
3 METODOLOGIA.....	38
3.1 SEPARAÇÃO DAS PARTES DAS CERÂMICAS	38
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	38
3.3 TRATAMENTO QUÍMICO.....	39
3.4 ANÁLISE DA COR	40
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	40
3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	41
3.7 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	41
4 ANÁLISE DOS MÉTODOS TERMOMÉTRICOS USANDO CERÂMICAS ATUAIS.....	43
4.1 ANÁLISE DA COLORAÇÃO.....	45
4.2 ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA	49
4.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	54
4.3.1 MATÉRIAS-PRIMAS DAS CERÂMICAS ATUAIS.....	54
4.3.2 CERÂMICAS ATUAIS.....	60
4.3.3 CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS (URNAS FUNERÁRIAS)	63
4.3.4 ARGILA AQUECIDA EM TRÊS AMBIENTES.....	64
4.3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DOS ESPECTROS DE ARGILA E CERÂMICA	65
4.3.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DOS ESPECTROS DE CERÂMICAS REAQUECIDAS	70
4.4 CONCLUSÕES	73
5 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS UNA DE CAMPOS DOS GOYTACAZES.....	75
5.1 COLORAÇÃO	76

5.2	ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA	78
5.3	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	81
5.4	CONCLUSÕES	86
6	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS UNA DE GOIÁS.....	88
6.1	COLORAÇÃO	89
6.2	ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA	90
6.3	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	96
6.4	CONCLUSÃO.....	100
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
9	DIVULGAÇÃO DO TRABALHO.....	104
	REFERÊNCIAS	106

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Método de fabricação de cerâmica por acordelado, registrado em tribos indígenas atuais. A) Preparação da argila acrescentando o antiplástico. B) Confeção de rolos de argila. C) Empilhamento dos rolos para dar forma à peça. D) Prensagem dos rolos. E) Alisamento final. Fonte: Willey (1987). 3
- Figura 2:** Origens dos sinais de RPE. Fonte: Adaptado de Bartoll e Tani (1998). 5
- Figura 3:** Localização do Estado do Rio de Janeiro, da cidade de Campos dos Goytacazes e do sítio arqueológico do Caju, próximo ao cemitério do Caju, em destaque. 7
- Figura 4:** À esquerda, foto de parte de uma urna exposta no museu, à direita, limpeza de uma urna funerária no sítio do Caju. Fonte: Acervo pessoal e acervo Museu Histórico de Campos dos Goytacazes. 9
- Figura 5:** Enterramento cobrindo o corpo do defunto e a esquerda, um vaso cerâmico que teria sido usado para cobrir a cabeça do morto em outro caso, com cerca de 30 cm de altura. Fonte: Acervos fotográficos do Museu Histórico de Campos e Oficina de Estudos do Patrimônio Cultural / LEEA / UENF. 10
- Figura 6:** Localização de alguns sítios arqueológicos de Goiás, indicados por números, incluindo o sítio GO-JA-01, circulado de vermelho, de onde são provenientes as cerâmicas estudadas. Fonte: Schmitz (2004). 11
- Figura 7:** Vista frontal do sítio arqueológico GO-JA-01. 12
- Figura 8:** Vista lateral do sítio arqueológico GO-JA-01. 13
- Figura 9:** Modelo do sólido de cor simplificado em uma forma cilíndrica, do qual o catálogo de cores de Munsell é baseado. Fonte: Adaptado de Rice (2005). 15
- Figura 10:** Catálogo de cores de Munsell, ficha 10R. 16
- Figura 11:** Excitação primária ou direta de um átomo de um alvo de cobre e o posterior preenchimento da camada K por elétron da camada L, após a emissão de parte de sua energia na forma de raios X, originando a linha espectral K_{α} . Fonte: Adaptado de Bertin (1970). 18

Figura 12: Representação de um tubo de raios X comercial. Fonte: Skoog et al (2002).	19
Figura 13: Esquema simplificado de um difratômetro de raios X.....	19
Figura 14: A) Representação de uma estrutura cristalina e da cela unitária formada pelos eixos cristalográficos x , y , e z . B) Planos cristalinos formados pelas interseções dos eixos cristalográficos. Fonte: Adaptado de www.cimm.com.br	20
Figura 15: Planos cristalinos e os feixes de raios X incidentes e difratados, em fase.	21
Figura 16: Excitação de um átomo de cobre e posterior emissão de energia como raios X fluorescentes. Fonte: Adaptado de Bertin (1970).	22
Figura 17: Esquema simplificado de um espectrômetro de EDXRF. Fonte: Adaptado de Jenkins (1970).	24
Figura 18: Representação do momento angular de spin eletrônico (linhas cheias) e suas projeções no eixo z (linhas tracejadas) que representam os estados de spin eletrônico α e β (CORVAJA, 2009).	26
Figura 19: Efeito Zeeman no spin eletrônico. Na ausência de campo externo ($B=0$) os níveis α e β possuem a mesma energia. Na presença do campo magnético externo, o estado α torna-se o de maior energia e o estado β de menor. Fonte: Adaptado de Corvaja (2009).	28
Figura 20: Esquema representativo do experimento de RPE, no qual o sistema de spins é colocado em um campo magnético e irradiado com radiação de micro-onda. A) O campo magnético é constante e igual a B_0 e a requênciada radiação é linearmente variada. B) A requênciada micro-onda é fixa em ν_0 enquanto o campo magnético é variado. Em ambos os casos quando a diferença de energia entre os estado é igual ao quantum de radiação (representado pelas linhas cheias) observa-se a absorção de micro-onda. Fonte: Covaja (2009).	30
Figura 21: Esquema simplificado do espectrômetro de RPE. Fonte: Adaptado de Jeschke (2009).	33
Figura 22: Efeito causado pela pequena amplitude modulação de campo de 100 kHz na saída do detector de corrente. O campo magnético B_m é modulado entre os limites B_a e B_b . A corrente correspondente detectada varia entre os limites de i_a e i_b . O diagrama superior	

<i>mostra o sinal registrado e corrigido em função de B_0. Fonte: Adaptado de Weil e Bolton (2007).</i>	35
Figura 23: <i>Diagrama de níveis de energia para um íon d^5 (Fe^{3+}) em um campo cristalino a) Octaédrico com B paralelo a z. B) Tetragonal com $D > E = 0$ B paralelo ao eixo tetragonal. Abaixo os espectros de RPE para cada caso. Fonte: WEIL e BOLTON (2007).</i> .	37
Figura 24: <i>Identificação das partes de um fragmento cerâmico</i>	38
Figura 25: <i>Primeira integração (em amarelo) de um espectro de RPE realizada usando a linha azul como linha de base (em azul) no programa de computador XEPR (2010) do espectrômetro ELEXYS e500</i>	42
Figura 26: <i>Segunda integral realiza no espectro de RPE realizada no programa de computador XEPR (2010) do espectrômetro ELEXYS e500.</i>	42
Figura 27: <i>Representação da forma de uma urna funerária inteira, cuja medida foi estimada pela forma padrão observada nas urnas funerárias desse sítio. A base da cerâmica arqueológica M, com destaque das regiões interna, mediana e externa da parede.</i>	43
Figura 28: <i>Jazida de extração comercial de argila em Campos dos Goytacazes. A) Ao fundo da jazida é possível observar a cidade de Campos dos Goytacazes. B) Altura dos depósitos de argila em relação a uma pessoa de estatura mediana.</i>	44
Figura 29: <i>Cerâmicas atuais queimadas em tempos diferentes. À esquerda, durante 24 h, não induz a formação de coração negro. À direita em 0,5 h observa-se o surgimento do coração negro idêntico à cerâmica arqueológica.</i>	46
Figura 30: <i>Cerâmicas atuais aquecidas em duas etapas para simular queima sucedida (à esquerda) e precedida (à direita) de exposição à brasa.</i>	46
Figura 31: <i>À esquerda, cerâmicas atuais aquecidas em diferentes temperaturas, durante 0,5 h. À direita o perfil da cerâmica arqueológica mostrando que a cerâmica feita em $600^\circ C/0,5$ h é mais semelhante à cerâmica arqueológica.</i>	47
Figura 32: <i>Difratograma de raios X da amostra de argila usada para produzir as cerâmicas atuais.</i>	50

Figura 33: Estruturas cristalinas a) gibsitita, b) sílica c) Processo de montagem da estrutura ideal da caulinita. Fonte: Adaptado de Gardolinski (2003).	52
Figura 34: Estrutura da illita, com íons de potássio adsorvidos nas camadas. Fonte: Adaptado de Konan, et al. (2007)	53
Figura 35: Espectro de EPR das amostras de areia do mar coletada em Atafona e dos rios Paraíba do Sul e Muriaé.	55
Figura 36: Espectros de RPE da argila aquecida a 600°C/0,5h e da areia tratada quimicamente e aquecida a 600°C/0,5h, seguido dos espectros das partes clara (externa) e escura (interna) da cerâmica atual feita em 600°C/0,5h.	56
Figura 37: Espectros de RPE de Fe ³⁺ de amostras de argila de Campos sem tratamento e de uma amostra padrão de caulim.	57
Figura 38: Espectros de caulim não aquecido e tratados termicamente em 550°C e 600°C. Os centros paramagnéticos C1 e C2 são mostrados no primeiro espectro e, como observado por Hall (1980), o centro paramagnético C2 é eliminado com os tratamentos térmicos.	59
Figura 39: Comparação do espectro do caulim aquecido em 600°C/0,5h com as partes da cerâmica atual feita nas mesmas condições.	60
Figura 40: Espectros de RPE das cerâmicas atuais feitas em duas etapas.	61
Figura 41: Espectros de RPE das cerâmicas atuais partes clara (externa) e escura (interna) com suas respectivas temperaturas de queima, que foram feitas em uma única etapa em ambiente oxidante durante 0,5 h.	61
Figura 42: Espectros de RPE das partes das cerâmicas arqueológicas M e G.	63
Figura 43: Espectros das amostras de argila submetidas tratamentos térmicos oxidante, semi-oxidante e redutor.	64
Figura 44: Área dos espectros de RPE de Fe ³⁺ da argila (A) e das cerâmicas atuais e arqueológicas (amostras M e G) (B). O eixo de temperatura representa as temperaturas dos tratamentos térmicos, para a argila, e as temperaturas de fabricação, para as cerâmicas atuais. NT significa amostra Não Tratada termicamente.	65

Figura 45: Largura da linha em $g=2$ pico-a-pico das amostras de (A) argila em três ambientes, (B) cerâmicas atuais e arqueológicas.	67
Figura 46: Simetria da linha em $g = 2$ dos espectros das amostras de (A) argila aquecida e (B) cerâmicas atuais e arqueológicas.....	68
Figura 47: Comparação das intensidades dos sinais de Fe^{3+} em $g = 4$ com argila aquecida na mesma temperatura de produção das cerâmicas	69
Figura 48: Cerâmica atual reaquecida na temperatura em que foi feita ($600^{\circ}C$), variando o tempo de reaquecimento de 0,5 h até 72 h.	70
Figura 49: Área dos sinais de Fe^{3+} de uma única amostra de cada parte da cerâmica atual aquecida sucessivas vezes em várias temperaturas durante 0,5 h.	71
Figura 50: Área dos espectros de RPE de Fe^{3+} da parte clara (A) e parte escura (B) das cerâmicas atuais, e das partes externa, interna (C) e mediana (D) das cerâmicas arqueológicas M e G reaquecidas em diversas temperaturas durante 0,5 horas. NT significa amostras não tratadas termicamente.	73
Figura 51: Fragmentos cerâmicos analisados, e as respectivas letras de identificação. Em destaque, no círculo vermelho na cerâmica A, grão de quartzo usado como antiplástico.	75
Figura 52: Fragmentos cerâmicos pertencentes à peça denominada de L, semi-reconstituída no museu.	75
Figura 53: Representação da forma de uma urna funerária inteira, cuja medida foi estimada pela forma padrão observada nas urnas funerárias desse sítio. A base da cerâmica arqueológica M, com destaque das regiões interna, mediana e externa da parede.	76
Figura 54: Mapa geológico do município de Campos dos Goytacazes, destacando a região de coleta da argila e localização do sítio arqueológico que possuem mesma formação geológica. Fonte: CPRM (2013a).	79
Figura 55: Áreas dos espectros de RPE das amostras de argila e das cerâmicas arqueológicas A, B, C, D, E e F.	82
Figura 56: Áreas dos espectros de RPE das amostras de argila e das cerâmicas arqueológicas de G, H, I, J, K e L.	83

Figura 57: Áreas dos espectros de RPE das amostras de argila e das cerâmicas M e N.	84
Figura 58: Interpolação do gráfico da figura 46, com 50 pontos usando três pontos do gráfico experimental (6h, 24h e 72h), para estimar o número de horas que a parte escura da cerâmica atual precisaria ser reaquecida em 650°C para apresentar área igual a parte escura das cerâmicas arqueológicas B, D, K e N.	86
Figura 59: Cerâmicas arqueológicas de Jataí, de tradição Una de fase Jataí.	88
Figura 60: Localização de alguns sítios arqueológicos de Goiás, indicados por números, incluindo o sítio GO-JA-01, circulado de vermelho, de onde são provenientes as cerâmicas estudadas. Fonte: Schmitz (2004). Os locais de coleta das argilas são indicados pelos pontos vermelhos.	89
Figura 61: Mapa geológico da região da região próxima ao sítio arqueológico, onde a área circulada representa a localização aproximada da área de coleta das amostras de argila. Na circunferência vermelha são observadas quatro formações geológicas (CPRM, 2013b)	92
Figura 62: Difratoograma de raios X da argila Olaria.	93
Figura 63: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ2.	94
Figura 64: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ3.	95
Figura 65: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ4.	95
Figura 66: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ7.	96
Figura 67: Espectros de RPE das cerâmicas arqueológicas CJ2, CJ3, CJ4 e CJ7.	97
Figura 68: Espectros de RPE da amostra de argila Olaria não aquecida e aquecida em diversas temperaturas durante 0,5 h em ambientes oxidante, semi-oxidante e redutor.	98
Figura 69: Área dos espectros da argila Olaria aquecida em três ambientes: oxidante, semi-oxidante e redutor comparadas com as cerâmicas arqueológicas.	99
Figura A-1: Difratoograma de raios X do fragmento cerâmico A.	112
Figura A- 2: Difratoograma de raios X do fragmento cerâmico B.	113

<i>Figura A- 3: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica C.</i>	113
<i>Figura A- 4: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica D</i>	114
<i>Figura A- 5: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica E.</i>	114
<i>Figura A- 6: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica F.</i>	115
<i>Figura A- 7: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica G</i>	115
<i>Figura A- 8: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica H</i>	116
<i>Figura A- 9: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica I.</i>	116
<i>Figura A- 10: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica J</i>	117
<i>Figura A- 11: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica K.</i>	117
<i>Figura A- 12: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica L – BASE</i>	118
<i>Figura A- 13: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica L-MEIO</i>	118
<i>Figura A- 14: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica M.</i>	119
<i>Figura A- 15: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica N.</i>	119

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Cores das cerâmicas atuais, das cerâmicas arqueológicas e da argila aquecida.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 2: Análise química feita através de EDX e apresentada em porcentagem de massa.</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 3: Minerais identificados na argila de Campos dos Goytacazes.</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 4: Cores e espessuras (h) das porções de cor das cerâmicas arqueológicas de Campos dos Goytacazes.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5: Análise química obtida por EDX das cerâmicas arqueológicas e da argila, apresentadas em porcentagem de massa.</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 6: Estruturas cristalinas identificadas nas amostras de cerâmica arqueológica de Campos dos Goytacazes.</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 7: Cor e espessura dos fragmentos de cerâmica arqueológica de Jataí - GO</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 8: Análise mineralógica obtida por EDX das argilas e das cerâmicas arqueológicas de Jataí, apresentadas em porcentagem de massa.</i>	<i>91</i>

RESUMO

O conhecimento das técnicas dominadas pelos ancestrais na produção de suas cerâmicas pode ajudar a entender seus hábitos e habilidades, aumentando a compreensão sobre a sua cultura. Neste trabalho foi determinada uma metodologia de estudo de cerâmicas arqueológicas e foram identificadas as condições de queima de fragmentos cerâmicos pertencentes à mesma tradição, porém, provenientes de sítios arqueológicos distintos. Para o desenvolvimento da metodologia, cerâmicas atuais foram preparadas em laboratório usando argilas com composição química semelhante às cerâmicas arqueológicas. As amostras de cerâmicas estudadas são de tradição Una, cujos sítios arqueológicos tem idades estimadas de 1.000 anos antes do presente, e distantes 1.500 km um do outro. Um dos conjuntos de amostras é formado por 14 fragmentos proveniente da cidade de Campos dos Goytacazes (22°S-41°O), Estado do Rio de Janeiro e o outro conjunto é composto por 7 fragmentos cerâmicos, da cidade de Jataí (17°S-51°O), Estado de Goiás. Para analisar as amostras foram utilizadas a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), para analisar os sinais de ferro (Fe^{3+}), a Difração de raios X (DRX) e a Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRXED), para caracterização química e mineralógica, e a coloração das amostras. Os resultados sugerem que a queima de ambos os conjuntos de cerâmicas foi realizada em uma única etapa; sendo que as cerâmicas de Campos dos Goytacazes foram feitas em atmosfera semi-oxidante, durante aproximadamente 0,5 hora, em temperaturas entre 550°C e 800°C, e o intervalo de temperatura em cada fragmento não ultrapassa 150°C. As cerâmicas de Jataí também foram feitas em ambiente semi-oxidante, porém com variadas temperaturas de queima. Os sítios arqueológicos apresentam cerâmicas feitas de formas distintas, embora pertençam à mesma tradição. Esse tipo de estudo permite determinar não somente as condições de queima, mas também a procedência e a aplicação das amostras em sociedades extintas, sendo uma importante ferramenta para os estudos antropológicos culturais.

Palavras-chave: Cerâmicas arqueológicas, Ressonância Paramagnética eletrônica, temperatura de queima, Fe^{3+} , arqueotermometria, arqueometria.

ABSTRACT

Knowledge of the techniques mastered by ancestors in the production of their pottery can help to understand their habits and skills, and increase understanding about their culture. In this work was developed a methodology for archaeological pottery study and was identified the firing conditions for pottery fragments belonging to the same tradition, however, from different archaeological sites. In order to the methodology development, current pottery were made in the laboratory using clays with similar chemical composition to archaeological pottery. The pottery samples analyzed are Una tradition, where the archaeological sites have ages estimated 1,000 years before the present, and 1500 km distant from each other. One of samples sets consists of 14 fragments from the Campos dos Goytacazes city (22°S-41°W), Rio de Janeiro State and the other set consists of 7 pottery fragments from Jatai city (17°S-51°W), Goiás State. In order to analyze the samples Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy was used to analyze the signals of iron (Fe^{3+}), the X-ray diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) spectroscopy for characterization chemical and mineralogical, and coloration of the samples. Results suggest that both sets of pottery were firing in a single step, which the Campos dos Goytacazes pottery were made in a semi-oxidizing environment, for approximately 0.5 hours at temperatures between 550 and 800 °C, and the temperature range in each fragment does not exceed 150 °C. The Jatai pottery were also made in a semi-oxidizing environment, though with different firing temperatures. Archaeological sets of pottery were made in different ways, although they belong to the same tradition. This study allows to determine not only the firing conditions, but also the origin and application of samples in extinct societies, being an important tool for cultural anthropological studies .

Keywords: Archeological pottery, Electron Paramagnetic Resonance, firing temperature, Fe^{3+} , archeothermometry, archeometry.

1. INTRODUÇÃO

A arqueometria é um ramo da ciência que estuda materiais arqueológicos através de métodos químicos e físicos (RICE, 2005), quando tais condições compreendem parâmetros como temperatura, tempo e ambiente de queima, bem como, se a cerâmica foi submetida a reaquecimentos após a sua confecção, pode ser chamada de arqueotermometria. O estudo dos métodos de produção de cerâmica arqueológica pode contribuir com importantes informações sobre a cultura dos povos antigos, pois as técnicas e costumes empregados na produção das cerâmicas podem ser usados para entender as tecnologias e o conhecimento dominados por esses grupos. Esse tipo de estudo possibilita o entendimento de culturas extintas, contribuindo para reconstruções culturais arqueológicas. Em alguns casos, as informações mais precisas que se tem sobre uma civilização são obtidas através do estudo dos objetos que produziam e utilizavam. Segundo Kirch (2004), os aspectos relacionados à confecção da cerâmica arqueológica como os materiais usados, a temperatura, o ambiente e tempo de queima permitem identificar grupos sociais e relaciona-los no espaço e no tempo.

Segundo Manguiera *et al.* (2013) conceitualmente, a arqueologia trabalha com as dimensões de espaço e tempo para a análise e interpretação de informações. Uma das categorias conceituais é a noção de tradição, definida como grupo de elementos ou técnicas com persistência temporal. As tradições podem ser subdivididas em fases, que são definidas por conjuntos de elementos culturais que descrevem os aspectos locais. Esses conjuntos podem ser compostos por materiais cerâmicos, líticos ou padrões de habitação, que se relacionam no tempo e no espaço com um ou mais sítios arqueológicos (PROUS, 1992).

As culturas ceramistas no Brasil podem ser agrupadas em grandes famílias, são estas: As tradições amazônicas; a tradição Tupiguarani, encontrada desde a Argentina até o Estado do Maranhão, no Brasil, podendo ser encontrada até na Amazônia peruana; e outras tradições de manifestação regional, tais como: a tradição Taquara-Itacaré, Uru, Aratu, Sapucaí, Papeba, Vieira, Eldorado e Una (PROUS, 1992):

As cerâmicas que foram estudadas neste trabalho são pertencentes à tradição Una, em sua fase Mucuri (DIAS, 1996) no estado do Rio de Janeiro e fase Jataí (SCHMITZ *et al.*, 2004) no Estado de Goiás. A tradição Una foi identificada em ambos os casos através dos artefatos cerâmicos, que são caracterizados pelo tipo simples. Normalmente as cerâmicas Una são produzidas por uma técnica conhecida como acordelado (FAUSTO, 2005, LIMA, 1987). A elevada plasticidade da massa de argila pode provocar deformações nas peças durante a secagem e rachaduras durante a queima. Para torná-las mais resistentes é freqüente o acréscimo de substâncias orgânicas ou inorgânicas, comumente chamadas de temperos ou antiplásticos (LIMA, 1987). Nas cerâmicas Una os temperos mais comuns são grãos de quartzo ou feldspato, essas cerâmicas geralmente são alisadas com o uso de seixos rolados ou pedaços de madeira para corrigir a aspereza provocada pelos grãos. Entretanto, não são observadas decorações como pintura ou relevos, e as formas mais comuns são globulares ou cônica. A espessura da parede oscila em torno de 1 cm apresentando geralmente um núcleo reduzido de cor escura, a cor das paredes é variável podendo ser cinza, preta polida ou marrom (PROUS, 1992).

A figura 1 mostra a sequência de preparação da cerâmica por acordelado, onde primeiramente a argila é misturada ao antiplástico (Figura 1-A), em seguida são feitos roletes com a massa (Figura 1-B), esses roletes são então colocados um sobre o outro formando a parede do vaso cerâmico (Figura 1-C). Em seguida as paredes são prensadas com as mãos (Figura 1-D) e por fim é feito um alisamento para corrigir as imperfeições (Figura 1-E).

A tradição Una teve duração de cerca de 2000 anos, sendo observada entre o sul do Estado da Bahia e o sul do Estado de Minas Gerais, estendendo-se em uma estreita faixa desde o rio Araguaia, em Goiás, até o litoral do Rio de Janeiro entre os rios Una e Paraíba do Sul (FAUSTO, 2005; SCHMITZ *et al.*, 2004; PROUS, 1992). No interior, os povos dessa tradição ocupavam principalmente áreas erodidas e viviam em abrigos rochosos naturais, com ou sem aldeias externas complementares. Entretanto, em Minas Gerais e no Rio de Janeiro habitavam pequenas aldeias a céu aberto (SCHMITZ *et al.*, 2004; PROUS, 1992).

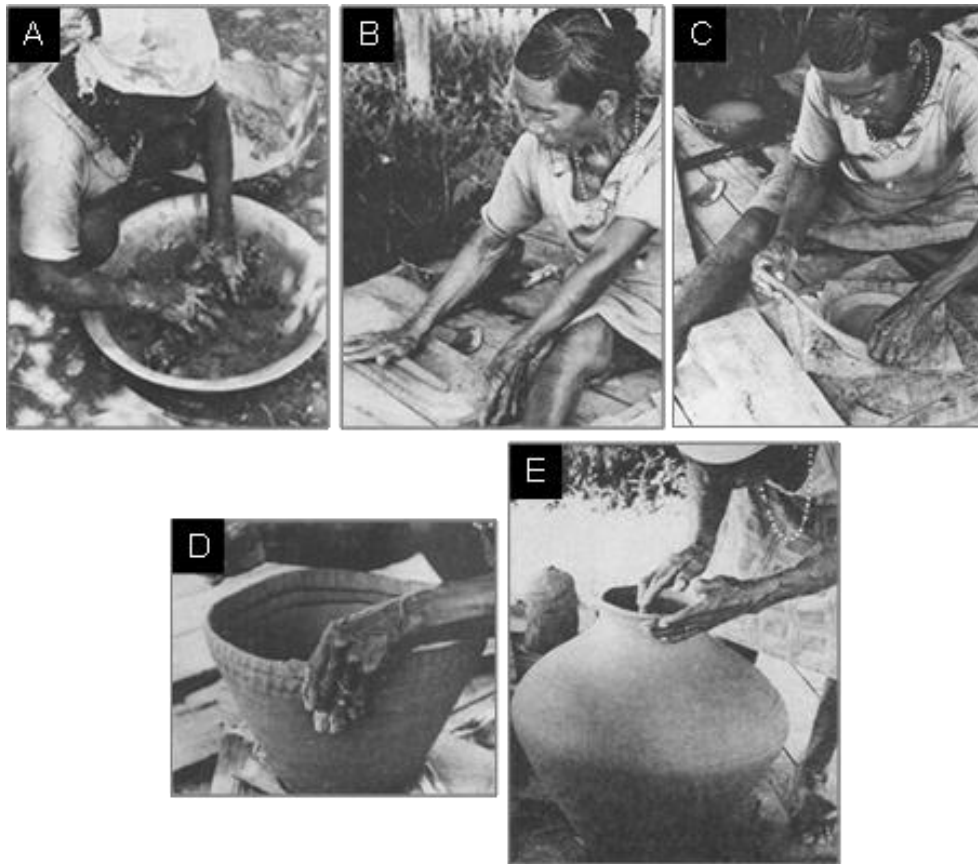


Figura 1: Método de fabricação de cerâmica por acordelado, registrado em tribos indígenas atuais. A) Preparação da argila acrescentando o antiplástico. B) Confeção de rolos de argila. C) Empilhamento dos rolos para dar forma à peça. D) Prensagem dos rolos. E) Alisamento final. Fonte: Willey (1987).

Segundo Prous (1992), as manifestações mais antigas da tradição Una foram encontradas no norte de Minas Gerais e ao sul de Goiás, a partir desta zona a tradição teria se espalhado até o sudoeste de Minas Gerais e nos estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro. Os sítios mais antigos foram encontrados em abrigos de grutas e os sepultamentos eram feitos por enterramento, enquanto que nos sítios mais recentes os sepultamentos eram feitos em urnas dentro de abrigos. No sítio Gruta do Diogo em Goiás foram encontrados sepultamentos primários (sem o uso de urnas funerárias) predominantemente de crianças, em posição de decúbito fetal, as cerâmicas encontradas são utilitárias e de cor escura e tamanho pequeno (SCHMITZ *et al.*, 2004). Os sítios encontrados no sudoeste mineiro formam a fase Piúí que marca a transição de habitat e cultura da tradição Una. Os sítios de tradição Una do Rio de Janeiro, se dividem em duas fases Una e Mucuri. A esta última fase pertencem às cerâmicas de Campos dos Goytacazes (PROUS 1992).

O objetivo principal desse trabalho é a identificação e comparação dos parâmetros (temperatura, tempo e ambiente) de queima de cerâmicas de mesma

tradição cultural e idades aproximadas, porém, distantes 1500 km. Para analisar as amostras foram usadas quatro técnicas de análise: a coloração das amostras, a fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRXED), a difração de raios X e espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Segundo Rice (2005) a identificação de temperatura de artefatos cerâmicos pode ser feita através análise das cores, pois a coloração final das cerâmicas é consequência de diversas variáveis, sendo as mais importantes: a composição da argila natural e as condições de queima, como: tempo, temperatura e ambiente.

A DRX é uma técnica capaz de identificar estruturas cristalinas presentes em concentrações acima de 1% (RICE, 2005) além de ser uma técnica de caracterização eficiente, pode ser usada também para identificar a temperatura de queimas de cerâmicas arqueológicas, pois a temperatura pode causar mudanças estruturais irreversíveis nos minerais presentes nas argilas e nas cerâmicas, em muitos minerais argilosos essas mudanças ocorrem em temperaturas precisas e conhecidas, se a argila precursora da cerâmica estiver disponível é possível conhecer as fases minerais primárias e prever as transformações em decorrência da temperatura e comparar com a cerâmica (RICE, 2005).

A fluorescência de raios X de um modo geral é uma técnica de análise elementar não destrutiva capaz de identificar até 80 elementos químicos utilizando cerca de 100 mg a 2 g de amostra em pó ou compactada, a técnica tem precisão geralmente maior que $\pm 5\%$, e para um grande número de amostras pode ser automatizada (RICE, 2005). Em estudos de materiais arqueológicos, essa técnica pode ser usada para determinar sua procedência, por comparação de sua composição química com a de outras cerâmicas, bem como com argilas de regiões próximas ao sítio arqueológico.

A RPE é uma importante ferramenta no estudo de materiais arqueológicos, pois estes podem conter íons de metais de transição, danos irreversíveis causados por aquecimento e/ou radiação natural, apresentando elétrons desemparelhados, que são necessários para que ocorra ressonância eletrônica. A maioria dos objetos arqueológicos contém traços de materiais orgânicos, e podem formar radicais livres, denominados radicais pirolíticos, que são radicais produzidos por decomposição térmica de um composto. Um exemplo da origem deste tipo de radical é a quebra da

ligação C-C, que origina um radical carbono (BENSIMON *et al.* 2000) (Figura 2-a). Os danos causados por radiação são provenientes de fontes naturais como urânio (^{238}U) e tório (^{232}Th). Estes elementos emitem radiação gama, que pode desemparelhar elétrons, originando radicais livres, que podem ser estáveis em temperatura ambiente. Porém, dependendo da temperatura em que forem aquecidos podem ocorrer mudanças nos centros paramagnéticos (Figura 2-b) (BENSIMON *et al.* 2000; BARTOLL e TANI, 1998). Na maioria dos espectros de RPE dos materiais arqueológicos são detectados sinais dos íons Fe^{3+} . A forma dos espectros destes íons é fortemente influenciada pelo sítio onde se localizam, sendo que pequenas alterações irreversíveis no comprimento ou no ângulo das ligações durante o aquecimento, podem ser observadas no espectro (BENSIMON *et al.* 2000; BARTOLL e TANI, 1998) (Figura 2-c).

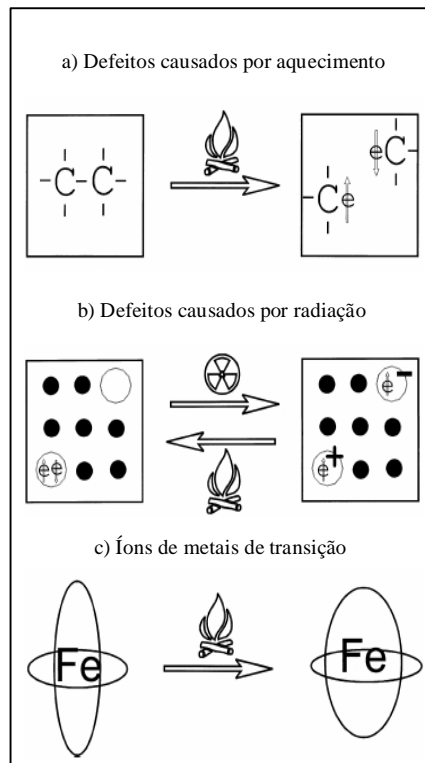


Figura 2: Origens dos sinais de RPE. Fonte: Adaptado de Bartoll e Tani (1998).

Para a realização desse estudo foi necessário primeiramente estabelecer uma metodologia de análise, uma vez que a literatura sugere diversos métodos termométricos que utilizam a espectroscopia ressonância paramagnética eletrônica (RPE), tais métodos consistem em: 1) Reaquecer a cerâmica arqueológica em diversas temperaturas e comparar os parâmetros dos espectros de RPE com os da cerâmica sem tratamento térmico (FELICISSIMO *et al.*, 2010; RICE, 2005; BARTOLL

e TANI, 1998; WARASHINA et al, 1981); 2) Aquecer uma argila de composição química compatível com a cerâmica arqueológica e comparar os parâmetros dos espectros de RPE (MAGGETTI *et al*, 2011; DOBOSZ e KRYMINIEWSKI, 2007; RICE, 2005; BENSIMON *et al*, 1999; BARTOLL e TANI, 1998; WARASHINA et al, 1981). Dessa forma, o trabalho se dividiu nas seguintes etapas:

- 1) A avaliação dos métodos termométricos que englobou as seguintes etapas:
 - i) Produção de cerâmicas atuais em laboratório com parâmetros de queima (tempo, temperatura e ambiente) controlados, para simular o perfil de cor e espessura de duas cerâmicas arqueológicas usadas como urnas funerárias;
 - ii) Comparação dos parâmetros dos espectros de RPE (forma, largura da linha pico-a-pico e simetria) e da coloração das cerâmicas atuais com a argila de mesma composição química tratada termicamente;
 - iii) Monitoramento das alterações causadas nos espectros de RPE e da coloração das cerâmicas atuais reaquecidas;
 - iv) Avaliação da possibilidade de utilizar a RPE e a cor como indicativo de temperatura de queima.
- 2) A determinação dos padrões de queima de 14 fragmentos cerâmicos arqueológicos de tradição Una da cidade de Campos dos Goytacazes, RJ.
- 3) Aplicação da metodologia para identificar as condições de queima de cerâmicas arqueológicas Una proveniente do Estado de Goiás.
- 4) Determinação se há relação entre os métodos de produção das cerâmicas arqueológicas pertencentes a mesma tradição (Una) de fases e procedência diferentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍTIO ARQUEOLÓGICO DO CAJU EM CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

O sítio do Caju está situado na zona urbana da cidade de Campos dos Goytacazes, Estado do Rio de Janeiro, Brasil, (latitude: $21^{\circ}44'28''$, longitude: $41^{\circ}20'27''$) (DIAS, 1996), como mostra o mapa da figura 3.

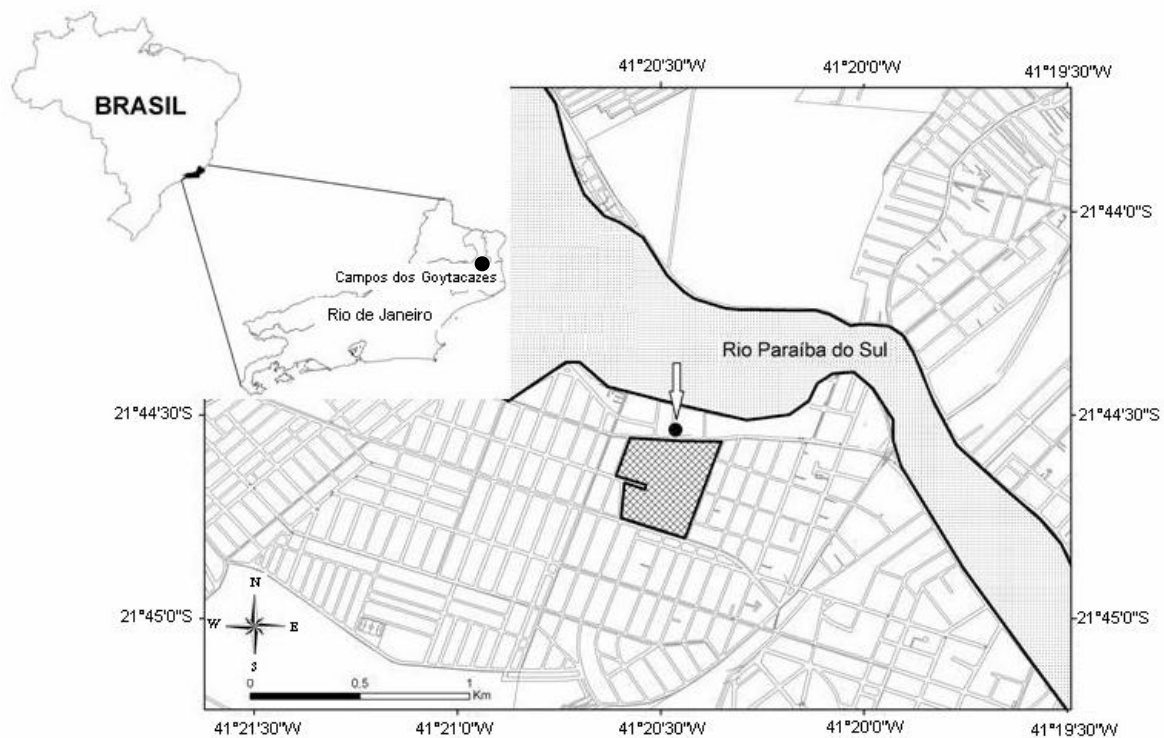


Figura 3: Localização do Estado do Rio de Janeiro, da cidade de Campos dos Goytacazes e do sítio arqueológico do Caju, próximo ao cemitério do Caju, em destaque.

Esse sítio foi registrado Instituto do Patrimônio Histórico Artístico Nacional (IPHAN) como sítio RJ-MP-8, tendo sido explorado durante o Projeto Nacional de Pesquisa Arqueológica (PRONAPA), e as escavações foram realizadas pelo Instituto de Arqueologia Brasileira (IAB) nas décadas de 1960 e 1980 (DIAS, 1996). Durante a escavação do sítio na década de 1980, os materiais recolhidos foram datados, pelo método de Carbono-14, como tendo entre 800 e 1.500 anos antes do presente (A.P.) (DIAS, 1996).

Segundo Dias (1996), as pesquisas realizadas em 1968 tinham como objetivo coletar o máximo de informações sobre a ocupação daquele sítio. Em 1987, foi realizada uma nova expedição para o salvamento de um conjunto de urnas funerárias, pois parte da região que compreendia o sítio foi ocupada por um prédio da Santa Casa de Misericórdia de Campos. Nessa escavação foi encontrado ainda preservado um conjunto de urnas funerárias em uma propriedade particular. Porém, segundo Dias (1996) na terceira escavação do sítio, foi constatado que metade do mesmo, delimitado em 1968, estava ocupada por uma instituição de ensino privada. Algumas outras construções foram erguidas em direção ao rio Paraíba do Sul, mas ainda assim uma parte desse território pôde ser explorada, cerca de 1700 m², dividida em quatro partes de extensões diferentes. Os trabalhos de escavação terminaram no ano de 1991 (DIAS, 1996).

Durante a terceira escavação, os arqueólogos encontraram sob 20 cm de terra húmica atual restos arqueológicos constituídos basicamente por uma cobertura superficial de fragmentos cerâmicos, com espessura de 10 cm em média, chegando a 40 ou 50 cm em alguns lugares. Estruturas habitacionais foram identificadas por duas características principais, pisos constituídos de fragmentos cerâmicos compactados de dimensões variáveis, de 4 m² a 16 m² e por buracos profundos de estacas, com cerca de 20 cm de diâmetro, que poderiam ser chãos e esteios de cabanas (DIAS, 1996). Abaixo do maior dos pisos foram encontrados dois sepultamentos em urnas, que segundo Dias (1996), sugere a possibilidade das habitações terem sido constituídas sobre enterramentos anteriores, não necessariamente relacionados a eles.

Os sepultamentos praticados por esse grupo eram basicamente feito de três formas: utilizando urnas funerárias ou colocando o defunto sobre uma cova forrada de cacos acompanhada de adornos (enterramentos secundários) ou um enterramento menos comum, sem ornamentação (enterramento primário).

O primeiro tipo de enterramento era o mais comum, e consistia em depositar os ossos dos cadáveres em urnas após a decomposição dos tecidos. Nesses enterramentos, sempre eram encontrados ossos de jovens, a maioria das urnas eram preenchidas com areia, algumas vezes coloridas, e com fragmentos de

panelas. O morto era acompanhado de ornamentos como colares, pendentes, ocre¹ e contas² (DIAS, 1996) a figura 4 mostra urnas utilizadas neste tipo de funeral.



Figura 4: À esquerda, foto de parte de uma urna exposta no museu, à direita, limpeza de uma urna funerária no sítio do Caju. Fonte: Acervo pessoal e acervo Museu Histórico de Campos dos Goytacazes.

O segundo método de sepultamento, não era tão comum; em alguns casos todo o corpo ou parte dele também estava coberto por cerâmica podendo ser acompanhado de ornamentos ou não (Figura 5, esquerda), em outros a cabeça do indivíduo era colocada dentro de uma urna parecida com um vaso, inteira ou parcialmente fragmentada (figura 5, direita) DIAS (1996). Em um desses casos, um adulto do sexo masculino, além de dois brincos de dentes de roedor, estava acompanhado de dois cachimbos tubulares de cerâmica com cerca de 15 cm cada. Segundo os arqueólogos, em algumas tribos essa era uma característica de enterramentos de pajés, podendo se supor sua existência nesta comunidade (DIAS, 1996).

¹ Ocre é uma argila usada como pigmento, pois é composta por óxidos de ferro podendo ser: amarela, quando rica em goetita; vermelha, se for rica em Hematita ou marrom quando a predominância é de limonita. Fonte: Branco (2013)

² Peças minúsculas de sementes, madeira, ossos etc., perfuradas para serem transpassadas por fibras e fios que se usam na confecção de brincos, colares e adornos.



Figura 5: Enterramento cobrindo o corpo do defunto e a esquerda, um vaso cerâmico que teria sido usado para cobrir a cabeça do morto em outro caso, com cerca de 30 cm de altura. Fonte: Acervos fotográficos do Museu Histórico de Campos e *Officina* de Estudos do Patrimônio Cultural / LEEA / UENF.

O terceiro tipo é menos comum e segundo Dias (1996) foram encontrados apenas dois casos de enterramento primário, estes se tratavam de mulheres sem nenhum acompanhamento, uma delas era idosa e estava de bruços, essa posição é comum em sítios de tradição Una do litoral do estado do Rio de Janeiro (DIAS, 1996).

Alguns dos enterramentos formavam grupos, independentemente do método usado, motivo pelo qual os arqueólogos supunham haver laços sociais entre esses indivíduos. Além disso, havia tratamento diferenciado para os corpos, que poderia estar relacionado com o sexo e a idade, bem como a situação social. A análise da cerâmica e dos hábitos de sepultamento realizada pelos arqueólogos confirma a existência de uma tradição de longa duração, englobando comunidades que compartilhavam padrões tecnológicos e rituais comuns (DIAS, 1996). Embora a maioria desses sepultamentos tenham sido realizados usando cerâmicas como urnas funerárias, durante as escavações não foram encontradas estruturas de combustão como fornos ou assadores, que poderiam ter sido usados para produzi-las. Entretanto, muitas fogueiras foram observadas normalmente em covas, de dimensões variadas, algumas das quais perto de buracos menores (DIAS, 1996).

2.2 SÍTIO ARQUEOLÓGICO GRUTA DO DIOGO EM JATAÍ-GO

O sítio arqueológico Gruta do Diogo, também registrado como GO-JA-01, se localiza na região entre Serranópolis e Jataí (latitude 18°20' e longitude 52°00'), (SCHMITZ *et al.*, 2004), circulado de vermelho na figura 6.

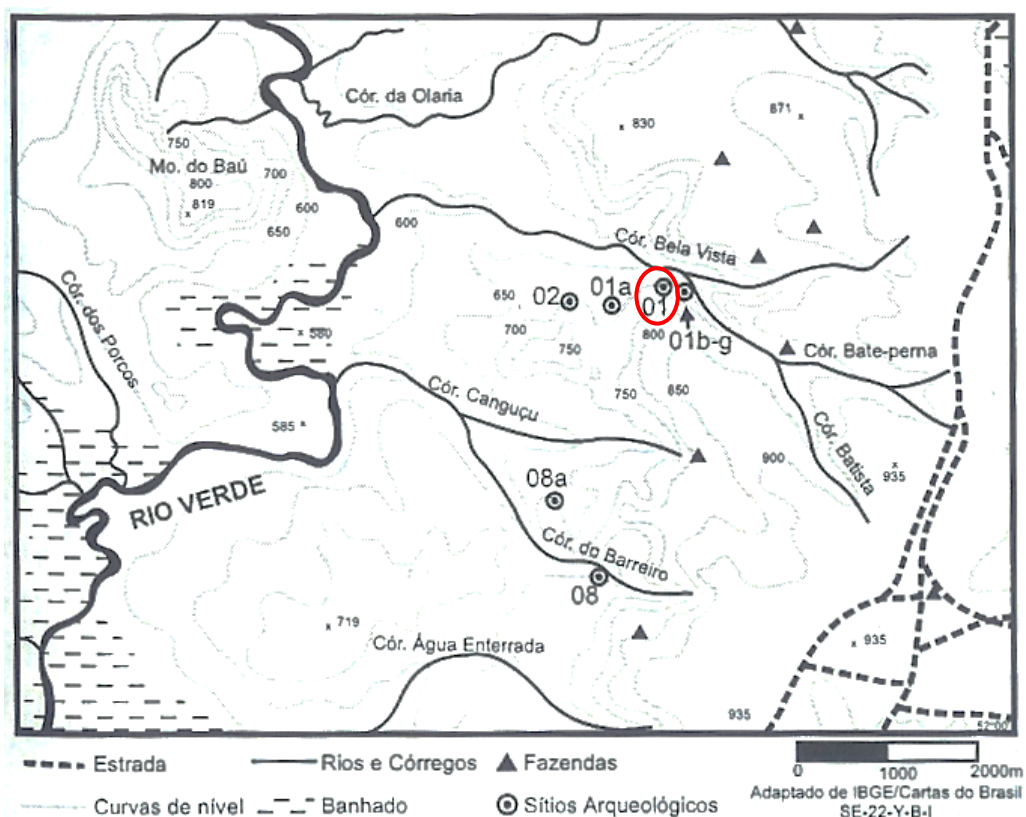


Figura 6: Localização de alguns sítios arqueológicos de Goiás, indicados por números, incluindo o sítio GO-JA-01, circulado de vermelho, de onde são provenientes as cerâmicas estudadas. Fonte: Schmitz (2004).

Segundo Schmitz (1987) as escavações foram realizadas em uma colaboração entre a equipe de arqueologia do Instituto Anchietano de Pesquisas, Universidade do Vale do Rio dos Sinos e a equipe de arqueologia do Instituto Goiano de Pré-História e Antropologia, Universidade Católica de Goiás, estendendo-se de 1975 a 1982.

O sítio arqueológico Gruta do Diogo é um abrigo sob rocha com 65 m de abertura e profundidade média de 20 m, onde foram encontrados estratos férteis de 170 cm, pinturas e gravuras (SCHMITZ, 1987). As figuras 7 e 8 mostram as vistas frontal e lateral do sítio arqueológico. Duas pessoas estão na imagem da vista lateral, para referência da altura do abrigo.

A região de Serranópolis apresenta do ponto de vista geológico, dois estratos importantes: o inferior, alcançando até 700 m de altitude, formado pelo arenito eólico da Formação Botucatu; o superior, de basalto toleítico da Formação Serra Geral, que pode alcançar até 1.100 m de altitude. Segundo Schmitz (1987) no contato com o basalto, o arenito foi parcialmente silicificado, tornando-se muito mais resistente à erosão, adquirindo boa qualidade para a produção de instrumentos lascados. E os abrigos ocupados pelas civilizações antigas se formaram pela remoção das camadas de solo com baixa resistência, que se encontram sob as rochas silicificadas. Esses abrigos se formaram em paredões ou debaixo deles, e costumam ter entrada com grandes extensões, porém, com pouca profundidade e como consequência possuem boa iluminação. O teto é inclinado da frente para o fundo (Figura 8), devido às camadas inclinadas e cruzadas do arenito Botucatu.



Figura 7: Vista frontal do sítio arqueológico GO-JA-01.



Figura 8: Vista lateral do sítio arqueológico GO-JA-01.

No sudoeste de Goiás, estão concentrados aproximadamente 40 abrigos em um raio de 25 km, dos quais alguns apresentam ocupações antigas, cujas datas são de 11.000 anos antes do presente (A.P.) a 8.400 anos A.P., pertencentes à fase Paranaíba da tradição Itaparica (SCHMITZ, 1987). Porém, alguns desses sítios apresentam vestígios de ocupações mais recentes como a tradição Una, na fase Jataí, com idade de cerca de 1.000 A.P. (SCHMITZ, 1987).

No sítio arqueológico GO-JA-01, foram identificadas três fases culturais: nas camadas inferiores a tradição Itaparica de fase lítica Paranaíba datada entre 10.580 ± 115 A.P. e 9.060 ± 65 A.P.; na camada intermediária, a tradição Serranópolis de fase lítica Serranópolis, cuja transição teria sido ao redor de 9.000 A.P., sem deixar claro o seu fim; e nas camadas superiores, mais recentes (925 ± 60 A.P.), identificou-se a fase lito-cerâmica Jataí, da tradição Una (SCHMITZ, 1987).

2.3 COLORAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS

O método de identificação de cores comumente usados em estudo de solos e de cerâmicas é o *Munsell Soil Color Chart* (MUNSELL, 2009) desenvolvido por Alfred

H. Munsell, que consiste em um sistema tridimensional de cores dispostas em um sólido que se aproxima de um cilindro (Figura 9), esse sistema tem sido amplamente utilizado desde 1960 (ORTON, 2008; RICE, 2005).

As cores do catálogo de Munsell são definidas por três variáveis: matriz (hue), tonalidade (value) intensidade (chroma). Matriz se refere à posição da cor no espectro, no sistema de Munsell é representada por letras (R- red, Y-yellow, G – green, B – blue, P – purple) ou pares de letras (YR – yellow –red, GY – green – yellow, BG – blue – green, PB – purple-blue e RP – red-purple). A matriz é precedida de números de 0 a 10, que caracterizam a participação de cada cor, uma matriz 10YR indica que a cor é mais amarela que vermelha. Dentro de cada carta de matriz, dois parâmetros controlam a caracterização da cor: a intensidade na faixa horizontal e a tonalidade na faixa vertical. O valor indica o quão clara ou escura é a cor, onde 0 representa preto e 10 representa branco. E croma é a saturação ou pureza da cor, com 0 representado cinzas neutros e números altos indicando cores puras (MUNSELL, 2008; ORTON, 2008).

O nome de cada cor é formado pelas três informações matriz, tonalidade e intensidade, nessa frequência, por exemplo, na cor 10YR6/1, 10YR é a matriz, 6 é a tonalidade e 1 é a intensidade.

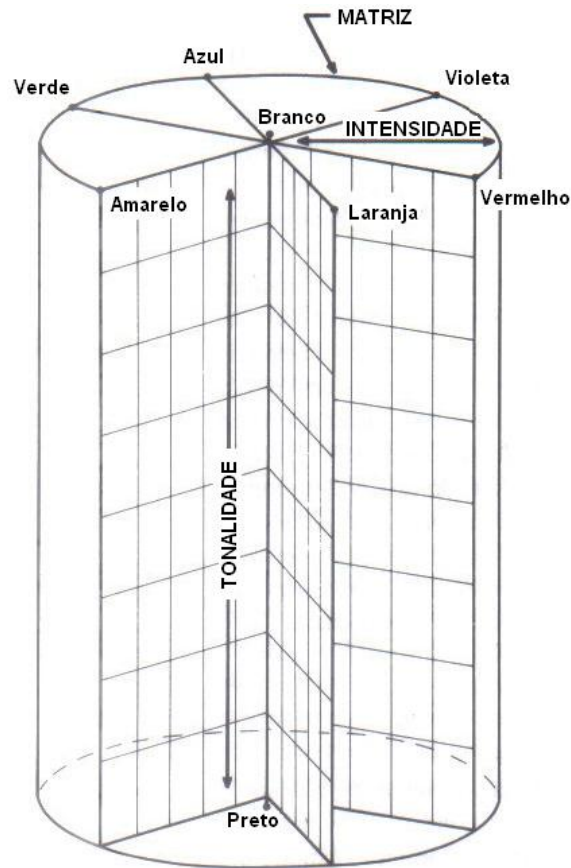


Figura 9: Modelo do sólido de cor simplificado em uma forma cilíndrica, do qual o catálogo de cores de Munsell é baseado. Fonte: Adaptado de Rice (2005).

Na prática, o sistema de Munsell está disponível em catálogo com as cores e suas denominações, como mostra a figura 10. A comparação é feita diretamente sobrepondo as amostras nos orifícios próximos de cada cor. Esse tipo de medida pode oferecer resultados diferentes uma vez que a percepção da cor pode variar de uma pessoa para outra e em função da luz ambiente. Apesar disso, o método pode ser usado para comparar um conjunto de amostras, se a comparação é feita pela mesma pessoa em um ambiente cuja luminosidade não varie, como em um laboratório.

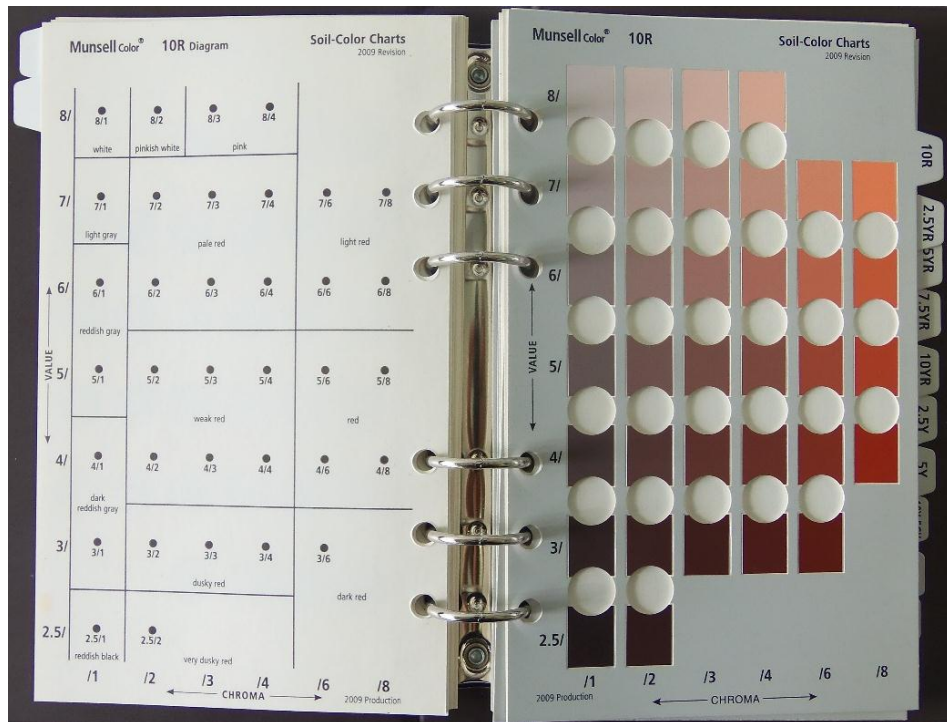


Figura 10: Catálogo de cores de Munsell, ficha 10R.

Quando as argilas naturais possuem ferro em estado oxidado ou férrico apresentam cores vermelhas, amarelas ou marrons, mas, se estiver em estado reduzido, como em argilas de áreas de inundação, as cores serão: cinza, preto ou azulado. Contudo, segundo Rice (2005) a cor da argila natural não é um determinante seguro da cor da argila aquecida, pois, por exemplo, o estado de oxidação do ferro que afeta a cor da cerâmica, depende da temperatura e do ambiente de queima. Mas a observação das cores pode fornecer uma base para compreensão das condições de queima da cerâmica.

Alguns dos principais corantes das cerâmicas são o ferro e a matéria orgânica. Minerais de ferro hidratados como a goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e a limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) produzem cor amarelada nas argilas, que após a queima em determinadas temperaturas perdem suas hidroxilas, e as argilas tornam-se avermelhadas (RICE, 2005). Cerâmicas de cor escura provavelmente contêm carbono derivado da queima incompleta de material orgânico (ORTON, 2008). Matéria orgânica em argila natural produz uma cor cinza, preta ou marrom escura dependendo da quantidade presente.

A estimativa das condições de queima de cerâmicas, utilizando as cores, pode ser feita comparando a cerâmica com uma argila de mesma composição submetida

a aquecimentos em várias temperaturas, em ambiente oxidante (RICE, 2005). As comparações são feitas baseadas nos valores da tonalidade, intensidade e da matriz, é comum analisar separadamente as variações nesses parâmetros dentro de um conjunto de cerâmicas, pois cada dimensão diz algo diferente sobre a argila original e as condições de queima. Valores baixos de tonalidade e intensidade sugerem oxidação incompleta devido à atmosfera com deficiência de oxigênio ou uma queima em curto período de tempo e/ ou baixa temperatura de queima (RICE, 2005). Valores altos de tonalidade e intensidade indicam grande oxidação, perda de matéria orgânica inicialmente presente, ou ambos. A intensidade da cor varia, por exemplo, com a quebra da estrutura dos minerais de argila em torno 850°C assim como a mudança na matriz de Y para R reflete o grau com a qual a limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$) é desidratada e origina a hematita (Fe_2O_3) (RICE, 2005).

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é de 0,5 a 2,5Å (CULLITY e STOCK, 2001) produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ ou por transições nas órbitas internas dos átomos. Quando elétrons bombardeiam um alvo, que pode ser constituído, por exemplo, de cobre, molibdênio, ferro ou cromo, são desacelerados ao penetrarem no metal gerando uma radiação em um intervalo contínuo de comprimentos de onda, a radiação de frenamento, também denominada de *bremsstrahlung* (do alemão *bremse* = desacelerar + *strahlung* = radiação) (ATKINS e DE PAULA, 2002; BERTIN, 1970).

Superposto ao espectro contínuo, aparecem picos estreitos de elevada intensidade, que são provenientes de transições eletrônicas das camadas atômicas mais externas para as internas. Quando elétrons do feixe incidente interagem com os átomos, eles podem ser capazes de arrancar elétrons das camadas internas (elétrons menos energéticos) por efeito Compton. Conseqüentemente, um elétron de energia mais elevada ocupa a vacância e o excesso de energia é emitido como um fóton. Se um elétron ocupa um sítio na camada K os raios X correspondentes são

conhecidos como radiação K, e as linhas fortes mais distintas são chamadas de K_α quando a vacância é preenchida um elétron da camada L, e K_β se for preenchida por um elétron proveniente da camada M (ATKINS e DE PAULA, 2002).

A figura 11 ilustra o processo de excitação do átomo do alvo, e o posterior preenchimento da camada K por um elétron da camada L, após a emissão do excesso de energia na forma de raios X, que dá origem a linha espectral K_α .

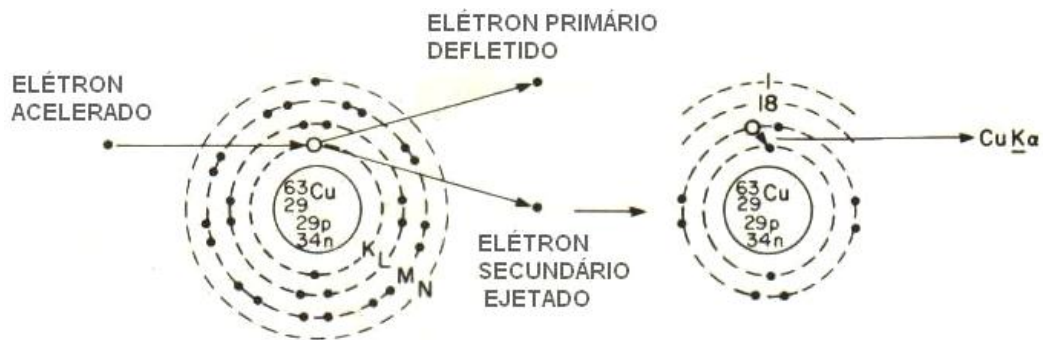


Figura 11: Excitação primária ou direta de um átomo de um alvo de cobre e o posterior preenchimento da camada K por elétron da camada L, após a emissão de parte de sua energia na forma de raios X, originando a linha espectral K_α . Fonte: Adaptado de Bertin (1970).

Os processos de excitação do átomo do alvo e a geração dos raios X ocorrem dentro de um tubo evacuado, cujo esquema representativo é mostrado na figura 12. Dentro do tubo se encontram um cátodo, constituído de um filamento de tungstênio e o ânodo, que geralmente é feito de um bloco de cobre com o alvo metálico depositado ou incrustado na superfície do cobre. O cátodo é aquecido por uma corrente elétrica; aplicando-se uma diferença de potencial elevada cerca de 40 kV entre o filamento e o ânodo, os elétrons acelerados atravessam o tubo e atingem o alvo. Os raios X que são produzidos no alvo atravessam o tubo através de uma janela de Berílio na sua parede. O anodo metálico é oco e resfriado por uma corrente de água (SKOOG *et al.*, 2002).

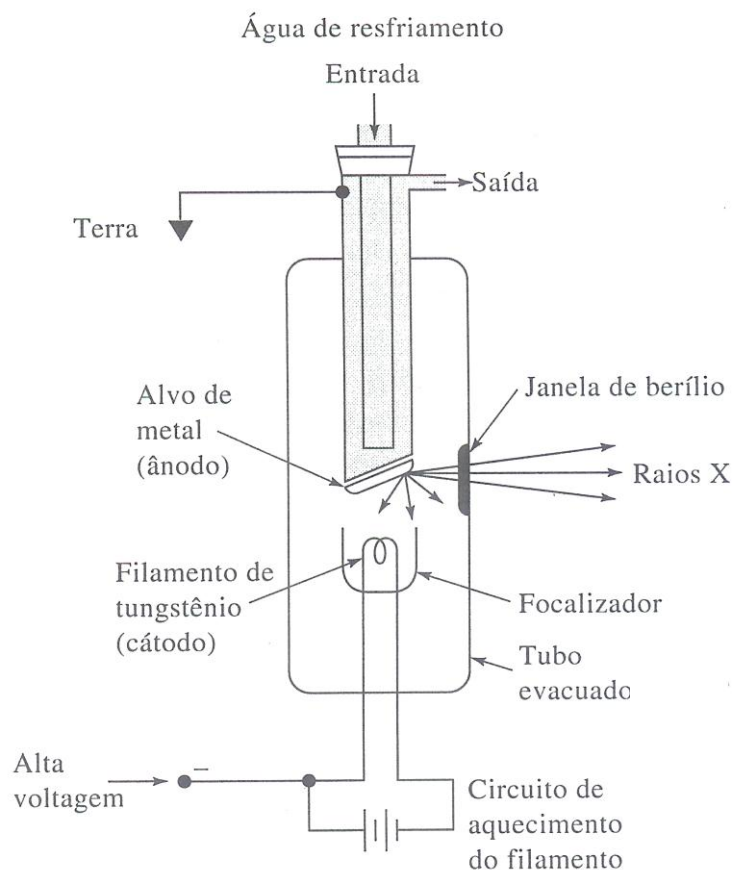


Figura 12: Representação de um tubo de raios X comercial. Fonte: Skoog et al (2002).

Os raios X produzidos no tubo são direcionados até a amostra por um colimador, atingindo a superfície plana da amostra depositada sobre o porta amostra, como mostra a figura 13.

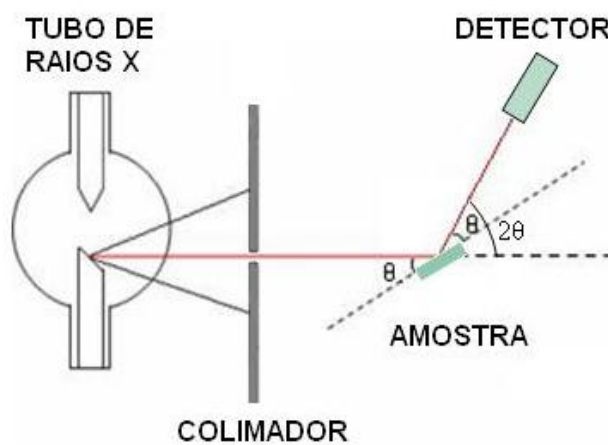


Figura 13: Esquema simplificado de um difratômetro de raios X.

A análise por Difração de raios X (DRX) é um método de caracterização baseado na identificação de minerais por suas estruturas cristalinas. A estrutura cristalina dos minerais é uma repetição regular de uma unidade fundamental composta por átomos, denominada cela unitária. A figura 14-A mostra uma representação de uma estrutura cristalina composta pela repetição periódica da cela unitária formada pelo paralelepípedo oblíquo de faces x, y, z, denominadas de eixos cristalográficos. Em uma estrutura real os pontos de interseção são ocupados por átomos. Os planos formados pelas interseções dos eixos cristalográficos são denominados de planos cristalinos, como mostra a figura 14-B, cuja posição é definida pelo inverso das coordenadas x, y e z, sem as vírgulas, que é denominado de índice de Miller (h k l). Por exemplo, as coordenadas do plano da figura 14-A são $(1, 2, 2)$, cujo inverso é $\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ obtendo o mínimo múltiplo comum e removendo as vírgulas obtém-se $(2\ 1\ 1)$ como índice de Miller. O plano paralelo tem coordenadas $(-1, 2, 2)$, logo o índice de Miller será $(\bar{2}\ 1\ 1)$, onde o número barrado representa a coordenada negativa. Planos paralelos igualmente espaçados formam uma família de planos em um cristal, que é representada entre chaves e nesse caso é definida por $\{2\ 1\ 1\}$.

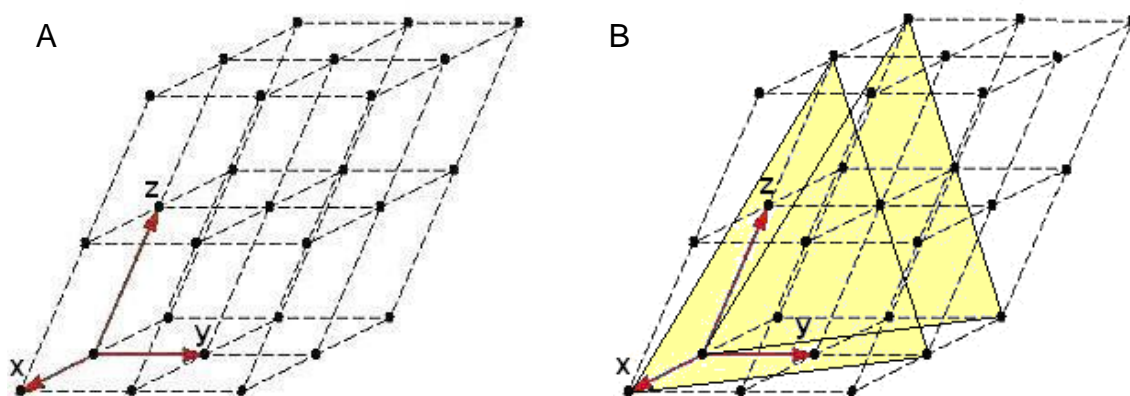


Figura 14: A) Representação de uma estrutura cristalina e da cela unitária formada pelos eixos cristalográficos x, y, e z. B) Planos cristalinos formados pelas interseções dos eixos cristalográficos. Fonte: Adaptado de www.cimm.com.br.

Os planos atômicos sucessivos das estruturas cristalinas difratam os raios X. O termo difração se refere ao espalhamento coerente de ondas e à interferência construtiva entre elas, que ocorre apenas ao longo de certas direções sendo

detectado por um contador cintilador. O contador armazena os dados no computador, em posição e intensidade, os ângulos θ e as difrações correspondentes (SANTOS, 1989).

Para que haja interferência dos raios X difratados pelos planos cristalinos sucessivos e paralelos, a distância entre cada um deles deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação X utilizada, assim como a diferença de caminho óptico deve ser um múltiplo inteiro desta última. Toda vez que a trajetória dos raios está em fase, isto é, sempre que seus comprimentos de onda são sincronizados, um máximo de intensidade de raios X ou um pico é produzido, então a lei de Bragg (Equação 1) é satisfeita:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde n é a ordem de reflexão sendo sempre um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação x, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano da amostra, como mostra a Figura 15:

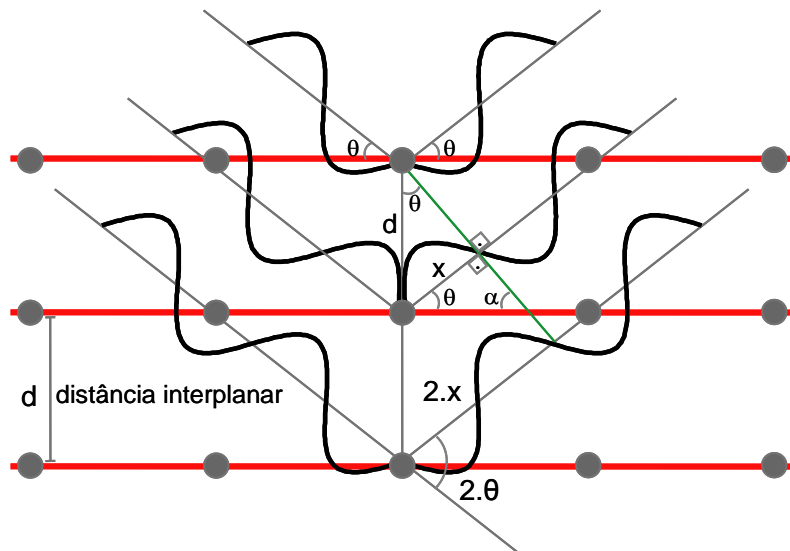


Figura 15: Planos cristalinos e os feixes de raios X incidentes e difratados, em fase.

Sendo o comprimento de onda dos raios X conhecido e os ângulos θ determinados experimentalmente, os valores de d são calculados para os planos (h k l) do cristal. A série de máximos de intensidades resultam em um padrão de difração. Então, os materiais cristalinos são identificados por seus distintos e

particulares espaçamentos estruturais (RICE, 2005), pois cada estrutura cristalina tem uma única composição e estrutura química e desta maneira, um único arranjo atômico espacial, que funcionam como uma impressão digital das várias fases do espécime estudado (RICE, 2005; JENKINS, 1999). Comparando o resultado obtido com os padrões existentes no *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS) (PCPDFWIN, 2000), pode-se identificar uma estrutura cristalina (SANTOS, 1989).

Para a análise por DRX, aproximadamente 20 mg de material na forma de pó é colocado sobre uma lâmina de vidro no difratômetro. Dois arranjos experimentais são comuns: no primeiro a varredura dos ângulos é realizada pela movimentação da amostra, no outro, a amostra é fixa e a fonte e do detector são móveis (SANTOS, 1989), este último foi o empregado nas medidas realizadas.

2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise por fluorescência de raios X é feita irradiando a amostra com raios X ou radiação gama. Estas radiações arrancam elétrons das órbitas interiores dos átomos constituintes (fotoelétrons) através de efeito fotoelétrico, e os níveis de energia são preenchidos por elétrons dos níveis exteriores, como mostra a figura 16. A energia liberada nesse processo é emitida como secundária ou raios X fluorescentes, com comprimentos de onda que variam de 0,1 Å a 50 Å (JENKINS, 1999; SANTOS, 1989).

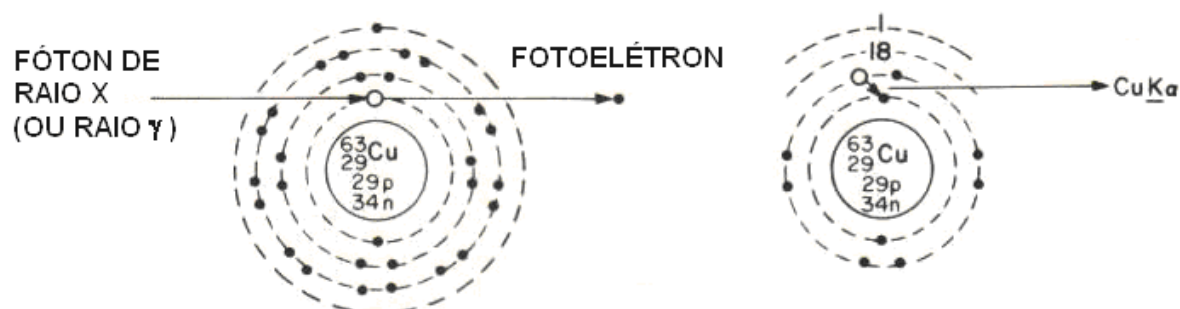


Figura 16: Excitação de um átomo de cobre e posterior emissão de energia como raios X fluorescentes. Fonte: Adaptado de Bertin (1970).

A radiação emitida pela amostra é característica dos elementos que constituem o espécime. A técnica utilizada para isolar e medir comprimentos de onda característicos individuais é denominado de espectrometria de raios X, esta técnica teve origem decorrentes do trabalho de Moseley em 1913. Sendo conhecida a relação entre comprimento de onda de emissão e número atômico, o isolamento de linhas características individuais permite a identificação de um elemento e as concentrações elementares podem ser estimadas a partir de intensidades de linhas características. Assim, esta técnica é um meio de caracterização de materiais em termos de composição química (JENKINS, 1999).

Há duas formas de proceder a análise do feixe policromático de radiação característica da amostra excitada, através do uso de um monocristal que pode difratar e isolar bandas estreitas de comprimento de onda, ou de detector proporcional para isolar as bandas de estreitas energia. O primeiro destes métodos é denominado de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda e a segunda, a espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (JENKINS, 1999; BERTIN, 1970). O método usado nesse trabalho foi o segundo.

Espectrômetros de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRXED) mais convencionais podem usar potência desde 0,5-1,0 kW, em todos os casos, a unidade de fonte primária consiste de um tubo de raios X selado e um gerador de alta tensão capaz de fornecer um potencial de cerca de 40 a 100 kV. O tubo de raios X selado tem um ânodo que pode ser de cromo, ródio, tungstênio, prata, ouro ou molibdênio, e proporciona uma fonte de radiação intensa e contínua, que incide na amostra analisada, onde a radiação característica é gerada (JENKINS, 1970). O detector utilizado em FRXED é um semicondutor que pode ser Si (Li) ou Ge (Li), que obtém um espectro de pulsos de voltagem, esses pulsos são diretamente proporcionais ao espectro de energia dos fótons de raios X que entram no detector. Um selecionador eletrônico de níveis de voltagem denominado de analisador multicanal é então utilizado para separar e coletar esses pulsos de tensão e armazená-los em termos de suas energias. A intensidade dos picos de difração em função da energia tem um espectro característico para cada elemento químico (JENKINS, 1970; SANTOS, 1989), como mostra o esquema da figura 17.

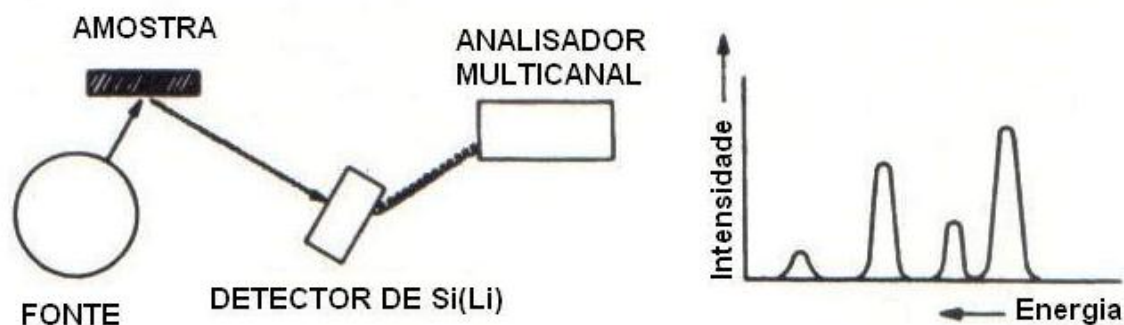


Figura 17: Esquema simplificado de um espectrômetro de EDXRF. Fonte: Adaptado de Jenkins (1970).

Cada elemento tem uma série de comprimentos de onda em que emite raios X secundários e, portanto, tem picos múltiplos em seu espectro. Determinações quantitativas baseiam-se nas intensidades de raios X, usando uma série de calibrações ou correções (RICE, 2005).

2.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A primeira observação de um sinal de RPE foi feita em 1945 por Yevgeny Zavoisky utilizando uma amostra de cloreto de cobre di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e uma fonte de radiação de frequência de 133 MHz ele detectou a ressonância em um campo magnético de 4.76 mT. Após 1946 houve uma expansão rápida da espectroscopia por RPE, pois com o final da Segunda Guerra Mundial os equipamentos úteis à produção de radiação de alta frequência estavam facilmente disponíveis, pois durante a guerra eram usados em radares e a partir do seu fim haviam se tornado obsoletos (WEIL e BOLTON, 2007).

A espectroscopia por RPE é uma técnica baseada na interação da radiação eletromagnética, na faixa de micro-ondas, com os momentos magnéticos de elétrons desemparelhados. A ressonância pode ocorrer em átomos e moléculas com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas semipreenchidas, radicais produzidos por variação na temperatura ou por aplicação de radiação, condutores e semicondutores. As amostras a serem analisadas pela espectroscopia de RPE

podem ser líquidas, sólidas ou gasosas. São necessárias apenas pequenas quantidades da amostra, portanto o tubo porta amostra geralmente tem diâmetro da ordem de milímetros (WEIL e BOLTON, 2007).

A interação da radiação de micro-onda com os momentos magnéticos dos elétrons ocorre porque essas partículas elementares são caracterizadas por um momento angular intrínseco, denominado spin. Embora em muitos sistemas os elétrons estejam distribuídos aos pares no mesmo orbital e, conseqüentemente, o momento magnético líquido é zero, alguns átomos e moléculas podem ter um ou mais elétrons desemparelhados, nesse caso, eles têm momento magnético tornando possível a interação com um campo magnético aplicado (ATKINS e DE PAULA, 2002). O vetor spin é simbolizado por (\vec{S}) e suas componentes ao longo dos eixos cartesianos x, y e z são respectivamente, (S_x, S_y, S_z) , onde o módulo de (\vec{S}) é dado por $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}$ em unidades de (η) , onde (S) é o número quântico de spin (CORVAJA, 2009).

O elétron possui um número quântico de spin igual a $(S=1/2)$, logo, seu momento angular de spin é um vetor de magnitude $|\vec{S}| = \sqrt{3/4}$. A figura 18 mostra uma representação desses vetores no plano Cartesiano como linhas cheias e suas componentes no eixo z, como linhas pontilhadas. As componentes no eixo z representam os estados de spin eletrônicos (α) na direção positiva, e (β) na direção negativa. Apenas a componente z é mostrada, pois, segundo as leis da mecânica quântica, quando um eixo Cartesiano é adotado apenas uma das componentes do vetor momento angular de spin tem valores definidos podendo ser $S_z = +1/2\eta$ ou $S_z = -1/2\eta$, a escolha do eixo é arbitrária.

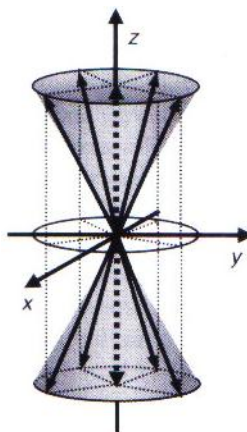


Figura 18: Representação do momento angular de spin eletrônico (linhas cheias) e suas projeções no eixo z (linhas tracejadas) que representam os estados de spin eletrônico α e β (CORVAJA, 2009).

Considerando um elétron livre, ou seja, sem a interferência das interações com o núcleo e/ou outros elétrons, esses estados se diferem apenas com relação à orientação do vetor momento angular no espaço, mas não em magnitude (CORVAJA, 2009).

De acordo com o teorema de Larmor um sistema de partículas carregadas apresenta um momento magnético proporcional ao momento angular total, sendo paralelos se a carga da partícula for positiva e antiparalelos se for negativa (TIPLER E LLEWELLYN, 2001). Inicialmente considerando apenas o elétron livre, o momento angular total se refere apenas ao momento angular de spin (\mathcal{S}), e pode ser definido como mostra a equação 2 (CORVAJA, 2009):

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \mathcal{S}, \quad (2)$$

em que g_e é uma grandeza adimensional denominada de fator de Landé ou fator g_e , que para um elétron livre $g_e=2.002319$, sua origem se deve a efeitos relativísticos e das interações do elétron com as flutuações eletromagnéticas no vácuo ao redor do elétron (ATKINS e DE PAULA, 2002). O termo (β_e) é o magnéton de Bohr que é definido como a unidade fundamental do momento magnético, ou seja, o momento magnético que se espera para uma unidade de momento angular quântico (CORVAJA, 2009; ATKINS e DE PAULA, 2002), definido por pela equação 3:

$$\beta_e = -\frac{e\eta}{2m_e} = 9,2740 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} \quad (3)$$

onde e é a carga e m_e é a massa do elétron. O sinal negativo se deve a carga negativa do elétron, portanto o momento magnético eletrônico e o momento angular total são antiparalelos (ATKINS e DE PAULA, 2002).

O fato de haver um momento magnético (μ_e) associado ao momento angular eletrônico de spin (S), proporciona uma distinção quanto à energia dos níveis de spin (α) e (β) quando o elétron é submetido a um campo magnético externo.

A energia total do sistema está associada ao operador Hamiltoniano, o qual contém todos os termos da energia do sistema e os autovalores, que são as energias quânticas permitidas para o sistema (CORVAJA, 2009). O Hamiltoniano (\hat{H}) de spin do sistema é obtido pelo produto escalar do operador do momento magnético ($\hat{\mu}$) com o campo magnético externo (B_0) (ATKINS e DE PAULA, 2002), como mostra a equação 4:

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot B_0 \quad (4)$$

Sendo o momento magnético eletrônico (μ_e) proporcional ao momento angular de spin eletrônico (S) então o operador do momento magnético eletrônico ($\hat{\mu}$) também é proporcional ao operador do momento angular de spin eletrônico (\hat{S}) (ATKINS e DE PAULA, 2002), de acordo com a equação 5

$$\hat{\mu} = -\beta_e \cdot g_e \cdot \hat{S} \quad (5)$$

Substituindo a equação 5 na equação 4, se obtém a expressão do Hamiltoniano do sistema (Equação 6):

$$\hat{H} = \beta_e \cdot g_e \cdot \hat{S} \cdot B_0 \quad (6)$$

O autovalor do Hamiltoniano de spin é a energia do sistema, enquanto que o operador (\hat{L}) tem autovalores (L) . Então, a energia do sistema pode ser definida como:

$$E_e = \beta_e \cdot g_e \cdot S_z \cdot B_0 \quad (7)$$

Nesse caso, quando o elétron estiver no estado (α) sua energia será igual a $E_\alpha = 1/2g \cdot \beta_e \cdot B_0$, e quando estiver no estado (β) terá energia igual a $E_\beta = -1/2g \cdot \beta_e \cdot B_0$. A separação do spin do elétron em dois níveis de energia na presença de um campo magnético é denominada efeito Zeeman. A figura 19 mostra os spins eletrônicos nos estados α e β degenerados em energia na ausência de um campo magnético externo, e quando B_0 torna-se diferente de zero, ocorre a separação nos níveis de energia, e a diferença de energia entre os estados é proporcional a g e a B_0 (CORVAJA, 2009).

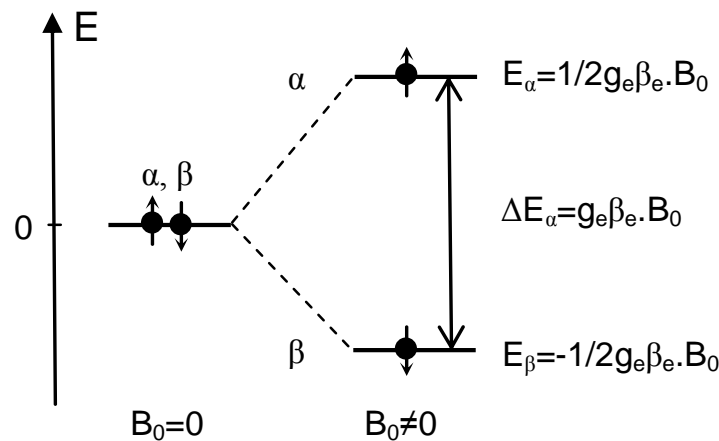


Figura 19: Efeito Zeeman no spin eletrônico. Na ausência de campo externo ($B=0$) os níveis α e β possuem a mesma energia. Na presença do campo magnético externo, o estado α torna-se o de maior energia e o estado β de menor. Fonte: Adaptado de Corvaja (2009).

Um elétron no estado β pode absorver um quantum de energia de radiação eletromagnética e atingir o estado α assim como um elétron em um estado α pode sofrer uma emissão de energia estimulada pela radiação eletromagnética e decair para o estado de energia β , desde que o quantum de energia da radiação coincida com a diferença de energia entre os estados α e β , como mostra a equação a seguir.

$$h\nu = E_\alpha - E_\beta = g_e \cdot \beta_e \cdot B_0 \quad (8)$$

Em amostras usuais os spins eletrônicos estão presentes em quantidades que são da ordem de 10^{10} ou mais, e esses spins não estão isolados, pois os elétrons estão confinados em sistemas atômicos ou moleculares e, portanto, interagem com o ambiente ao seu redor. Na ausência de um campo magnético externo, os estados de spin eletrônicos se diferem em relação a sua energia. Quando um campo magnético é aplicado ao conjunto de spins, passa a existir uma diferença de energia entre os estados α e β e quando atingem o equilíbrio térmico com a rede cristalina no qual estão inseridos os spins se distribuem de tal forma que há um excesso de spins no estado β (CORVAJA, 2009).

A razão entre o número de spins no estado α e β depende da temperatura e é dada pela lei de distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = \exp\left(\frac{-g_e\beta_e B_0}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Onde $k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta da rede (CORVAJA, 2009).

Em temperatura ambiente (300K) para campos magnéticos da ordem de 0.3 T (espectrômetros de banda-X) $N_{\alpha}/N_{\beta} = 0.999$, essa pequena diferença é suficiente para que a absorção de energia seja maior que a emissão estimulada tornando possível a observação do sinal de absorção de RPE (CORVAJA, 2009).

O experimento de RPE pode ser realizado de duas formas, como mostra a figura 20. Mantendo o campo magnético constante e variando a faixa de frequência da radiação de micro-onda ou mantendo a frequência da radiação constante e varrendo o campo magnético, até que a diferença de energia entre os estados

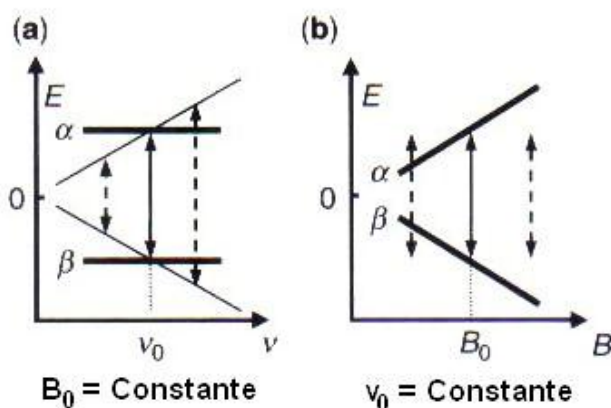


Figura 20: Esquema representativo do experimento de RPE, no qual o sistema de spins é colocado em um campo magnético e irradiado com radiação de micro-onda. A) O campo magnético é constante e igual a B_0 e a frequência da radiação é linearmente variada. B) A frequência da micro-onda é fixa em ν_0 enquanto o campo magnético é variado. Em ambos os casos quando a diferença de energia entre os estados é igual ao quantum de radiação (representado pelas linhas cheias) observa-se a absorção de micro-onda. Fonte: Covaja (2009).

A interação entre elétrons desemparelhados e um campo magnético aplicado externamente (Zeeman) produz um espectro com uma única linha, e a principal informação obtida é a posição da mesma, que está relacionada com o fator g (RIEGER, 2007). Em situações reais o elétron não está isolado e sim dentro de uma rede formada por átomos e moléculas.

A forma do espectro de RPE poderá depender da orientação das espécies paramagnéticas em relação ao campo magnético aplicado. Em sistemas cristalinos quando os aspectos qualitativos do espectro dependem da orientação da amostra em relação ao campo magnético aplicado, diz-se que esses sistemas são anisotrópicos, do contrário, são isotrópicos (WEIL E BOLTON, 2007). Três casos são usados para definir a simetria local em sítios paramagnéticos. O sistema cúbico (que se divide em três subsistemas: cúbico, tetraedral e octaedral) que por apresentar alta simetria, os parâmetros do espectro de RPE independem da orientação da amostra em relação ao campo magnético externo; o sistema axial, no qual ocorre um alongamento do eixo z , nesse caso, só há simetria rotacional sobre um único eixo, as características do espectro quando a amostra estiver alinhada com o campo pelo eixo z serão diferentes de quando estiver alinhada pelo plano perpendicular xy ; e por último, o sistema rômboico, no qual são observadas distorções nos três eixos, ou seja, qualquer alteração na posição dos eixos da amostra em relação ao campo externo, implicará em alterações nos aspectos qualitativos dos espectros de RPE (WEIL E BOLTON, 2007; CORVAJA, 2009).

Existem outras interações que podem ocorrer e que produzem espectros com diversas componentes de linhas, que oferecem informações detalhadas sobre as espécies estudadas (RIEGER, 2007).

Considerando o caso de um átomo com todas as camadas eletrônicas preenchidas e apenas um elétron em excesso, os spins estão todos emparelhados com exceção de um. O momento angular eletrônico tem então duas contribuições, uma devido ao momento angular de spin (\vec{S}) e outra, ao momento angular orbital (\vec{L}) que se somam vetorialmente. O momento magnético total é então proporcional a soma dos desses dois termos (CORVAJA, 2009; ABRAGAM E BLEANEY, 1970):

$$\vec{\mu}_e = -\beta_e(\vec{L} + g_e\vec{S}) \quad (10)$$

O hamiltoniano do sistema é então definido pela equação 11:

$$\hat{H} = \beta_e(\hat{L} + g_e\hat{S}) \cdot B_0 \quad (11)$$

E a energia é dada pela equação 12:

$$E_e = \beta_e \cdot (L_z + g_e \cdot S_z) \cdot B_0 \quad (12)$$

Assim como (\vec{S}), o módulo de (\vec{L}) é quantizado podendo assumir apenas valores inteiros, dependendo do orbital ocupado pelo elétron, bem como, sua componente ao longo da direção z pode assumir apenas valores quantizados e iguais a $(2L + 1)$, onde $(L_z = -L, -L + 1, \dots, L)$.

Diferentemente do observado para elétrons em átomos isolados e com simetria esférica, moléculas são sistemas de baixa simetria e nesses casos o momento angular orbital resultante é zero (CORVAJA, 2009). Em sistemas contendo átomos leves (radicais livres) que têm momento angular orbital essencialmente zero, a interação spin-órbita é muito pequena. Na ausência de acoplamento spin-órbita o momento angular eletrônico é devido apenas ao spin (WEIL e BOLTON, 2007; CORVAJA, 2009). Entretanto, quando um elétron desemparelhado tem o momento angular orbital residual, os momentos angulares de spin e orbital não devem ser

tratados independentemente e sim como um momento angular total ($\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$), pois seus momentos estão acoplados, essa é denominada de interação spin-órbita, resultando em uma influência direta no fator de separação espectroscópica (RIEGER, 2007). A Hamiltoniana dessa interação é dada por (WEIL e BOLTON, 2007):

$$\hat{H}_{ISO} = \lambda.(\hat{L}^T . \hat{S}) = \lambda(\hat{L}_X \hat{S}_X + \hat{L}_Y \hat{S}_Y + \hat{L}_Z \hat{S}_Z) \quad (13)$$

Onde λ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita e o superíndice T indica que a matriz usada é a transposta do momento angular orbital.

A interação spin-órbita é anisotrópica, pois está relacionada com o movimento orbital, ou seja, o momento angular orbital e, conseqüentemente o valor de g, são diferentes para diferentes direções do eixo de uma molécula em relação ao campo magnético.

Em líquidos, devido à rápida agitação molecular, o fator g obtido é uma média dos fatores g anisotrópicos. Da mesma forma, o espectro RPE de amostras em pó (conjunto de micro cristais orientados aleatoriamente no espaço) é a superposição das linhas de RPE de todos os microcristais (CORVAJA, 2009).

Podem ainda ocorrer outras interações entre o spin eletrônico e sua vizinhança. A interação entre íons paramagnéticos vizinhos é denominada de interação spin-spin (ABRAGAM e BLEANEY, 1986). Essa interação e o efeito de segunda ordem do acoplamento spin-órbita leva ao surgimento da interação de campo zero. Assim como existe a interação entre elétrons próximos, os núcleos também podem interagir com esses elétrons se estes possuírem momento angular de spin nuclear, essa é chamada de interação hiperfina. Essas interações não são observadas nas amostras estudadas.

Quando há apenas a interação Zeeman, o campo magnético para o qual ocorre a absorção da radiação de micro-onda incidente, e conseqüentemente para a transição entre os níveis eletrônicos, é dado pela seguinte equação, que é decorrente da equação 8:

$$B_0 = \frac{h\nu}{g_e \cdot \beta_e} \quad (14)$$

2.6.1 INSTRUMENTAÇÃO – ESPECTRÔMETRO DE ONDA CONTÍNUA

A Figura 21 apresenta um esquema simplificado de um espectrômetro de RPE.

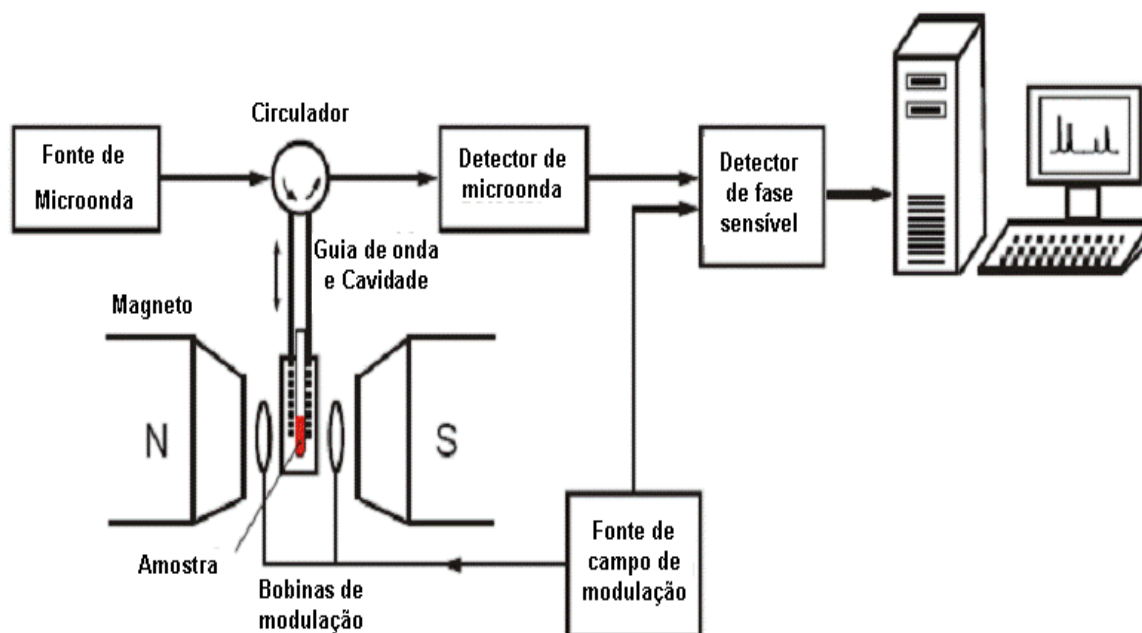


Figura 21: Esquema simplificado do espectrômetro de RPE. Fonte: Adaptado de Jeschke (2009).

A radiação de micro-onda é gerada por um diodo Gunn, e enviada por um guia de onda, passando através de um dispositivo denominado circulador. A função desse dispositivo é fazer com que o detector só receba radiação refletida da cavidade (onde a amostra se encontra). A quantidade de potência que chega à amostra é controlada por um atenuador. A amostra é colocada em uma cavidade ressonante cujas dimensões são relacionadas com o comprimento de onda da radiação incidente. O equipamento permite que a frequência do diodo seja levemente variada, de tal forma que esta entra em ressonância e gera um padrão de ondas estacionárias (WEIL e BOLTON, 2007).

A radiação passa do guia de onda para a cavidade através de um pequeno orifício, denominado íris, cujo tamanho também pode ser variado. Através de um

ajuste apropriado da íris e da frequência da radiação uma condição de ressonância perfeita pode ser obtida (WEIL e BOLTON, 2007).

Quando o campo magnético é variado para provocar a ressonância eletrônica na amostra, parte da radiação presente na cavidade é absorvida pela amostra, causando uma alteração na relação entre o padrão de onda estacionária na cavidade e a guia de onda, de forma que parte da potência da radiação é refletida de volta e enviada através do circulador para o detector. Geralmente, o detector é um diodo de Schottky, que converte essa radiação refletida em uma corrente elétrica que pode ser amplificada em uma banda estreita. Esse processo é realizado no amplificador e em seguida no detector de fase, cujo sinal resultante chega ao registrador (WEIL e BOLTON, 2007). Normalmente o sinal é corrigido e tomado em dependência com o campo magnético, e se assemelha a primeira derivada de uma linha de absorção, cuja forma frequentemente é fixada para uma fórmula funcional que pode ser Lorentziana ou Gaussiana (ATKINS e DE PAULA, 2002).

Para uma eficiente supressão do ruído é executada uma modulação, geralmente em 100 kHz. No espectrômetro de RPE é mais conveniente modular o campo magnético utilizando pequenas bobinas que são geralmente construídas nas paredes da cavidade. O sinal registrado é o coeficiente angular do sinal de absorção em cada ponto, como mostra a Figura 22. A modulação de campo é útil também para estreitar alargamentos de sinais; no entanto, no caso de linhas muito alargadas este método não funciona, pois, a modulação de amplitude máxima do campo é da ordem de 40 G e linhas de centenas de gauss de largura ocorrem frequentemente com metais de transição, devido a sua rápida relaxação (WEIL e BOLTON, 2007).

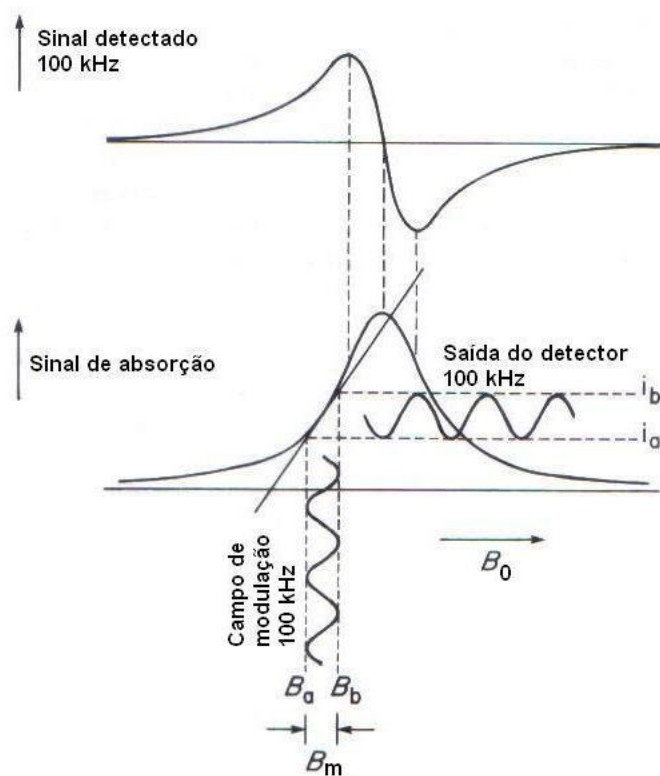


Figura 22: Efeito causado pela pequena amplitude modulação de campo de 100 kHz na saída do detector de corrente. O campo magnético B_m é modulado entre os limites B_a e B_b . A corrente correspondente detectada varia entre os limites de i_a e i_b . O diagrama superior mostra o sinal registrado e corrigido em função de B_0 . Fonte: Adaptado de Weil e Bolton (2007).

A intensidade do espectro de RPE, é dependente do número de spins, logo, pode ser utilizada para determinar analiticamente a concentração de espécies paramagnéticas. Tais aplicações analíticas requerem geralmente uma solução padrão para estabelecer uma escala de intensidade calibrada. Softwares de computador são necessários na maioria dos casos para realizar uma dupla integração no espectro. A primeira integração converte a derivada do espectro, que é fornecida pelo equipamento, no espectro de absorção, obtido na medida, a segunda integração fornece então a área do espectro que por comparação com o padrão usado fornece a concentração total das espécies paramagnéticas em estudo (EATON *et al*, 2010; ABRAGAM e BLEANEY, 1986).

2.6.2 ESPECTRO DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO – CASO ESPECÍFICO DO FERRO

Um aspecto que faz elementos de transição relevantes para o estudo por RPE é a sua valência variável. Isso se deve ao fato da sua camada externa não ser completamente preenchida de elétrons. Como exemplo, a capacidade do ferro de alterar entre os estados +2 e +3 fornece sítios para a transferência de elétrons em sistemas biológicos de oxidação e redução (WEIL e BOLTON, 2007).

O número de elétrons desemparelhados de complexos de metais de transição depende do íon e de seu estado de oxidação, da simetria de coordenação e da intensidade do campo cristalino (CORVAJA, 2009). Observar os espectros de RPE de complexos do grupo de transição em baixas concentrações no estado sólido é geralmente mais difícil do que RPE de radicais livres. No entanto, as larguras de linha de RPE dos grupos de transição tendem a ser maiores devido ao curto tempo de relaxação; baixas temperaturas podem então ser necessárias para alongar suficientemente o tempo de relaxação para que um espectro de RPE seja observável (WEIL e BOLTON, 2007).

Na situação cúbica, espera-se um comportamento isotrópico de um íon d^5 (ABRAGAM e BLEANEY, 1986). Porém, existe (por causa do spin, $S= 5/2$) um novo termo de energia de campo zero. Esse termo produz a anisotropia de RPE (WEIL e BOLTON, 2007). Para um íon com spin $S= 5/2$, (de ferro, por exemplo) o espectro em campo zero para B paralelo a z , consiste em três linhas duplicadas denominadas de doubletos bem espaçadas correspondendo aos estados $m_s = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ respectivamente (ABRAGAM e BLEANEY, 1986), como mostra a Figura 23-a. Os níveis de energia para simetria tetragonal são mostrados na figura 23-b, o espectro de RPE com cinco linhas é altamente anisotrópico, apesar da natureza do momento angular (estado S).

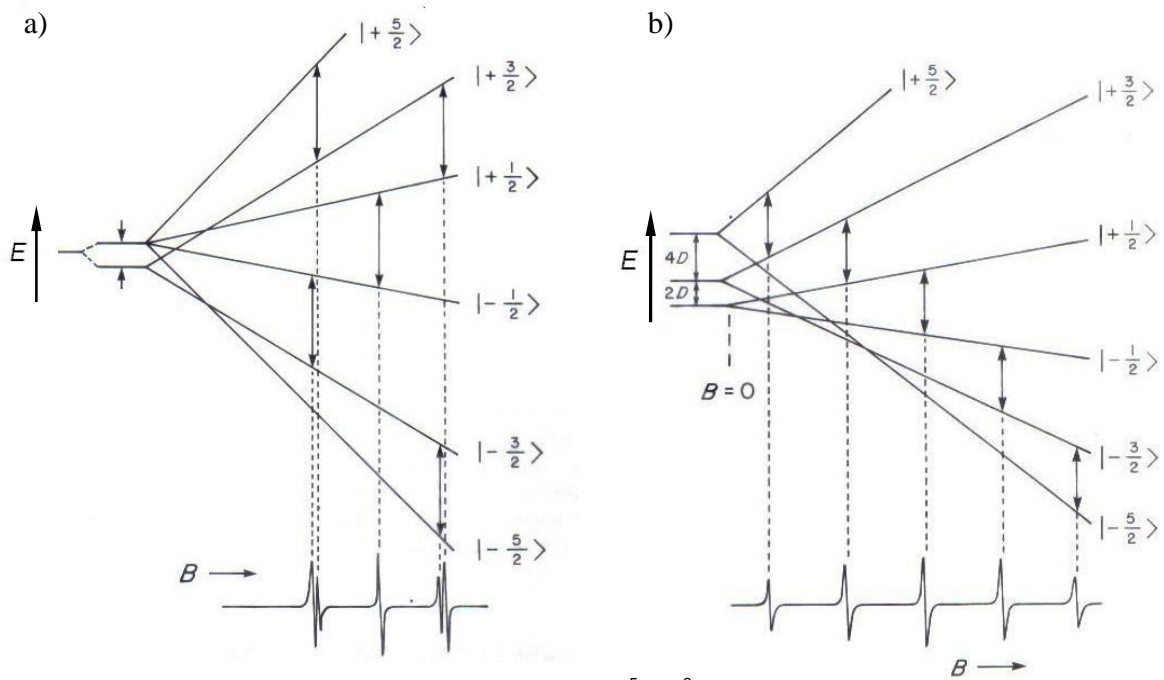


Figura 23: Diagrama de níveis de energia para um íon d^5 (Fe^{3+}) em um campo cristalino a) Octaédrico com B paralelo a z. B) Tetragonal com $|D| > E = 0$ B paralelo ao eixo tetragonal. Abaixo os espectros de RPE para cada caso. Fonte: WEIL e BOLTON (2007).

Em uma amostra na forma de pó (ou policristalina), os monocristais estão distribuídos de forma aleatória, logo os eixos de simetria podem assumir todas as direções possíveis em relação ao campo magnético, apenas a transição $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, que não é dependente da orientação, é detectada (ABRAGAM e BLEANEY, 1986).

3 METODOLOGIA

3.1 SEPARAÇÃO DAS PARTES DAS CERÂMICAS

As partes das cerâmicas arqueológicas foram separadas de acordo com a coloração e curvatura classificando como parte interna, mediana e externa. A parte côncava do fragmento cerâmico é considerada como sendo a parte interna da peça e a parte convexa como sendo a parte externa, a porção entre elas é denominada de parte mediana e o limite de cada parte é definido pela mudança de coloração, como mostra a figura 24.



Figura 24: Identificação das partes de um fragmento cerâmico

As cerâmicas atuais e arqueológicas foram separadas de acordo com a coloração como sendo parte interna e externa. Os grãos de quartzo foram separados utilizando pinça e um microscópio óptico ZEISS Stemi DVA. Em seguida, tanto os grãos de quartzo quanto a parte argilosa foram macerados separadamente em almofariz de ágata, e peneirados em peneira com abertura de 0,062 mm. As amostras de argila também foram destorroadas e peneiradas.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

As queimas das argilas, cerâmicas e os tratamentos térmicos posteriores foram realizados usando um forno EDG 3P-S do Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS-

UENF), com dimensões internas de 10 cm de largura, 10 cm de altura e 17 cm de comprimento e abertura de 1,5 cm de diâmetro no teto que permite a entrada de ar. Por essa configuração do forno se presume que a queima das cerâmicas atuais tenha sido em ambiente com predominância de oxigênio.

Os aquecimentos realizados nas argilas, para comparar a coloração e os espectros de RPE com os das cerâmicas atuais e arqueológicas, foram feitos em temperaturas entre 500°C e 800°C durante 0,5 h em ambiente oxidante, semi-oxidante e redutor.

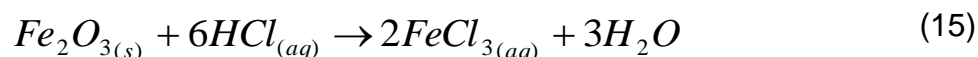
A queima em ambiente oxidante foi feita depositando as amostras diretamente sobre um cadinho de alumina com dimensões internas de 6 cm de comprimento, 1 cm de largura e 0,5 cm de profundidade. Na queima em ambiente redutor, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo lacrados e aquecidos sobre os cadinhos de alumina. E finalmente, a queima em ambiente semi-oxidante (ou semi-redutor) foi feita colocando as amostras dentro de um tubo de quartzo aberto.

Os tratamentos foram isotérmicos, e as amostras foram colocadas no forno depois de atingida a temperatura do tratamento e retiradas após o tempo de queima, ou seja, o resfriamento é realizado fora do forno à temperatura ambiente (25°C).

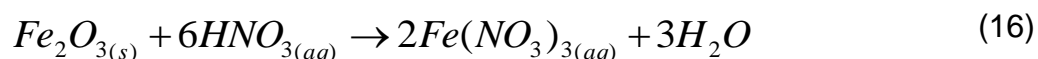
3.3 TRATAMENTO QUÍMICO

O tratamento consiste em três processos de lixiviação das amostras proposto por Watanabe *et al.* (2008), para a retirada do ferro no estado oxidado, por exemplo, hematita (Fe_2O_3).

Inicialmente se faz uma mistura de 0,7g de amostra com 6 ml de ácido clorídrico (HCl) por 40 min, como resultado, o ferro que estava no estado sólido reage com o ácido clorídrico resultando em água e cloreto férrico passando para fase aquosa, com mostra a equação 15. A mistura é lavada com água deionizada em um filtro, até que todo o ácido seja removido.



O material retido no filtro é posto para secar em estufa a 50°C e posteriormente, é submetido a uma segunda lixiviação com 2 ml de ácido nítrico (HNO₃) durante 40 min. O resíduo de ferro que pode ter restado na amostra reage com o ácido nítrico formando nitrato de ferro e água, como mostra a equação 16.



Finalmente, o material restante no filtro é seco em estufa a 50°C e misturado a 2ml de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por 40 min para a retirada dos demais solventes, e lavado com água deionizada. O restante do material retido no filtro seria o produto final. No caso das amostras estudadas foi observado um rendimento médio de 42%. Nos casos onde as amostras são escassas é feita uma proporção entre a massa de amostra e o volume dos reagentes.

3.4 ANÁLISE DA COR

A análise da coloração foi realizada usando o catálogo de cores de Munsell *Munsell Soil Color Chart* (MUNSELL, 2009), realizadas pela mesma pessoa sob a mesma iluminação para todas as amostras, pois a percepção da cor pode variar de pessoa para pessoa e de acordo com a iluminação do ambiente (RICE, 2005).

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise mineralógica foi realizada utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 7000, do laboratório de materiais avançados da UENF (LAMAV/UENF). Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente (25°C) usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A varredura 2θ de 3° a 45°, foi realizada passo a passo 0,03° /2s. Os valores das distâncias interplanares foram comparados com os valores tabelados conhecidos como Powder Diffraction File (PDF), que são

arquivos com mais de 62.000 padrões de difração, disponibilizados pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD) (Cullity e Stock, 2001). Todas as amostras foram medidas na forma de pó.

3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise química das amostras foi realizada usando a espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRXED) usando um espectrômetro Shimadzu EDX 700 do laboratório de Engenharia Civil da UENF (LECIV/UENF) com colimador de 10 mm e radiação $RhK\alpha$, operando em 15 kV com 216 μA (Na-Sc) e 50 kV com 33 μA (Ti-U).

3.7 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As análises por RPE foram realizadas utilizando o espectrômetro Bruker ELEXYS e500 do laboratório de Ciências Físicas da UENF (LCFIS/UENF), operando em banda X (~9,7 GHz) e potência de 1,00 mW. Com frequência de modulação igual a 100 kHz e amplitude de 1 G. Foram utilizados 30 mg de amostra. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente. Os fatores de separação espectroscópica (g), foram obtidos por simulação no programa de computador WinEPR Simfonia (1994-1996), tendo como referência o sinal isotrópico do marcador $MgO:Cr^{3+}$, que possui $g=1.9797$.

A obtenção da área é feita pela dupla integração do espectro completo, envolvendo as linhas em $g = 4$ e $g = 2$, esse procedimento é realizado utilizando o programa de computador XEPR (2010) do espectrômetro. A figura 25 mostra a primeira integral realizada usando a linha de base em azul. A figura 26, mostra a segunda integral, que fornece a área total do espectro.

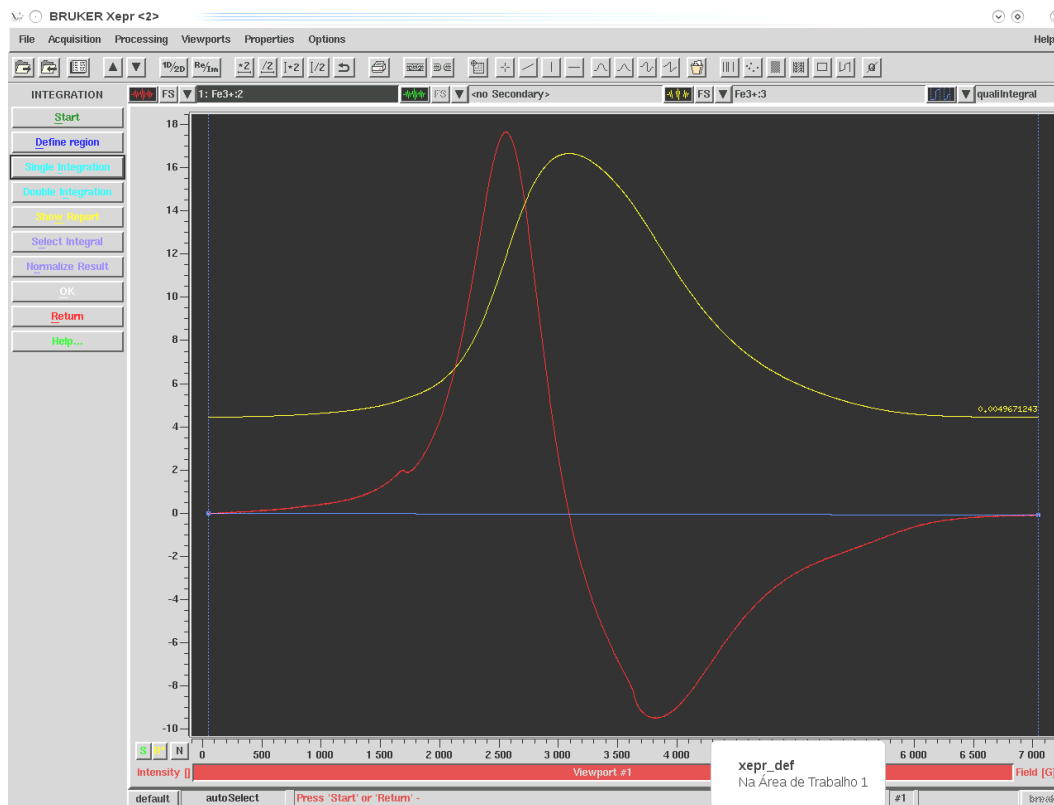


Figura 25: Primeira integração (em amarelo) de um espectro de RPE realizada usando a linha azul como linha de base (em azul) no programa de computador XEPR (2010) do espectrômetro ELEXYS e500

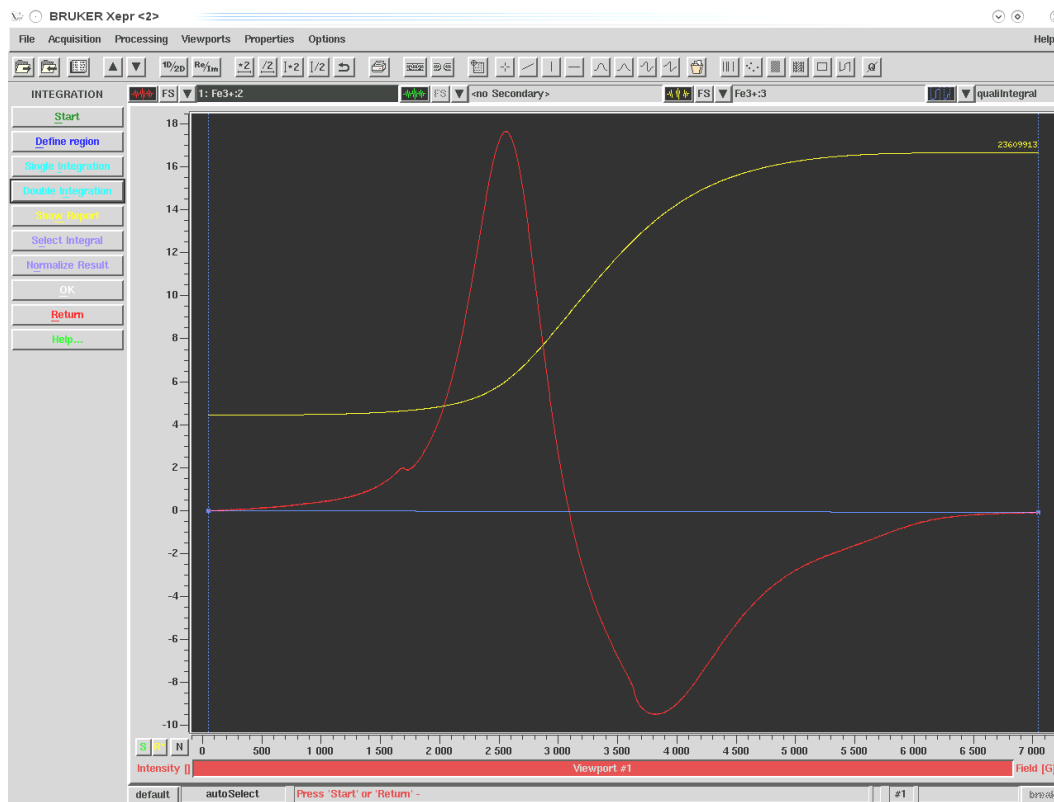


Figura 26: Segunda integral realizada no espectro de RPE realizada no programa de computador XEPR (2010) do espectrômetro ELEXYS e500.

4 ANÁLISE DOS MÉTODOS TERMOMÉTRICOS USANDO CERÂMICAS ATUAIS

Este estudo consistiu na confecção de cerâmicas atuais a partir das informações obtidas em um trabalho prévio (MANGUEIRA *et al.*, 2011) sobre os métodos de queima da cerâmica arqueológica denominada M. Esta cerâmica se encontra parcialmente reconstituída no Museu Histórico de Campos dos Goytacazes e a simulação de seu tamanho total (Figura 27, à esquerda) indica que a peça teria 70 cm de altura por 70 cm de diâmetro máximo. Cerâmicas com aproximadamente esta forma e tamanho foram descobertas no sítio arqueológico (Figura 4) sendo usadas como urnas funerárias. O estudo dos métodos de produção de cerâmicas arqueológicas usando urnas funerárias é importante porque este tipo de cerâmica foi queimada apenas uma vez, guardando fielmente as informações sobre a queima durante sua preparação.

A figura 27 mostra o fragmento M, destacando o perfil cuja parede possui espessura de 14 mm delimitada por margens de cor vermelha clara com 2 mm de espessura e interior cinza escuro, com espessura de 10 mm. Estudo anterior sugere que esta cerâmica foi produzida em temperatura entre 500°C e 800°C, em ambiente oxidante, durante cerca de três dias. (MANGUEIRA *et al.*, 2011).

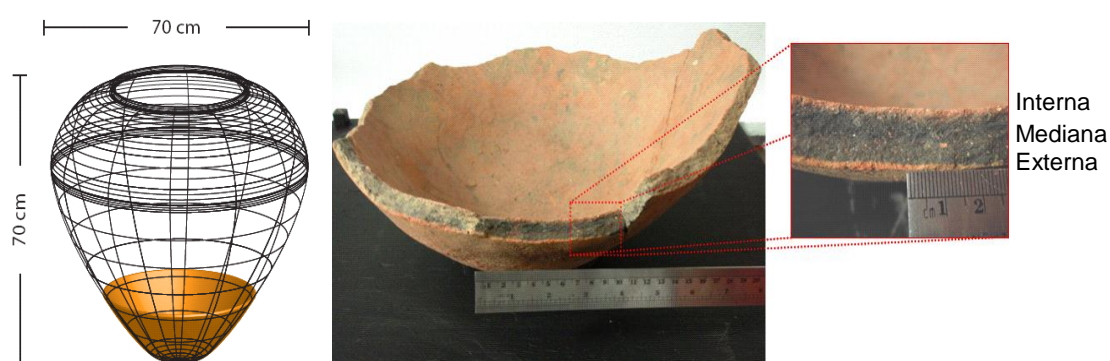


Figura 27: Representação da forma de uma urna funerária inteira, cuja medida foi estimada pela forma padrão observada nas urnas funerárias desse sítio. A base da cerâmica arqueológica M, com destaque das regiões interna, mediana e externa da parede.

A produção das cerâmicas atuais foi realizada usando uma argila coletada em uma jazida de exploração comercial próxima ao distrito de Ururai (latitude: 41° 22’

10''; longitude: 21° 47' 38''), cerca de 7 km do sítio arqueológico. A figura 28 mostra a jazida onde a argila foi coletada, e na figura 28-A é possível observar a cidade de Campos dos Goytacazes ao fundo, indicando a proximidade da jazida ao sítio arqueológico.

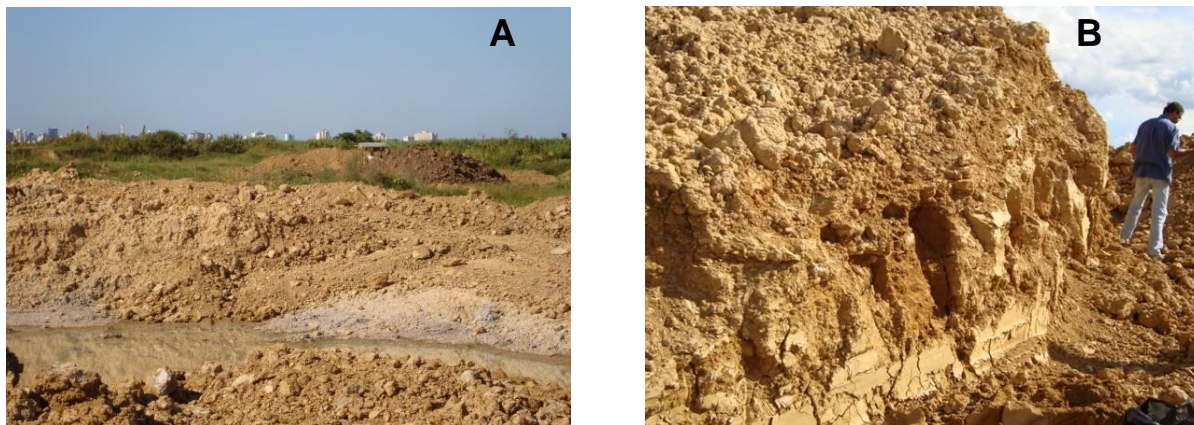


Figura 28: Jazida de extração comercial de argila em Campos dos Goytacazes. A) Ao fundo da jazida é possível observar a cidade de Campos dos Goytacazes. B) Altura dos depósitos de argila em relação a uma pessoa de estatura mediana.

Três tipos de areia de fontes distintas foram usados como antiplástico das cerâmicas atuais. Duas das areias foram obtidas em areais de extração comercial, sendo que uma é proveniente do rio Paraíba do Sul, que tem o sítio arqueológico próximo a sua margem (Figura 3), e a outra, de cor mais escura, é oriunda do rio Muriaé, um dos afluentes do Rio Paraíba do Sul, cuja foz se localiza à 3,7 km antes do sítio arqueológico. Uma terceira areia foi coletada em Atafona no município de São João da Barra, na foz do rio Paraíba do Sul, em uma praia 36 km distante do sítio.

Foram confeccionadas cerâmicas atuais em laboratório com parâmetros de queima controlados como temperatura, ambiente e tempo. As cerâmicas atuais foram moldadas com a mesma espessura da cerâmica arqueológica com 45 mm de largura e 75 mm de comprimento, usando uma proporção 2:1:1 de volume de argila: areia: água (RICE, 2005).

Após a preparação da massa da cerâmica, o melhor tempo de secagem (cura) foi avaliado. As amostras foram secas em ambiente com temperatura controlada (25°C) em tempos que variaram de 3 a 30 dias. As peças secas em tempos menores que 10 dias apresentam rachaduras durante a queima, e as amostras secas em tempos maiores que 10 dias não apresentam vantagens em relação àquela seca em

10 dias. Portanto, a preparação das cerâmicas atuais foi padronizada com tempo de secagem de 10 dias.

As cerâmicas atuais, após passarem pelo tempo de secagem de 10 dias em temperatura controlada (25°C), foram queimadas nas temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C durante tempos que variaram de 0,5 h a 72 h. As queimas foram isotérmicas em cada temperatura. Após decorrido o tempo de queima, as cerâmicas foram postas para resfriar em temperatura ambiente (25°C) fora do forno.

Segundo Rice (2005), alguns povos costumam utilizar brasa para efetivar a secagem das peças antes da queima, enquanto que outros realizam queima por amontoamento das peças utilizando madeira como combustível, após o fim das chamas, cerca de 15 a 20 min, costumavam deixar as peças em contato com a brasa. Para examinar tais possibilidades foram realizadas queimas em duas etapas: a 600 °C/ 0,5 h sucedida de queima a 400 °C/ 72 h, simulando respectivamente a ação do fogo seguido de brasa. Foi preparada também uma amostra simulando o efeito de brasa seguida de fogo.

4.1 ANÁLISE DA COLORAÇÃO

As amostras de cerâmicas atuais, preparadas em laboratório, foram analisadas pela espessura das camadas de cada cor e pela identificação das cores, utilizando o sistema de cores de Munsell (MUNSELL, 2009) para compará-las com as cores das cerâmicas arqueológicas M e G.

A preparação das cerâmicas com a queima processada durante 72 h, em qualquer das temperaturas testadas não causa a formação de coração negro, região mais escura observada no interior da cerâmica devido à queima incompleta de matéria orgânica (DAMIANI, 1992), que é característica das cerâmicas arqueológicas estudadas. Assim, para se obter coloração e espessura das camadas de cor semelhantes às da cerâmica arqueológica, o tempo de queima foi reduzido gradativamente até 0,5 h. Como se pode observar na figura 29, o fragmento à

direita, cuja espessura das camadas externas (partes claras) é de 2mm, é idêntico a cerâmica arqueológica M.

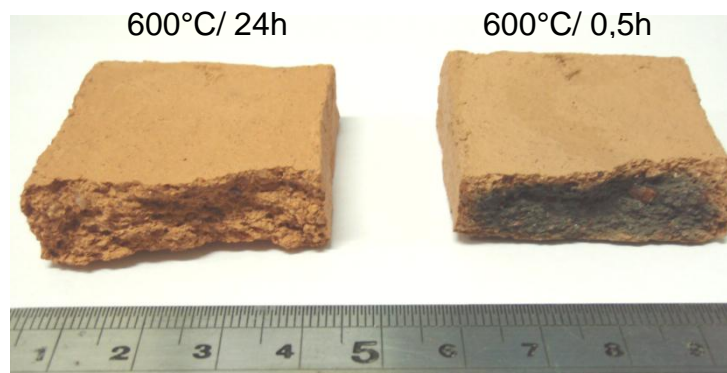


Figura 29: Cerâmicas atuais queimadas em tempos diferentes. À esquerda, durante 24 h, não induz a formação de coração negro. À direita em 0,5 h observa-se o surgimento do coração negro idêntico à cerâmica arqueológica.

A queima precedida de brasa produz uma peça de uma única cor, marrom claro (7.5YR6/3) (MUNSELL, 2009), enquanto que a queima sucedida de brasa conduz a formação de três camadas marrom claro (7.5YR6/4) (MUNSELL, 2009) nas exteriores e cinza (7.5YR5/1) (MUNSELL, 2009) no interior. Porém as cores observadas são mais claras que as observadas no fragmento de cerâmica arqueológica M (Figura 30). Esse resultado indica que a queima da cerâmica arqueológica não ocorreu em duas etapas.

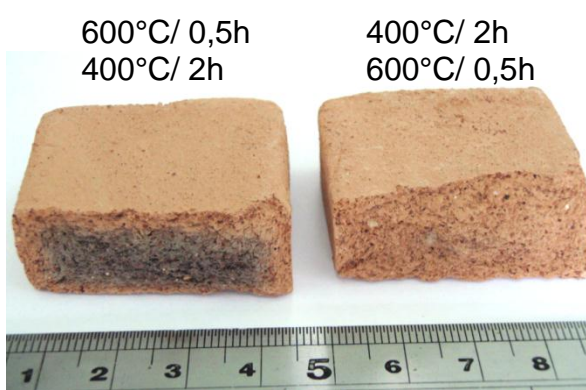


Figura 30: Cerâmicas atuais aquecidas em duas etapas para simular queima sucedida (à esquerda) e precedida (à direita) de exposição à brasa.

Comparando as cores e as espessuras das cerâmicas atuais, observa-se, na figura 31, que a cerâmica aquecida em um único processo durante 0,5 h em 600°C apresenta perfil de cor e de espessura das camadas de cor mais semelhante a

cerâmica arqueológica. As amostras queimadas em 650°C e 700°C apresentam uma camada bege entre o coração negro e a camada externa.

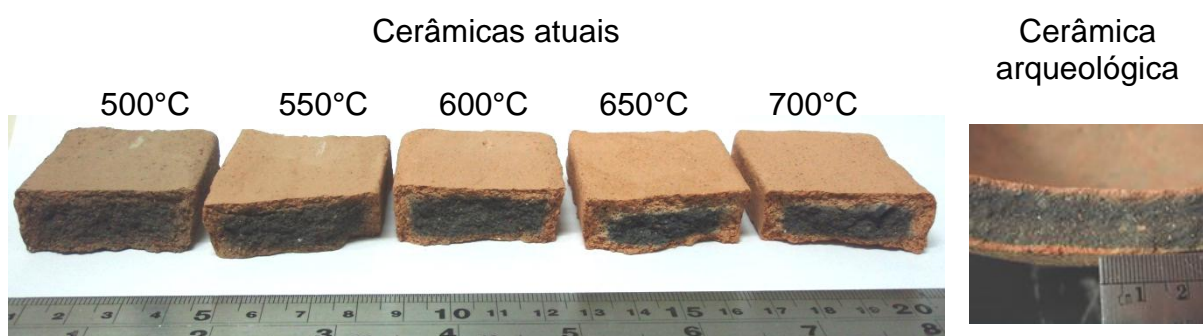


Figura 31: À esquerda, cerâmicas atuais aquecidas em diferentes temperaturas, durante 0,5 h. À direita o perfil da cerâmica arqueológica mostrando que a cerâmica feita em 600°C/0,5 h é mais semelhante à cerâmica arqueológica.

As cerâmicas atuais feitas em apenas uma etapa apresentam uma cor marrom clara (7.5YR 6/4) (MUNSELL, 2009) na superfície e cinza (7.5YR5/1) (MUNSELL, 2009) no interior, exceto a cerâmica feita em 500 °C, que apresenta a cor cinzenta (7.5YR6/2) (MUNSELL, 2009) em ambas as partes. A diferença entre as cerâmicas atuais feitas em diferentes temperaturas é a espessura das camadas de cor avermelhada. Quanto maior a temperatura queima, mais espessas são as camadas externas, e a nas amostras aquecidas acima de 600°C aparece uma terceira camada, de cor branca, entre a parte externa (amarelada) e a parte interna (escura), que não é observada nas cerâmicas arqueológicas.

As cerâmicas queimadas em tempos superiores a 30 min não apresentam a parte mediana escura, dessa forma o perfil de cor pode ser um indicativo do tempo de queima. A comparação dos perfis de cor das cerâmicas atuais com as argilas aquecidas, usando o catálogo de cores de Munsell, apresenta correspondência exata das temperaturas apenas entre 600°C e 700°C. Contudo, embora não apresentem coloração idêntica entre si em todas as temperaturas, as amostras aquecidas em atmosfera redutora (parte escura das cerâmicas e argila) possuem cores escuras, permitindo identificar o ambiente de queima a partir da coloração. Quanto ao tempo, a partir de 0,5 h é possível distinguir o tempo de queima das cerâmicas. Os perfis de coloração e espessura obtidos das cerâmicas atuais são específicos para cada método de preparação. Portanto, a observação desses parâmetros pode ajudar a identificar a temperatura, o ambiente e o tempo de queima

nos quais as cerâmicas foram feitas. As comparações entre a argila aquecida e as cerâmicas atuais são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Cores das cerâmicas atuais, das cerâmicas arqueológicas e da argila aquecida.

Amostras	Atmosfera/ Partes	Temperatura de queima							
		Não tratada	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	800 °C	
Argila	Oxidante		7.5YR6/3 Marrom claro	7.5YR7/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR7/6 Amarelo avermelha do	7.5YR7/6 Amarelo avermelhado
	Semi-oxidante	7.5YR6/2 Cinza rosado	7.5YR6/3 Marrom claro	7.5YR7/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/3 Rosa
	Redutora		7.5YR5/1 Cinza	7.5YR5/1 Cinza	7.5YR5/1 Cinza	7.5YR5/1 Cinza	7.5YR5/1 Cinza	7.5YR5/1 Cinza	7.5YR5/1 Cinza
Cerâmica atual	Externa ou parte clara		10YR6/4 Marrom amarelado claro	10YR8/4 Marrom muito claro	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	7.5YR8/4 Rosa	5YR6/4 Marrom avermelhado claro	
	Mediana ou parte escura		10YR5/2 Marrom acinzentado	10YR5/1 Cinza	10YR5/1 Cinza	10YR5/1 Cinza	2.5YR5/1 Cinza avermelha do	5YR8/1 Branco	
Cerâmicas arqueológicas									
Cerâmica G			Cerâmica M						
	Externa	Mediana	Interna		Externa	Mediana	Interna		
	5YR6/6 Amarelo avermelhado	5YR4/1 Cinza escuro	5YR6/6 Amarelo avermelhado		7,5YR5/4 Marrom claro	7,5Y4/1 Cinza escuro	7,5YR6/6 Amarelo avermelha do		

As cerâmicas arqueológicas possuem a cor vermelha amarelada (5YR5/6) (MUNSELL, 2009), e as camadas de cor são bem definidas, diferentemente das cerâmicas atuais, cuja interface é difusa. Esta separação difusa é característica de cerâmica que contém material orgânico e que foi submetida a uma queima oxidante (ORTON *et al*, 2008). Quando queimada em ambiente redutor, com resfriamento rápido ao ar livre, há formação do mesmo perfil, porém, com separação entre as

camadas bem definidas (ORTON *et al*, 2008). Assim, as cerâmicas arqueológicas teriam sido queimadas em ambiente redutor e resfriadas em ambiente oxidante. As cerâmicas atuais foram feitas em ambiente oxidante com resfriamento oxidante. Como as amostras possuem a mesma composição química, o ambiente de queima pode ser a razão para as cores não serem exatamente iguais.

Embora as cerâmicas atuais não apresentem exatamente as mesmas cores das cerâmicas arqueológicas, a amostra preparada em 600°C durante 0,5 h possui espessura das camadas de cor mais semelhantes às cerâmicas arqueológicas.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

A tabela 2 apresenta a análise química, realizada pela fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), da argila usada para produzir as cerâmicas atuais e das cerâmicas arqueológicas M e G. As amostras apresentam semelhantes composições químicas, indicando que a argila é apropriada para preparação de cerâmicas de laboratório, e posterior comparação com a cerâmica arqueológica.

Tabela 2: Análise química feita através de EDX e apresentada em porcentagem de massa.

	AlO_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	K_2O	CaO
<i>Argila</i>	$38,2 \pm 2,3$	$46,5 \pm 2,8$	$6,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$
<i>M</i>	$40,9 \pm 2,5$	$46,4 \pm 2,8$	$5,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
<i>G</i>	$38,8 \pm 2,3$	$47,7 \pm 2,9$	$5,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$

A figura 32 apresenta o difratograma de raios X da argila, onde se observa a presença das estruturas cristalinas de caulinita, gibsitita, ilita, montmorilonita, ortoclásio e quartzo, cujas fórmulas químicas e as fichas PDF (PCPDFWIN, 2000) usadas para identificá-las são listadas na tabela 3.

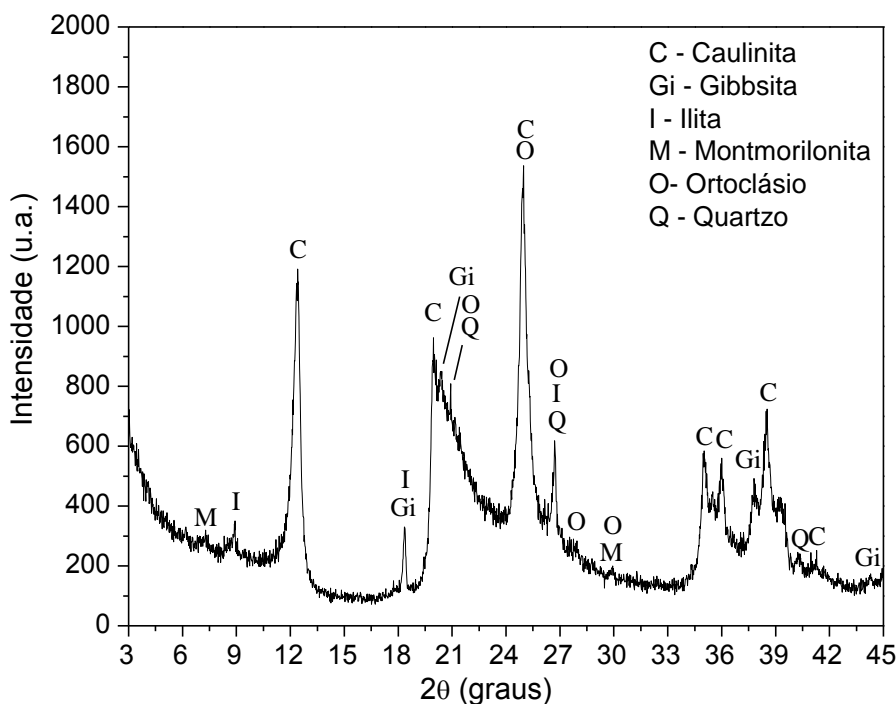


Figura 32: Difratoograma de raios X da amostra de argila usada para produzir as cerâmicas atuais.

Tabela 3: Minerais identificados na argila de Campos dos Goytacazes.

Minerais	Fórmula química	Ficha PDF
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	14-0164
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-0263
Ilita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	43-0685
Montmorilonita	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	29-1499
Ortoclásio	KAlSi_3O_8	86-0439
Quartzo	SiO_2	46-1045

A gibbsita é um dos três óxidos de Al (gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), diásporo (AlOOH) e boemita (AlOOH)) que são principais constituintes da bauxita e das lateritas. As análises químicas da gibbsita apresentam geralmente a presença de Fe_2O_3 e outros óxidos em quantidades menores. É provável que um pouco de Fe^{3+} e pequenas quantidades de outros íons possam substituir o Al^{3+} na estrutura, mas óxidos estão, presentes também sob a forma de impurezas. O aquecimento da gibbsita produz Alumina- γ , geralmente com a formação de boemita como fase intermediária. No sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, a gibbsita é a forma estável para as temperaturas mais baixas; para as temperaturas mais elevadas a forma mais estável é o diásporo, mas a

boemita pode existir como forma metaestável, e acima de 450°C a fase estável é o corindo (Al_2O_3). A gibsita é um mineral que pode ocorrer em filões hidrotermais de baixa temperatura ou em cavidades em rochas ígneas ricas em alumínio. É referido como produto final da meteorização granítica, de acordo com a sequência do plagioclásio → material amorfo ou material alofânico → haloisita → gibsita (DEER *et al.*, 2010).

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre e ocorre como constituinte principal de muitas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Encontra-se também como mineral acessório, e como mineral secundário em filões e jazigos metassomáticos. A composição química do quartzo é geralmente muito próxima de 100 por cento de SiO_2 . As pequenas quantidades de outros óxidos, que se apresentam nas análises químicas, devem-se geralmente a pequenas inclusões de outros minerais ou a líquidos que preenchem cavidades no interior do quartzo. (DEER *et al.*, 2010). Quanto à sua estrutura, esta é composta de tetraedros de SiO_4 em cadeias espiraladas ainda podem ser observadas em 1000°C, pois se trata de um mineral refratário, isto é, resiste até 1710 °C; contudo, durante o aquecimento em temperaturas elevadas sofre três inversões ou mudanças na estrutura atômica e ligação. Estas inversões são acompanhadas por mudanças nas propriedades densidade e peso específico (RICE, 2005).

O mineral caulinita é o membro mais importante do grupo caulinita, sua fórmula química pode ser expressa, em termos de óxidos, como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mas sua composição química está sujeita a pequenas variações. Análises químicas mostram que pode haver pequenas quantidades de diversos íons, como por exemplo, Fe, Cr, Ti, Mg e K. Mas, em virtude da natureza dos grãos finos de argila, esses íons podem não estar presentes na estrutura, e sim como impurezas. Pouca ou nenhuma água se encontra adsorvida à sua superfície e a maior parte da desidroxilação (perda de OH constituinte) ocorre entre os 400 e 525°C. O produto resultante é por vezes chamado de metacaulinita. Quando os minerais do grupo da caulinita são aquecidos acima dos 800°C as suas estruturas são bastante danificadas e não podem ser reconstruídas por re-hidratação e a decomposição produz mulita e/ ou alumina- γ e cristobalita- α (DEER *et al.*, 2010). A formulação da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de 2 moles de gibsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) camada tetraédrica, sobre dois moles de sílica,

camada octaédrica, mantendo-se as estruturas dos dois compostos (tipo 1:1). A figura 33 apresenta a estrutura da gibsita (a), sílica (b) e o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c).

Na estrutura da gibsita os átomos de alumínio estão posicionados nos centros dos octaedros e, nos vértices, estão posicionados os grupamentos hidroxila. Somente 2/3 dos octaedros são ocupados e os octaedros são ligados pelas arestas, o que caracteriza a caulinita como dioctaédrica. Na estrutura da sílica, os átomos de silício estão posicionados nos centros dos tetraedros, nos quais os vértices são ocupados por átomos de oxigênio.

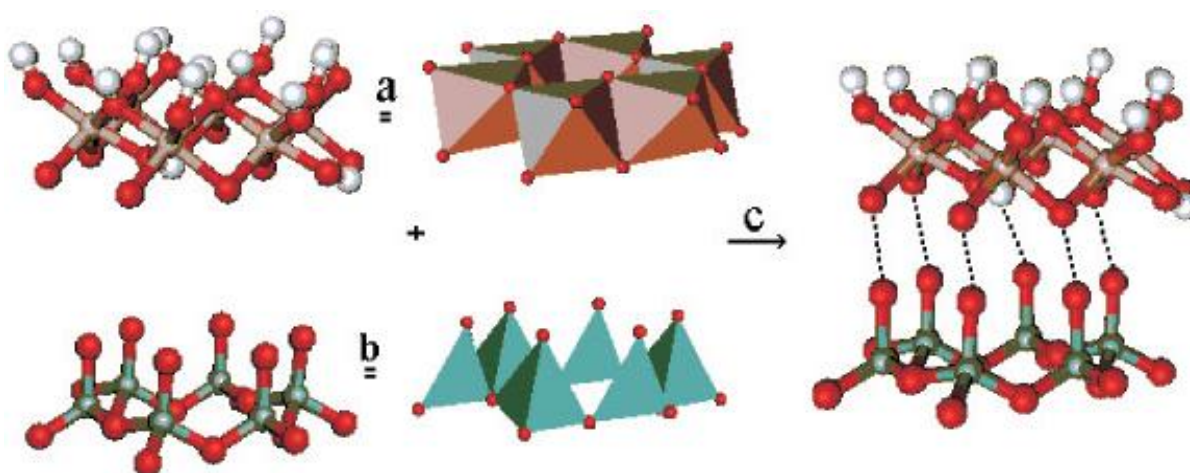


Figura 33: Estruturas cristalinas a) gibsita, b) sílica c) Processo de montagem da estrutura ideal da caulinita. Fonte: Adaptado de Gardolinski (2003).

As Ilitas são minerais argilosos que estão estruturalmente relacionados com as micas, mas a maior semelhança é apresentada pelos minerais do grupo da ilita, uma vez que o seu principal cátion interestrato é o potássio. A fórmula química geral atribuída à ilita é expressa por $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$ em que y é menor do que 2 e, na maior parte das vezes, tem o valor 1,5. Assim, a ilita difere, quimicamente, da muscovita por ter mais sílica e menos potássio e, fisicamente, pelo fato das partículas terem a dimensão das argilas ($< 2 \mu m$). As ilitas apresentam estrutura cristalina é constituída por três camadas, sendo uma central dioctaédrica ou trioctaédrica de alumínio e hidroxilas ligada a duas camadas tetraédricas de silício e oxigênio, tendo entre as camadas cátions de potássio adsorvidos, como mostra a figura 34.

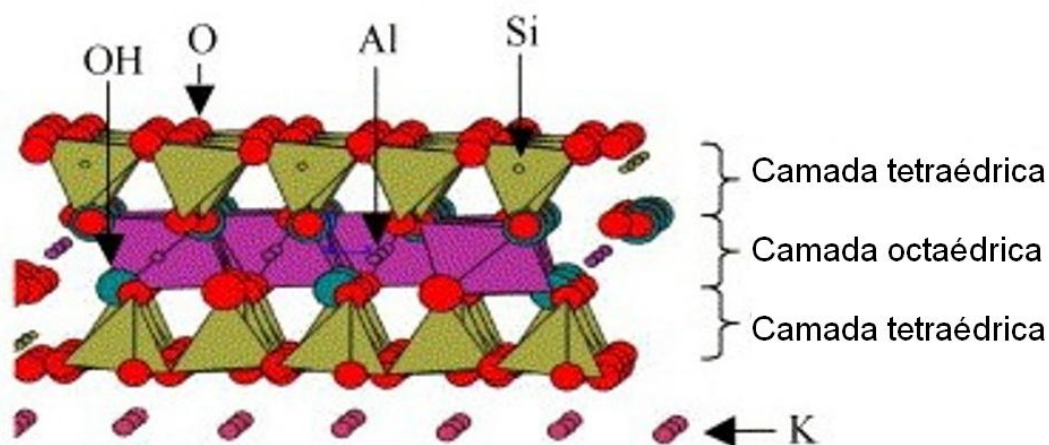


Figura 34: Estrutura da illita, com íons de potássio adsorvidos nas camadas. Fonte: Adaptado de Konan, et al. (2007)

A desidratação das illitas di - ou tri-octaédricas ocorre em fases. A maior parte da água adsorvida à superfície das partículas e a pequena quantidade da água que pode estar interestratificada nas lâminas de illita perde-se rapidamente abaixo dos 110°C, e a restante mais lentamente entre os 110°C e 350°C. A água formada pela expulsão dos íons $(OH)^-$ é expelida rapidamente em uma segunda fase entre 350°C e 600°C, sendo o restante perdida por aquecimento em temperaturas mais elevadas. (DEER, et al., 2010). As illitas e as illitas/esmectitas são os minerais das argilas mais abundantes nas rochas sedimentares e podem formar-se a partir de uma grande variedade de precursores incluindo a muscovita, a caulinita e o feldspato, mas as suas principais ocorrências são originadas por processos diagenéticos/metamórficos de baixo grau (metamorfismo de soterramento) que atuaram sobre as esmectitas (DEER, et al., 2010).

A montmorilonita é uma das principais esmectitas, trata-se de um silicato laminar di-octaédricos 2:1. Essa família de minerais contém duas folhas de tetraedros de sílica. As folhas octaédricas podem ser dos dois tipos: dioctaédrico ou trioctaédrico. Os octaedros são ligados entre si por compartilhamento de seus seis vértices. Dessa forma, no tipo trioctaédrico cada ânion está ligado a três cátions e ligado a dois no tipo dioctaédrico onde o terceiro sítio fica vago (HUNNUR, 2006). Diferenciando-se da illita principalmente pelos tipos e hidratação dos cátions adsorvidos entre camadas. O empilhamento das camadas nas esmectitas é geralmente desordenado, o que provoca nos difratogramas de raios X, bandas difusas. Algumas esmectitas di-octaédricas apresentam uma ordenação parcial, que permite o aparecimento de algumas reflexões nítidas. A água intercamada das

esmectitas é perdida, na sua maior parte, por aquecimento entre 100°C e 250°C, e em 300°C é iniciada a perda lenta da água de constituição. A perda rápida da água começa em 500°C e completa-se em torno de 750°C. A desidratação da montmorilonita é, parcialmente reversível, desde que não seja levada ao extremo, e mesmo depois do aquecimento a 600°C pode recuperar-se lentamente alguma quantidade de água intercamadas. As saponitas e as esmectitas com elevados teores em ferro decompõem-se geralmente a temperaturas inferiores. Quando aquecidas acima de 600°C a decomposição ocorre levando a formação de fases de altas temperaturas tais como cristobalita, mulita, cordierita ou para um composto do tipo espinélio.

Montmorilonita apresenta com frequência alguma substituição de Si por Al, podendo ser representada pela fórmula química $Al_{4-y}Mg_y[Si_{8-x}Al_xO_{20}](OH)_4X^+_{x+y}$, onde X é o número de cátions monovalentes intercamadas e $y > x$ (DEER, et al., 2010). Segundo Brindley (1951) um grupo de minerais com diferentes composições químicas, mas que apresentam o difratograma de raios X semelhante ao da montmorilonita podem ser considerados como tendo o mesmo tipo de estrutura e são denominados de montmorilonitóides. Estes perdem suas hidroxilas entre 400°C e 700°C, mas a estrutura cristalina é preservada até 800°C, no caso das estruturas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconsoíta), nas estruturas trioctaédricas (saponita, sauconita, hectorita) a perda das hidroxilas destrói a estrutura cristalina. Em cerca de 880°C ocorre a destruição do reticulado cristalino e em 930°C ocorre a formação de mulita (SANTOS, 1989).

4.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

4.3.1 MATÉRIAS-PRIMAS DAS CERÂMICAS ATUAIS

As areias coletadas na margem dos rios Paraíba e Muriaé e na praia de Atafona, para serem usadas como antiplástico, foram analisadas por RPE para

identificar se as mesmas apresentam ferro em sua estrutura ou como impurezas, que poderia interferir no espectro de RPE da amostra de cerâmica.

A figura 35 apresenta os espectros de RPE das areias que foram coletadas na região para serem usadas como antiplástico na confecção das cerâmicas atuais. As três areias coletadas apresentam sinais de Fe^{3+} em $g = 2$ com largura de linha pico a pico ($\Delta W_{pp} \cong 800\text{G} - 925\text{G}$) com pequenas intensidades pico a pico ($(\Delta H_{pp} \cong 0,08-0,15 \text{ u. a.})$). Segundo Prescutti *et al* (2005) essa linha é devido ao Fe^{3+} em sítios octaédricos. Bensimon *et al* (1999; 2000) afirmam ser referente a espécies hidratadas de ferro em ordenamento superparamagnético que podem ser Fe_xO_y ou FeOOH . A baixa intensidade desse sinal indica pequena concentração deste íon, uma vez que a intensidade do espectro de RPE é diretamente proporcional à concentração de Fe^{3+} na amostra (EATON *et al*, 2010; ABRAGAM e BLEANEY, 1986). Todas as amostras possuem linha em $g=4$, que corresponde ao Fe^{3+} em sítio de ortorrômbico (BENSIMON *et al*, 1999, 2000; TANI *et al*, 1997; BARTOLL e TANI, 1998), bem como um sinal axial estreito ($g_{\perp} = 2.00395$ e $g_{\parallel} = 2.005192$) devido à espécie paramagnética $\text{E}'(\cong \text{Si}\bullet)$, o qual representa um elétron aprisionado em uma vacância de oxigênio (BARTOLL e TANI, 1998; BENSIMON *et al.*, 2000; MANGUEIRA *et al.*, 2011).

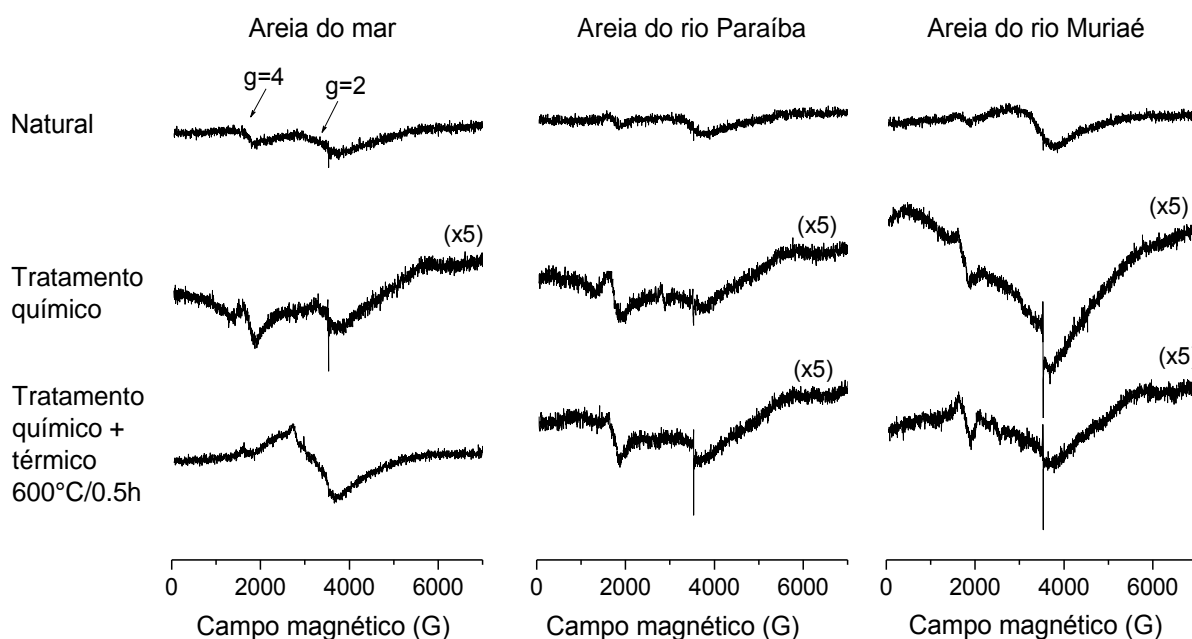


Figura 35: Espectro de EPR das amostras de areia do mar coletada em Atafona e dos rios Paraíba do Sul e Muriaé.

Para determinar a contribuição da areia para o espectro de RPE das cerâmicas atuais, foi empregado um tratamento químico proposto por Watanabe *et al.* (2008), e descrito na seção 3.3. Após o tratamento químico, o ferro presente na superfície dos grãos das areias de rio é removido, e os sinais das amostras aquecidas em 600°C/0,5h são semelhantes. Entretanto, o ferro contido na areia do mar parece estar presente na estrutura, pois o tratamento químico não foi eficiente na sua remoção. Após o aquecimento em 600°C/0,5h provavelmente o Fe²⁺ presente na estrutura oxidou em Fe³⁺ originando o sinal observado. A areia do rio Paraíba do Sul foi escolhida para a preparação das cerâmicas atuais, por conter menos impurezas.

A figura 36 mostra os espectros de RPE da argila aquecida em 600°C/0,5h e da areia do Rio Paraíba do Sul, usadas para produzir as cerâmicas atuais, e os espectros das partes clara e escura da cerâmica. A área do espectro de RPE da areia tratada quimicamente e termicamente é mais de 100 vezes menor que a área do espectro da argila aquecida nas mesmas condições. Os espectros das cerâmicas atuais são da mesma ordem de grandeza dos espectros de argila aquecida. Portanto, a areia possui sinal de ferro com intensidade desprezível, em relação ao sinal da argila.

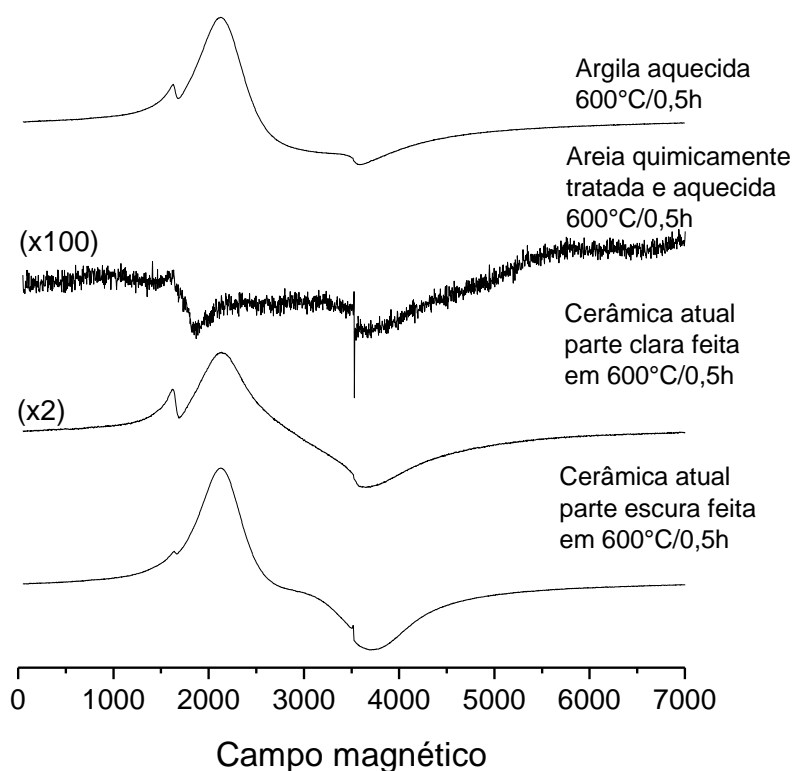


Figura 36: Espectros de RPE da argila aquecida a 600°C/0,5h e da areia tratada quimicamente e aquecida a 600°C/0,5h, seguido dos espectros das partes clara (externa) e escura (interna) da cerâmica atual feita em 600°C/0,5h.

Como observado por DRX (seção 4.2), a amostra de argila de Campos apresenta, dentre outros minerais, caulinita, em sua composição. O ferro pode estar presente na estrutura da caulinita por substituição isomórfica do Al^{3+} por Fe^{3+} (DEER *et al.*, 2010). Por essa razão, para investigar a contribuição desse mineral no espectro de RPE da argila foi analisada uma amostra de caulim. Segundo Silva (2013) pode-se considerar caulim o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Embora a caulinita seja seu principal constituinte, outros minerais são geralmente encontrados, tais como mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio. Na figura 37 são mostrados os espectros de RPE da argila e do caulim.

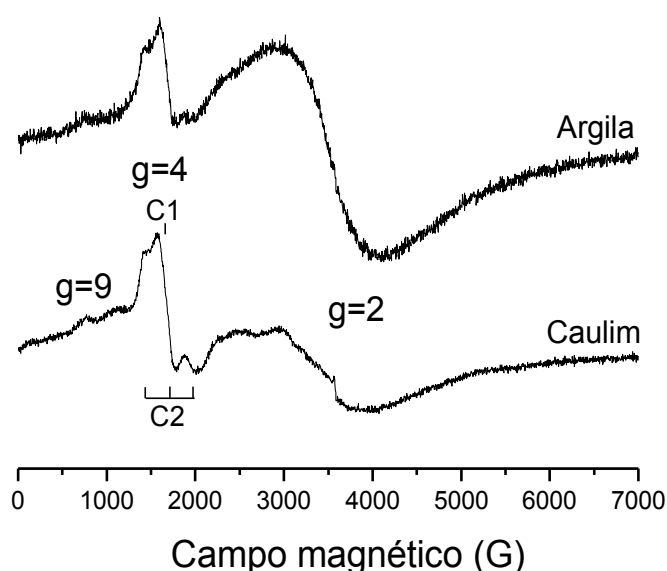


Figura 37: Espectros de RPE de Fe^{3+} de amostras de argila de Campos sem tratamento e de uma amostra padrão de caulim.

O espectro da argila e o espectro de caulim natural exibem uma coincidência na região em $g = 4$, sugerindo que esse sinal pode estar associado à presença de Fe^{3+} em caulim. Além do sinal em $g=4$, o espectro da argila é composto também por uma linha Gaussiana isotrópica centrada em $g = 2$ ($\Delta W_{pp} \cong 1140$ G), e uma linha estreita ($\Delta W_{pp} \cong 20$ G) em $g = 2,003$, simulada com o programa WinEPR Simfonia (1994-1996). Este sinal ainda não identificado foi observado em cerâmicas arqueológicas por Bartoll e Ikeya (1997).

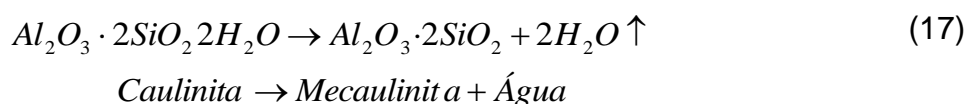
Segundo Hall (1980), o espectro de RPE da maioria das caulinitas além da ressonância em torno de $g = 2$, apresenta três linhas na região de $g = 4$, e uma linha em $g = 9,0$. Variações consideráveis na largura da linha geral ocorrem entre

diferentes amostras, que só podem ser parcialmente explicadas por contribuições de ressonâncias de Fe^{3+} devido às fases mineralógicas com impurezas ricas em ferro, tais como micas. Os espectros são atribuídos a dois sítios substitucionais distintos de Fe^{3+} , cujas ressonâncias se sobrepõem parcialmente. No centro paramagnético C1 a linha é isotrópica em $g = 4,2$, no centro C2 são observadas três linhas correspondentes aos valores ($g_z = 4,9$ $g_x = 3,7$ e $g_y = 3,5$), que segundo Hall (1980) são consistentes com simetria ortorrômbica e o último dos dois costuma ser mal definido em espectros de pó. Segundo Hall (1980) a população relativa do centro paramagnético C1, em relação ao C2, aumenta de acordo com a diminuição da cristalinidade da caulinita, por isso, o centro paramagnético C2 não é bem definido em amostras que passaram por tratamentos térmicos.

A amostra de caulim usada para comparar com a argila de Campos foi submetida a aquecimentos isotérmicos em 550°C e 600°C durante 0,5 h em ambiente semi-oxidante, o mesmo usado para as argilas, para observar a contribuição que o Fe^{3+} presente neste mineral poderia causar nos espectros de RPE das cerâmicas e argilas. Os resultados são mostrados na figura 38.

O centro paramagnético C2 em $g=4$ desaparece após os tratamentos térmicos. Além disso, o sinal largo ($\Delta H_{pp} = 1135$ G) em $g=2$ desaparece restando apenas o sinal estreito ($\Delta W_{pp} = 24$ G) em $g = 2,008$.

Quando a caulinita é aquecida acima de aproximadamente 500°C (Rice, 2005), a remoção dos grupos OH^- resulta em um mineral alterado denominado de metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), como mostra a equação 17 (TOLEDO, 2003). Gardolinski *et al* (2003) observaram essa transição em caulinita pura em temperatura igual a 529°C .



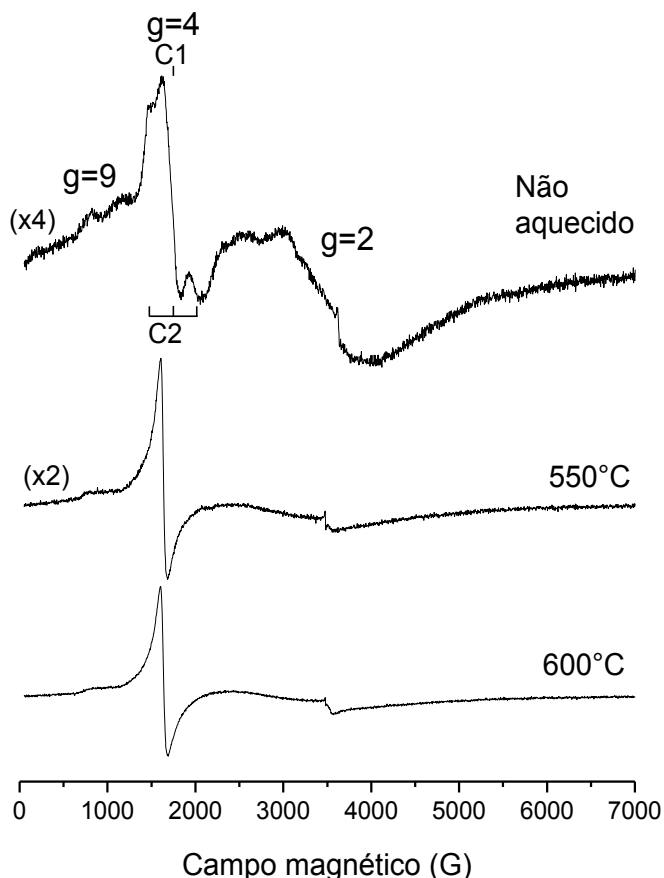
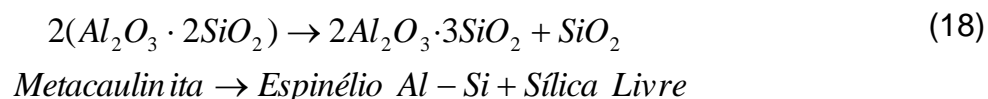


Figura 38: Espectros de caulim não aquecido e tratados termicamente em 550°C e 600°C. Os centros paramagnéticos C1 e C2 são mostrados no primeiro espectro e, como observado por Hall (1980), o centro paramagnético C2 é eliminado com os tratamentos térmicos.

Segundo Rice (2005) a estrutura cristalina da metacaulinita é ligeiramente desordenada, sendo difícil de estudar por difração de raios X, mas com a espectroscopia fotoeletrônica por raios X, as partículas apresentam uma estrutura muito semelhante à da caulinita original. Em torno de 950 °C a estrutura da metacaulinita se divide em sílica livre e espinélio, um produto alterado rico em alumina, como mostra a equação 18 (TOLEDO, 2003).



O espectro do caulim aquecido a 600°C/0,5h foi comparado com as partes da cerâmica atual feita nas mesmas condições, para observar a contribuição desse mineral no seu espectro. A figura 39 mostra a comparação, onde se observa a coincidência da linha de ressonância em g=4, reforçando a possibilidade de o sinal em g=4 ser devido ao ferro presente na estrutura do metacaulim.

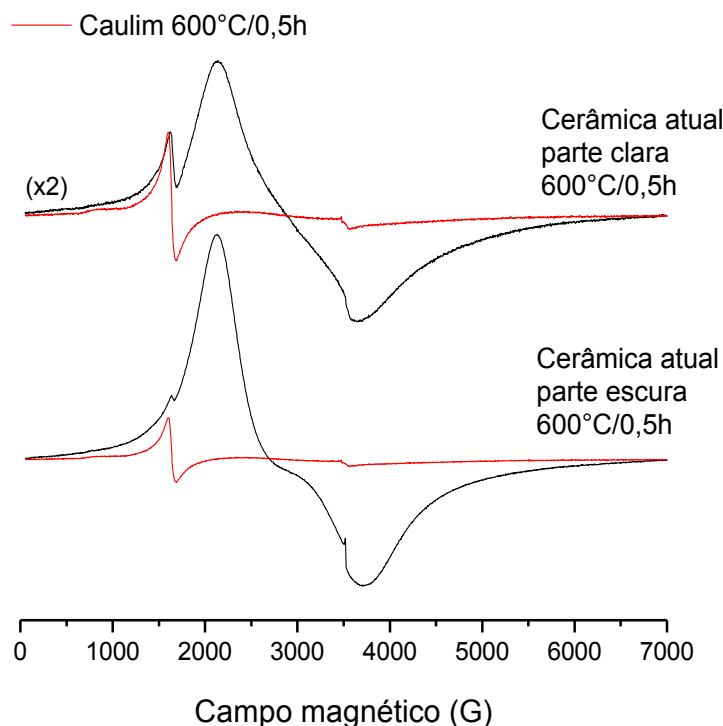


Figura 39: Comparação do espectro do caulim aquecido em 600°C/0,5h com as partes da cerâmica atual feita nas mesmas condições.

4.3.2 CERAMICAS ATUAIS

Em todos os espectros das cerâmicas atuais foram observados os sinais do Fe^{3+} em $g = 2$ ($\Delta W_{pp} \cong 1500 \text{ G}$), e em $g=4$ que pode ser de 10 a 1000 vezes menor que a linha em $g = 2$, dependendo da temperatura e da parte da cerâmica. Na parte clara, os sinais em $g = 4$ são 10 vezes menor até a temperatura de 700°C, onde a diferença aumenta para 100 vezes. Na parte escura, a cerâmica feita em 500°C tem sinal 10 vezes menor que em $g = 2$, em 550°C e 600°C o sinal é 100 vezes menor, e em 650°C e 700°C esse valor aumenta para 1000 vezes. E em algumas amostras, foi observado também o sinal estreito ($\Delta W_{pp} \cong 20\text{G}$) em $g= 2,003$.

A figura 40 apresenta os espectros das partes das cerâmicas atuais feitas em duas etapas e a figura 41 mostra os espectros das cerâmicas atuais feitas em uma única etapa.

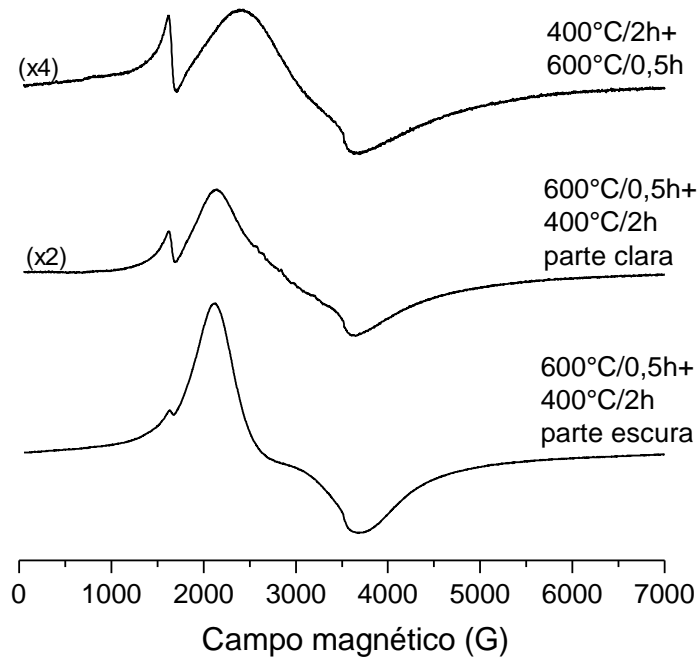


Figura 40: Espectros de RPE das cerâmicas atuais feitas em duas etapas.

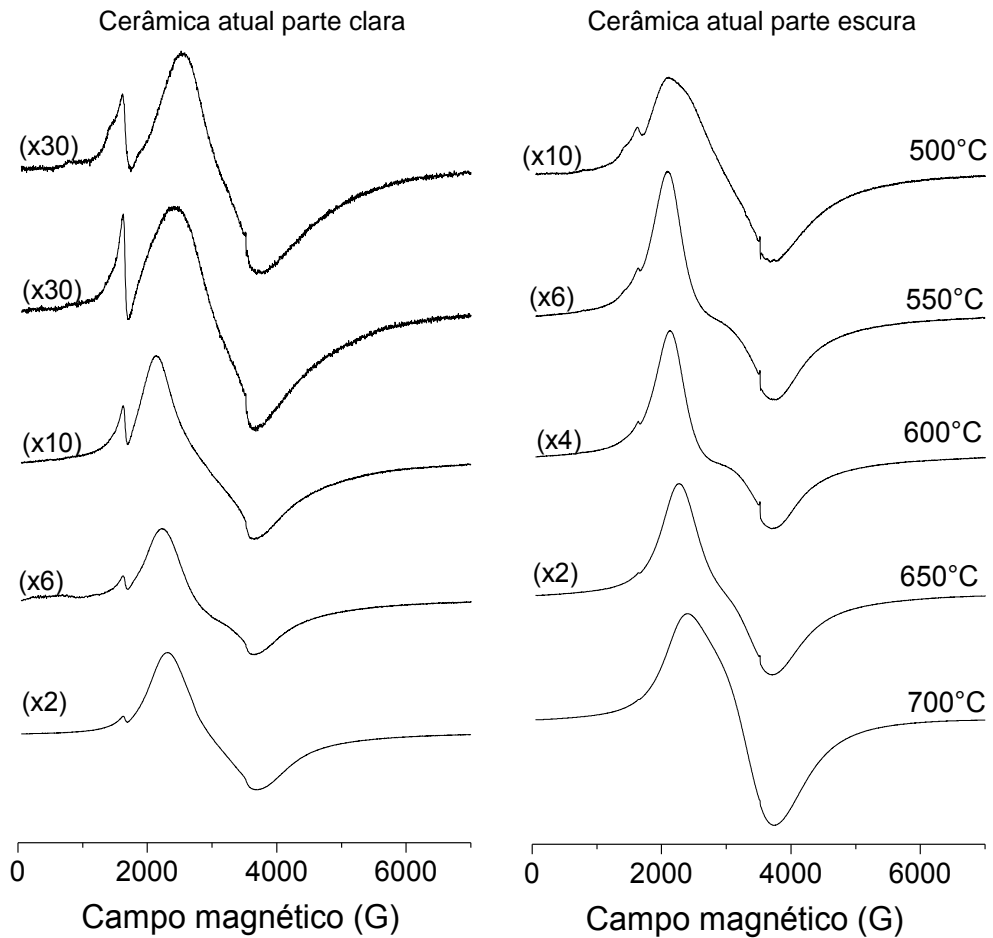


Figura 41: Espectros de RPE das cerâmicas atuais partes clara (externa) e escura (interna) com suas respectivas temperaturas de queima, que foram feitas em uma única etapa em ambiente oxidante durante 0,5 h.

Em todas as temperaturas de queima, a parte escura das cerâmicas atuais (coração negro) apresenta maior concentração de Fe^{3+} . Nesta parte, a intensidade do sinal em $g = 4$ é menor em relação ao sinal em $g = 2$. Além disso, em ambas as partes a medida que a temperatura de queima aumenta, a intensidade do sinal em $g = 4$ diminui em relação ao sinal em $g = 2$.

Os espectros das cerâmicas atuais feitas em duas etapas começando com $600^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ seguida de $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ são idênticos aos da cerâmica atual feita em uma única etapa em $600^\circ\text{C}/0,5\text{h}$. Por outro lado, a cerâmica feita em duas etapas começando com $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ seguida de $600^\circ\text{C}/0,5\text{h}$, que possui apenas uma cor, apresenta espectro semelhante à parte clara da cerâmica feita em uma etapa em $550^\circ\text{C}/0,5\text{h}$. Esse resultado indica que os primeiros minutos de queima são responsáveis pelas alterações observadas nos espectros das cerâmicas em decorrência da oxidação do Fe^{2+} em Fe^{3+} . Além disso, a variação na forma do sinal das partes de uma mesma cerâmica, pode ser atribuída ao ambiente e a temperatura de queima pois o tempo é o mesmo. É possível que haja um gradiente de temperatura entre as partes de uma mesma amostra, bem como ambientes diferentes de queima, uma vez que o interior fica mais protegido do oxigênio pela parte externa. Segundo Felicíssimo (2004), a atmosfera de queima é definida por um balanço dos gases presentes durante o processo.

As cerâmicas atuais feitas com diferentes tempos secagem antes da queima, apresentam espectros de RPE idênticos entre si, independentemente do tempo utilizado; porém, durante a preparação amostras com tempo de secagem menor que 10 dias frequentemente apresentavam rachaduras durante a queima. Portanto, para a preparação de todas as cerâmicas atuais foi usado o tempo de secagem de 10 dias.

4.3.3 CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS (URNAS FUNERÁRIAS)

Em todos os espectros das partes das cerâmicas arqueológicas M e G, foram observadas as duas linhas associadas ao Fe^{3+} observadas na argila, a linha intensa e larga ($\Delta W_{pp} \cong 1200\text{G} - 1300\text{G}$) em $g = 2$ e linha em $g = 4$, como mostra a figura 42.

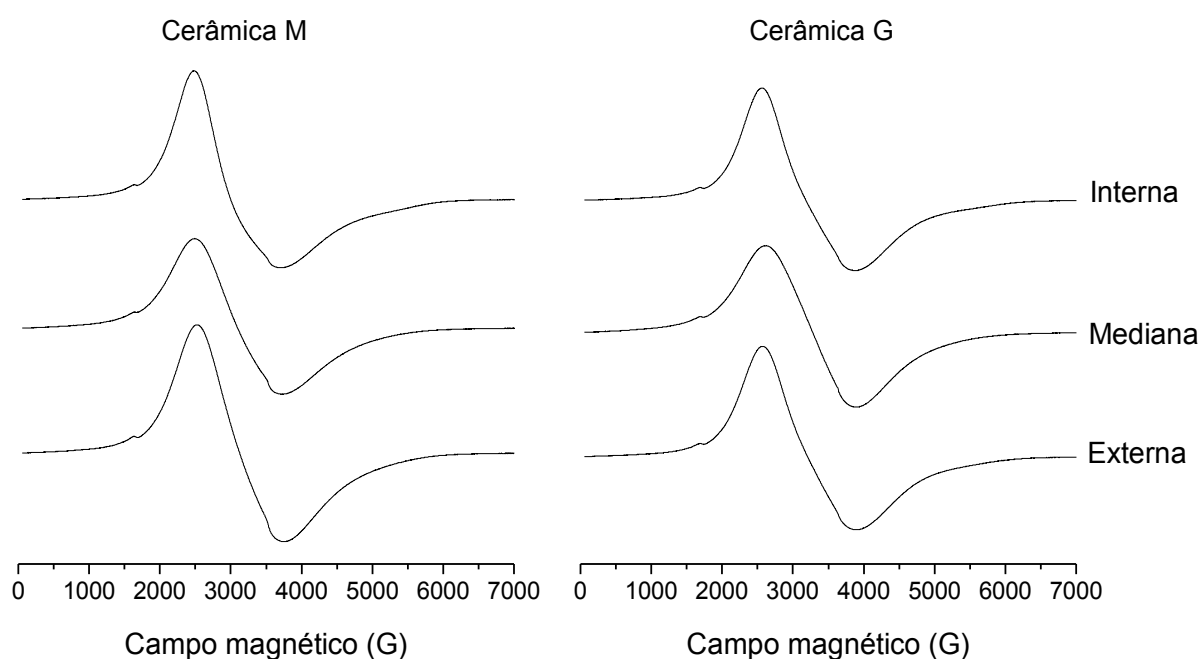


Figura 42: Espectros de RPE das partes das cerâmicas arqueológicas M e G.

As três partes das duas cerâmicas arqueológicas exibem espectros de RPE semelhantes entre si sugerindo que independente das partes foram submetidas ao mesmo ambiente de queima e não possuem gradiente de temperatura ao longo de sua espessura. A diferença de coloração entre as partes segundo Damiani (1992) pode ser devido à dificuldade que a matéria orgânica tem de ser expulsa, na forma de gases, do interior da cerâmica, tornando-o escuro.

4.3.4 ARGILA AQUECIDA EM TRÊS AMBIENTES

Os espectros das amostras de argila aquecida em ambientes diferentes são mostrados na figura 43. Todos os espectros apresentam as linhas de ressonância em $g=2$ ($\Delta W_{pp} \cong 1200G$) e em $g=4$ observadas nas cerâmicas atuais e arqueológicas. A intensidade relativa da linha em $g=4$ é mais significativa nos tratamentos oxidante e semi-oxidante, e é desprezível no tratamento redutor. Esse resultado pode ser devido ao fato do sinal em $g=2$ ser mais intenso na parte escura das cerâmicas, por ser um sinal muito largo pode estar encobrindo parte do sinal em $g = 4$. As amostras de argila aquecidas em ambiente redutor apresentam além desses dois sinais, o sinal em $g=2,0035$ mais intenso que qualquer amostra feita nos demais ambientes, este sinal é estável com a temperatura pelo menos até $700^{\circ}C$ (MANGUEIRA *et al*, 2011).

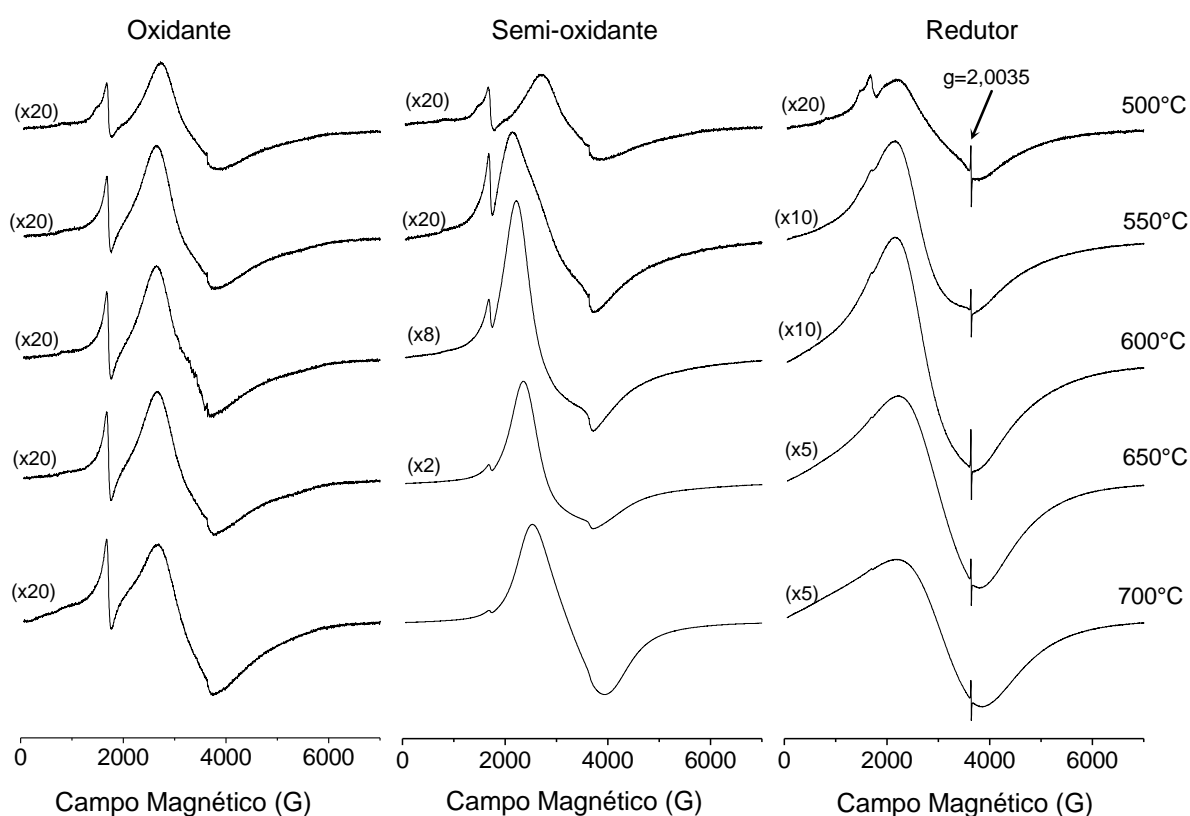


Figura 43: Espectros das amostras de argila submetidas tratamentos térmicos oxidante, semi-oxidante e redutor.

4.3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DOS ESPECTROS DE ARGILA E CERÂMICA

A seguir são mostrados os parâmetros dos espectros: área, largura da linha pico-a-pico (ΔW_{pp}) e simetria³ das cerâmicas arqueológicas, atuais e das argilas aquecidas nos três ambientes. A área dos espectros da argila aquecida em função da temperatura de queima é mostrada na figura 44-A, e na figura 44-B são mostradas as áreas dos espectros das cerâmicas atuais e arqueológicas G e M (MANGUEIRA *et al.*, 2013). A área dos espectros é diretamente proporcional à concentração de Fe^{3+} , então, concentrações idênticas deste íon em duas amostras refletem áreas idênticas dos espectros de RPE, e indicam que elas foram submetidas aos mesmos processos de oxidação de Fe^{2+} e, portanto, sugere que foram preparadas nas mesmas condições de queima.

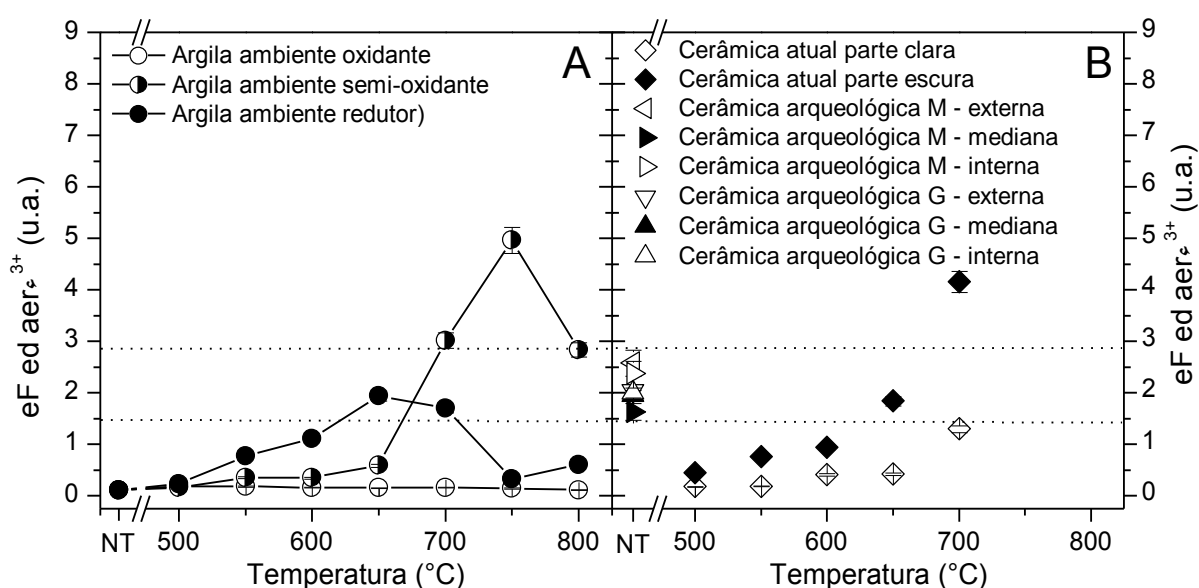


Figura 44: Área dos espectros de RPE de Fe^{3+} da argila (A) e das cerâmicas atuais e arqueológicas (amostras M e G) (B). O eixo de temperatura representa as temperaturas dos tratamentos térmicos, para a argila, e as temperaturas de fabricação, para as cerâmicas atuais. NT significa amostra Não Tratada termicamente.

As áreas dos espectros das argilas aquecidas em ambientes diferentes são semelhantes apenas até 500°C. A partir dessa temperatura, o sinal de Fe^{3+} na argila

³ A simetria é obtida pela razão da intensidade do pico acima da linha de base pela intensidade do vale abaixo dessa linha. Quando o espectro é simétrico, esses valores são iguais, e a razão equivale a 1, ou seja, quanto mais próxima a simetria for de 1 mais simétrico é o espectro.

aquecida em ambiente redutor possui área maior que a argila aquecida nos demais ambientes. Essa mesma diferença é observada nas partes da cerâmica atual, cuja área dos espectros das partes escuras coincide com as dos espectros da argila aquecida em ambiente redutor, e os das partes claras com as argilas aquecidas em ambiente semi-oxidante, até 650°C. Esse resultado sugere que durante a queima e o resfriamento, as partes das cerâmicas atuais foram expostas à ambientes diferentes de queima, no qual apenas as partes externas ficaram submetidas ao ambiente com predominância de oxigênio enquanto que a parte mediana teve menos ou nenhum contato, durante esses processos.

Comparando as partes das cerâmicas arqueológicas com as argilas é possível observar que os espectros das partes claras (externa e interna) da cerâmica M possui áreas maiores que os da sua parte escura (mediana); enquanto que na cerâmica G as três partes apresentam áreas similares. As áreas dos espectros das partes claras da cerâmica arqueológica M são mais parecidas com as das argilas aquecidas em ambiente semi-oxidante em 700°C, enquanto que as partes escuras possuem área dos espectros similares a aquelas das argilas aquecidas em ambiente redutor entre 650°C e 700°C. A cerâmica arqueológica G possui área dos espectros parecida com a argila aquecida em ambiente redutor em 650°C. Então, a área do espectro de RPE do Fe^{3+} indica que as cerâmicas arqueológicas foram preparadas entre 650°C e 700°C. Portanto, a comparação entre argila aquecida e cerâmica, usando a área total do espectro de Fe^{3+} , indica o ambiente e a temperatura de queima das cerâmicas.

A figura 45 mostra a largura de linha pico a pico em $g=2$, das argilas aquecidas, cerâmicas arqueológicas e cerâmicas atuais. A largura de linha dos espectros das argilas aquecidas em ambiente oxidante e semi-oxidante até 500°C, a partir dessa temperatura as larguras de linha da argila aquecida em ambiente semi-oxidante tornam-se maiores. Porém, esses dois conjuntos de amostras possuem comportamento descendente semelhante a partir de 500°C. As argilas aquecidas em ambiente redutor apresentam largura dos espectros maior que a das amostras feitas em ambiente oxidante e semelhante a das aquecidas em ambiente semi-oxidante entre 550°C e 650°C, porém com comportamento ascendente a partir de 550°C, sendo a largura máxima em 700°C, tornando a ser coincidente com a argila aquecida em ambiente semi-oxidante em 750°C.

As partes das cerâmicas atuais feitas a cima de 600°C possuem a mesma largura de linha, abaixo desta temperatura, os espectros das partes claras possuem larguras menores que os das partes escuras. Apenas as partes escuras das cerâmicas atuais apresentam largura de linha coincidente com alguma argila aquecida, nesse caso com a àquela aquecida em ambiente semi-oxidante. Como os valores obtidos para as larguras de linha das cerâmicas atuais e das argilas não foram correspondentes para todas as amostras de cerâmica atual, conclui-se que no caso dessas amostras, a largura de linha não se mostra adequada para identificar as condições de queima das cerâmicas.

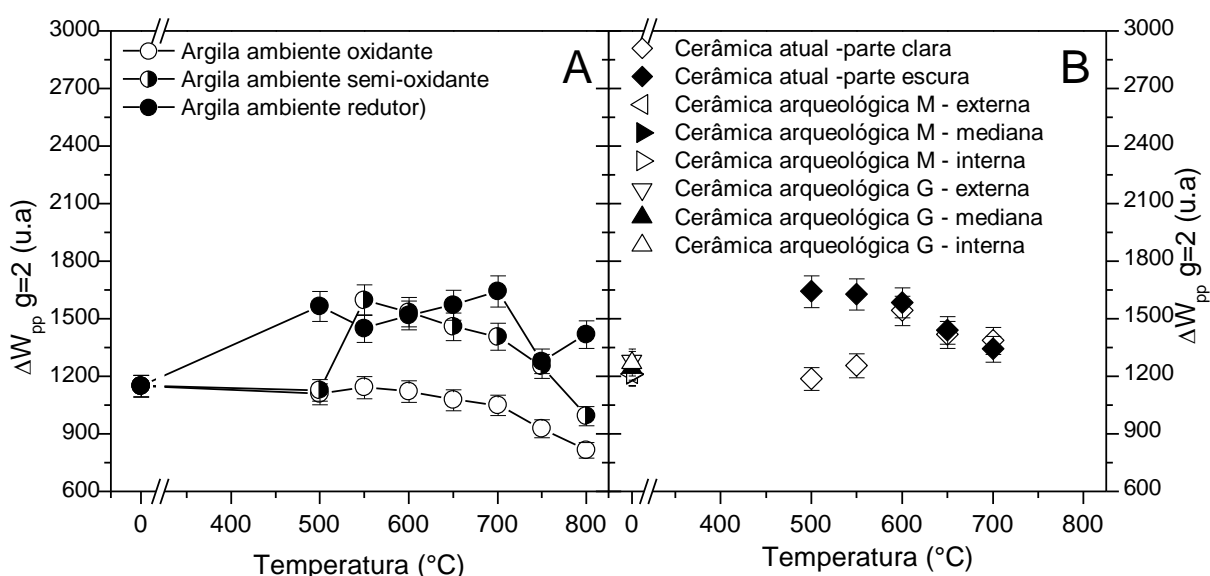


Figura 45: Largura da linha em $g=2$ pico-a-pico das amostras de (A) argila em três ambientes, (B) cerâmicas atuais e arqueológicas.

A simetria dos espectros é apresentada na figura 46, onde se observa maior simetria (valor próximo de 1) na argila natural e na argila aquecida em 500°C em ambiente oxidante, bem como nas argilas feitas em 800°C em ambiente redutor e oxidante. As cerâmicas atuais com sinais mais simétricos são as feitas em 550°C em ambiente oxidante e 700°C em ambiente redutor. Porém, as cerâmicas atuais não exibem valores de simetria correspondentes aos da argila aquecida na mesma temperatura. Comparando a simetria dos espectros das cerâmicas arqueológicas com os das atuais observa-se que as cerâmicas arqueológicas possuem simetria maior que 1, ou seja, possuem pico acima da linha de base mais intenso que o vale abaixo desta linha, o que também é observado na maioria das cerâmicas atuais. Além disso, as partes claras das cerâmicas arqueológicas são mais assimétricas (valores mais afastados de 1), que as partes escuras, mas, no caso das cerâmicas

atuais não há um padrão. Por essas razões, conclui-se que para essas amostras a simetria dos sinais não pode ser usada para indicar a temperatura de queima de cerâmicas.

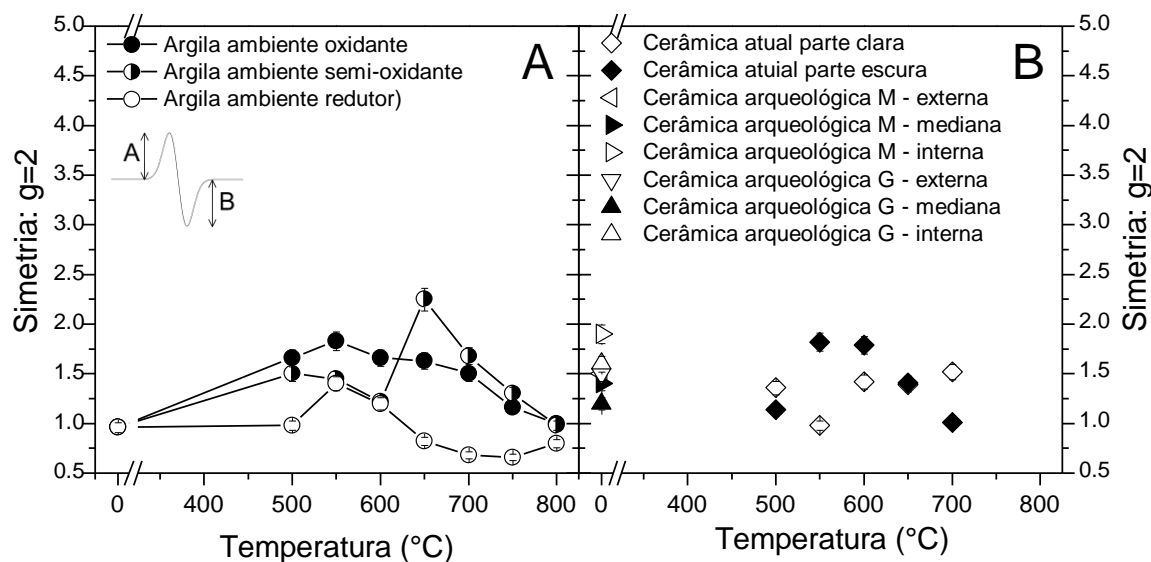


Figura 46: Simetria da linha em $g = 2$ dos espectros das amostras de (A) argila aquecida e (B) cerâmicas atuais e arqueológicas.

Além da área total dos espectros foi comparada também a intensidade do sinal em $g = 4$, pois segundo DOBOSZ E KRZYMINIEWSKI (2007), a alteração mais significativa observada no espectro de EPR de argilas é em relação ao sinal em $g = 4$, e ao comparar a intensidade desta linha em uma argila aquecida em uma temperatura conhecida com um espectro e cerâmica é possível identificar a temperatura de queima da cerâmica.

Para realizar a comparação entre cerâmicas atuais, arqueológicas e argila aquecida, foi usada a intensidade pico a pico (ΔH_{pp}) da linha de Fe^{3+} em $g = 4$. Na figura 47 são mostradas as variações das intensidades pico-a-pico das linhas em $g = 4$ em função da temperatura das amostras de argila (Figura 46-A) e das cerâmicas atuais e arqueológicas (Figura 46-B) (MANGUEIRA *et al.*, 2013).

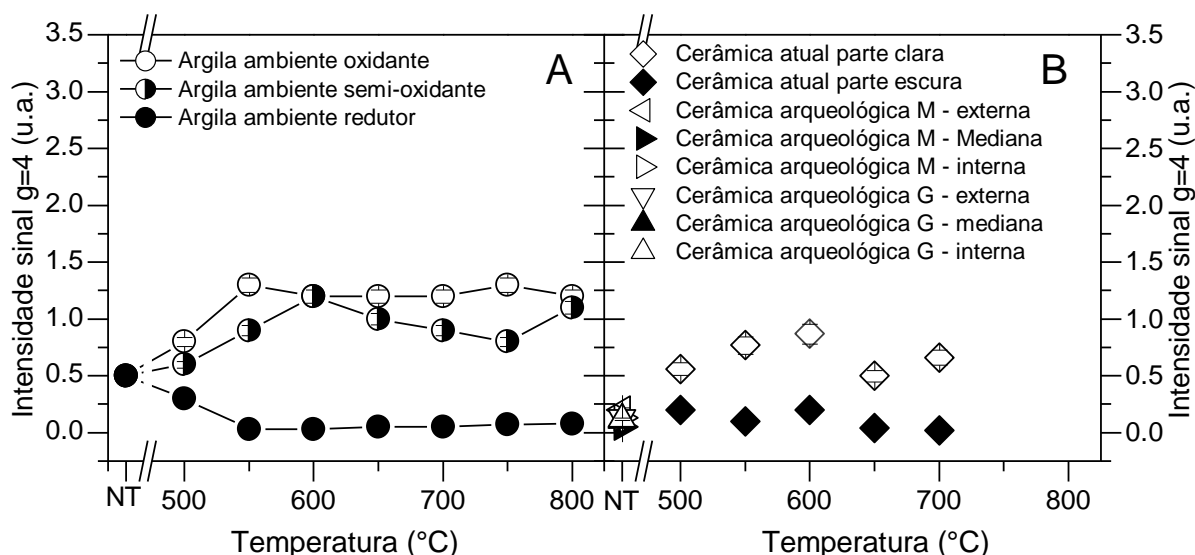


Figura 47: Comparação das intensidades dos sinais de Fe³⁺ em g = 4 com argila aquecida na mesma temperatura de produção das cerâmicas

Todas as amostras de argila aquecida em ambiente redutor possuem linhas em g = 4 menos intensas que as observadas nas amostras aquecidas em ambiente oxidante e semi-oxidante. Nos tratamentos térmicos feitos em ambiente redutor e oxidante esse sinal não apresenta variação de intensidade a partir de 550°C. No tratamento térmico semi-oxidante, a linha em g = 4 exibe intensidade máxima em 600 °C.

Os sinais de g = 4 de argilas queimadas em ambientes semi-oxidante têm intensidades e comportamentos semelhantes às partes claras das cerâmicas atuais. As partes escuras possuem intensidade semelhante às das argilas aquecidas em ambiente redutor. Todas as cerâmicas arqueológicas mostraram linha em g = 4 com baixa intensidade sendo que as partes claras (interna e externa) são um pouco mais intensas que a parte escura (mediana). Mas, o sinal em g=4 de todas as partes de ambas as cerâmicas arqueológicas possuem intensidades semelhantes às partes escuras das cerâmicas atuais e das argilas aquecidas em ambiente redutor.

Desta forma, a comparação do comportamento da linha de g = 4 em função da temperatura e do ambiente de queima sugere que as cerâmicas arqueológicas foram feitas em ambiente redutor. O ambiente redutor, neste caso, se refere a queima realizada com escassez de ar e não necessariamente dentro de estruturas fechadas, como fornos, podendo ser devido à eficiência de coberturas feitas de madeira sobre as cerâmicas para queimá-las. Nesse caso, a cor clara das margens pode ser

atribuída a oxidação durante o resfriamento, pois de acordo com Orton et al. (2008), é possível obter um perfil de cerâmica com margens claras em uma queima redutora, se o resfriamento for oxidante, cerâmicas feitas dessa forma apresentam separação entre as porções de cor bem definidas, como é o caso das cerâmicas arqueológicas.

4.3.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DOS ESPECTROS DE CERÂMICAS REAQUECIDAS

Foram realizados dois tipos de reaquescimentos em cada parte de uma das cerâmicas atuais, um deles variando o tempo reaquescimento e o outro variando a temperatura. A figura 48 mostra as áreas dos espectros de RPE obtidas dos reaquescimentos realizados em 600°C em diversos tempos, na mesma amostra de ambas as partes da cerâmica atual preparada em 600°C/0,5 h. A partir de 2 h de reaquescimento das partes da cerâmica, as áreas dos espectros das duas partes são praticamente estáveis, embora o sinal da parte escura (interna) tenda a um pequeno aumento.

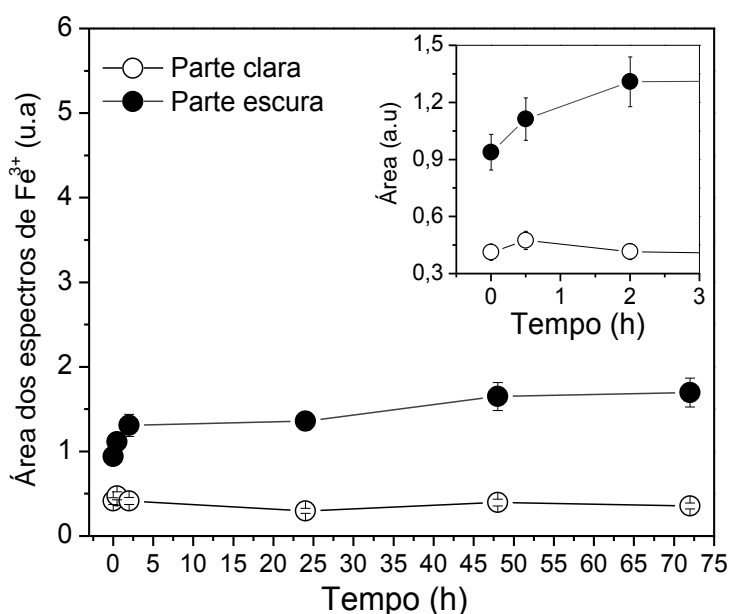


Figura 48: Cerâmica atual reaquescida na temperatura em que foi feita (600°C), variando o tempo de reaquescimento de 0,5 h até 72 h.

A figura 49 apresenta as áreas dos espectros obtidos de uma mesma amostra de cerâmica atual feita em 600°C/0,5h e reauecida em diversas temperaturas durante esse mesmo tempo. Como resultado, observou-se que reauecimentos feitos na mesma amostra variando a temperatura não apresentam variações na área dos espectros de ambas as partes em reauecimentos até 700°C. Em 800°C observa-se uma redução em aproximadamente metade da área dos espectros.

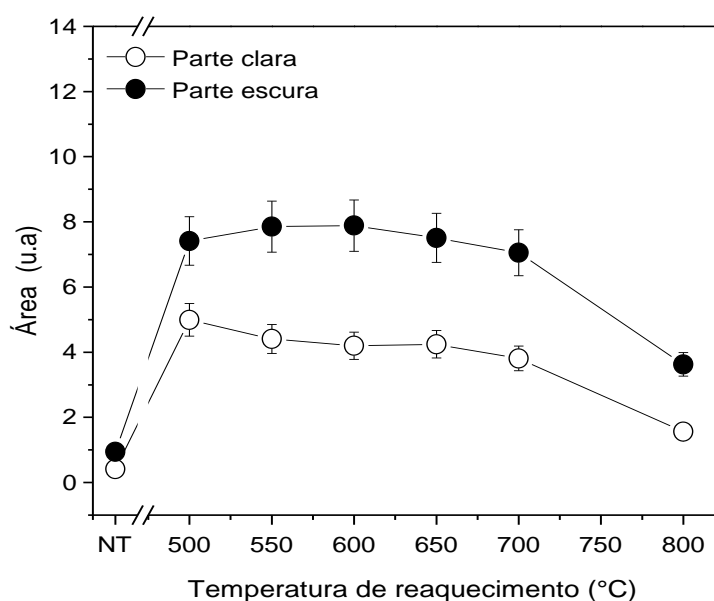


Figura 49: Área dos sinais de Fe^{3+} de uma única amostra de cada parte da cerâmica atual aquecida sucessivas vezes em várias temperaturas durante 0,5 h.

Alguns autores afirmam que quando as cerâmicas são reauecidas em temperaturas superiores àquelas em que foram feitas são observadas alterações nos espectros (FELICISSIMO *et al.*, 2010; RICE, 2005; BARTOLL e TANI, 1998; WARASHINA *et al.*, 1981). Entretanto, foram observadas alterações na área dos espectros apenas em 800°C, temperatura 200°C acima daquela na qual a cerâmica foi feita. Esse resultado mostra que este método tem uma margem de erro grande não sendo possível identificar a temperatura de queima da cerâmica.

Outros aquecimentos foram realizados usando amostras da cerâmica atual diferentes para cada temperatura. Estes reauecimentos mostram que as partes claras das cerâmicas atuais (figura 48-A) não apresentam alteração com os reauecimentos até 700°C (MANGUEIRA *et al.*, 2013). Segundo Presciutti (2005) o sinal de ressonância em $g = 2$ torna-se mais intenso à medida que a temperatura

aumenta, chegando ao máximo em 800°C, devido à oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Porém, para as cerâmicas produzidas em todas as temperaturas, os sinais da parte clara são reduzidos. Sendo assim, a reação de oxidação de todos os íons Fe^{2+} ocorreu durante a produção da cerâmica. As partes escuras das cerâmicas atuais (figura 48-B) só apresentam o aumento no sinal de EPR do Fe^{3+} em amostras feitas em temperaturas menores que 650°C e reaquecidas em temperaturas maiores que 700°C. Esse aumento independe da temperatura de confecção, pois para todas as amostras (feitas abaixo de 650°C) ele ocorre a partir de 700°C. Isso sugere que o reaquecimento da própria cerâmica não é um bom indicador de temperatura de queima.

As cerâmicas arqueológicas G e M não apresentam aumento de intensidade do sinal de Fe^{3+} com a temperatura de reaquecimento de um mesmo fragmento (Figura 50- C e D). Este resultado conduz a conclusão inicial de que estas cerâmicas foram aquecidas em temperaturas maiores que 800°C, pois segundo Felicissimo *et al* (2010); Rice (2005); Bartoll e Tani (1998); Warashina *et al* (1981), o reaquecimento de uma cerâmica produz alterações no seu espectro de RPE em temperatura imediatamente acima da qual esta foi feita. No entanto, as cerâmicas atuais reaquecidas (Figura 50-A) mostram que a área dos espectros da parte clara das amostras não é alterada pelos reaquecimentos, ou seja, a reação de oxidação de todos os íons de Fe^{2+} ocorreu durante a preparação da cerâmica. As partes escuras apresentaram aumento na área dos espectros apenas nas amostras produzidas em temperaturas inferiores a 650°C e com o reaquecimento a temperaturas superiores a 650°C (Figuras 50-B). A área de espectros das partes escuras das cerâmicas arqueológicas apresenta comportamento semelhante à parte escura das cerâmicas atuais em 650°C, o que sugere que este pode ser o limite inferior da temperatura de queima das cerâmicas arqueológicas.

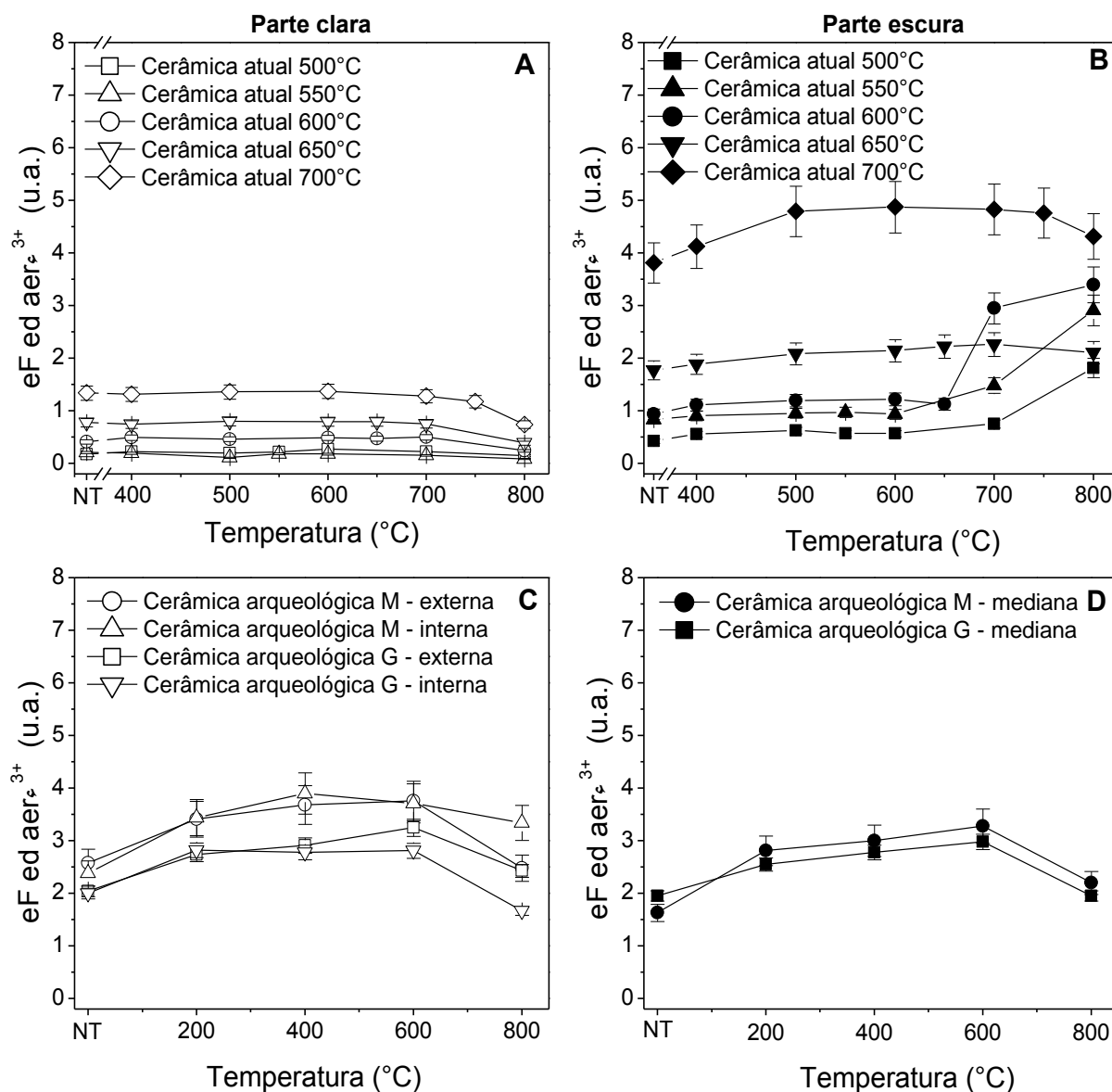


Figura 50: Área dos espectros de RPE de Fe^{3+} da parte clara (A) e parte escura (B) das cerâmicas atuais, e das partes externa, interna (C) e mediana (D) das cerâmicas arqueológicas M e G reaquecidas em diversas temperaturas durante 0,5 horas. NT significa amostras não tratadas termicamente.

4.4 CONCLUSÕES

Foi possível obter os parâmetros de queima (temperatura, tempo e ambiente), das cerâmicas arqueológicas através da RPE usando uma argila de composição química e mineralógica compatível, através do aquecimento desta última e comparação da área total dos seus espectros de Fe^{3+} com os da cerâmica, como proposto por Maggetti *et al*, (2011); Rice (2005); Bensimon *et al*, (1999); Bartoll e

Tani, (1998); Warashina et al, (1981) Essa técnica apresenta um erro de cerca de $\pm 50^{\circ}\text{C}$, que segundo Maggetti (2011), é um erro aceitável para estudos termométricos.

A comparação da coloração de cerâmicas arqueológicas com cerâmicas atuais ou argilas aquecidas usando o sistema de cores de Munsell não fornece valores exatos para a temperatura de produção, porém, pela análise subjetiva das cores observou-se que cores claras indicam ambiente com predominância de oxigênio, enquanto que cores escuras indicam a deficiência do mesmo. Assim como, tempos longos de queima produzem cerâmicas com uma única coloração, podendo ser clara ou escura de acordo com o ambiente. Então a análise da coloração da cerâmica arqueológica pode indicar o ambiente e o tempo de queima aproximados.

Diferentemente do proposto por Dobosz and Krzyminiewskive (2007), a intensidade do sinal de EPR de Fe^{3+} em $g=4$ não pôde ser usado para estimar a temperatura de queima das cerâmicas de laboratório. Mas, pôde ser usado para indicar o ambiente de queima. Por outro lado, o método de reaquecimento da cerâmica citado por Felicissimo *et al* (2010); Rice (2005); Bartoll e Tani (1998); Warashina *et al* (1981), não se mostrou eficiente na determinação da temperatura de queima das cerâmicas de laboratório. Porém, observou-se que a mudança esperada no espectro em função da temperatura de reaquecimento, ocorre quando as cerâmicas são feitas em temperaturas menores que 650°C e reaquecidas a 700°C .

Os métodos de estudo testados usando RPE conduzem a conclusão de que para se estimar a temperatura de queima de cerâmicas arqueológicas é necessário conhecer e dispor de argila da região onde a cerâmica foi encontrada, pois o método mais eficaz é a comparação da área total dos espectros de Fe^{3+} da cerâmica sem reaquecer com a argila reaquecida em diversas temperaturas, independe do tempo de queima.

Reunindo as informações obtidas através dos métodos de estimativa dos parâmetros de queima de cerâmicas, foi possível estimar a temperatura na qual as cerâmicas arqueológicas G e M foram feitas como sendo entre 600°C e 700°C em atmosfera redutora com resfriamento oxidante, e durante um curto período de tempo (aproximadamente 0,5 h).

5 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS UNA DE CAMPOS DOS GOYTACAZES

O conjunto de amostras estudadas é composto por quatorze fragmentos de cerâmicas arqueológicas que foram doadas pelo Museu Histórico de Campos dos Goytacazes. A figura 51 apresenta doze fragmentos cerâmicos, que foram identificados com letras de A até N. As figuras 52 e 53 mostram duas urnas funerárias semirreconstituídas, das quais foram retirados pequenos fragmentos para estudo. Da cerâmica L, foram retirados fragmentos da base e do meio da peça, e da cerâmica M foi retirado apenas um fragmento da região em destaque.

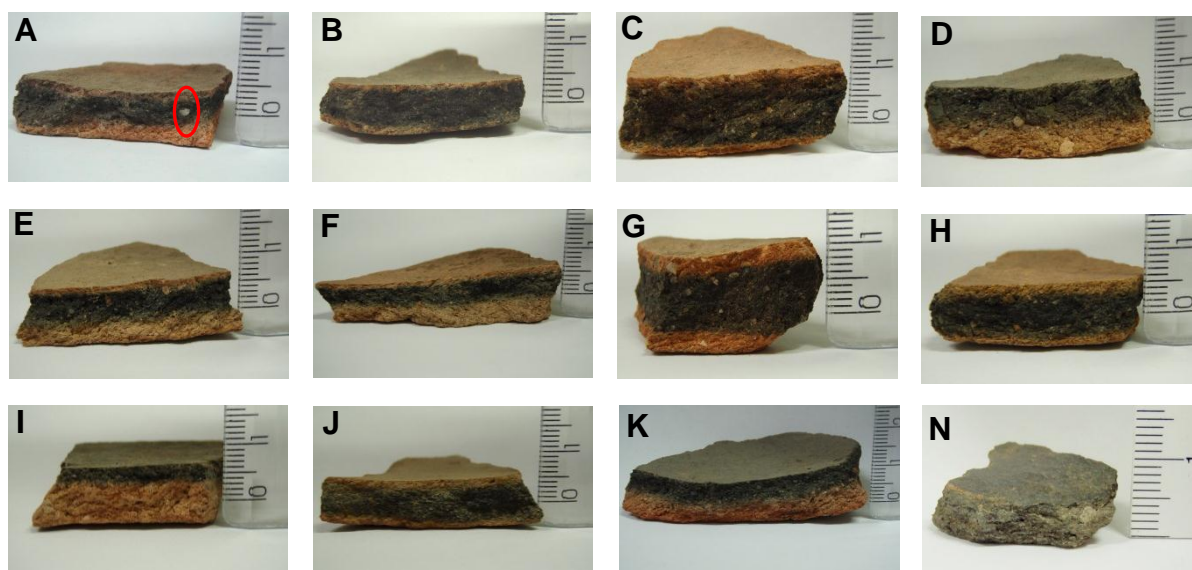


Figura 51: Fragmentos cerâmicos analisados, e as respectivas letras de identificação. Em destaque, no círculo vermelho na cerâmica A, grão de quartzo usado como antiplástico.

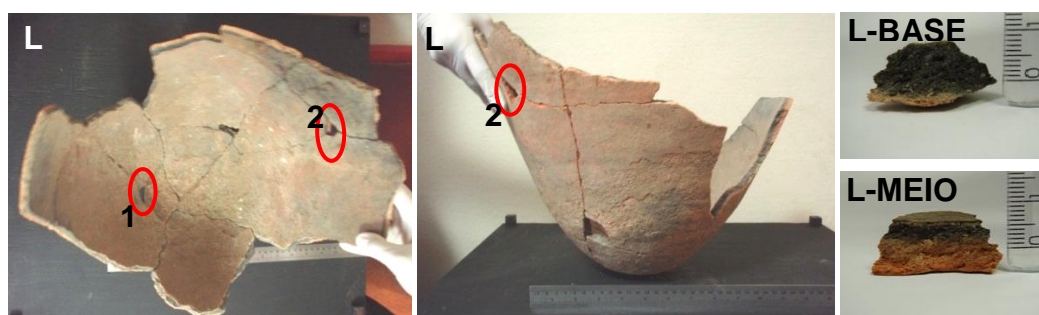


Figura 52: Fragmentos cerâmicos pertencentes à peça denominada de L, semi-reconstituída no museu.

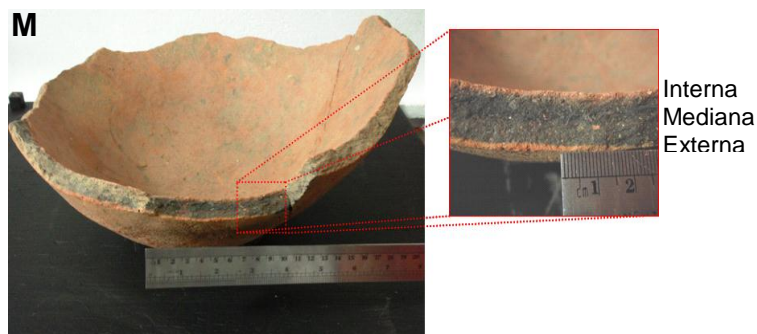


Figura 53: Representação da forma de uma urna funerária inteira, cuja medida foi estimada pela forma padrão observada nas urnas funerárias desse sítio. A base da cerâmica arqueológica M, com destaque das regiões interna, mediana e externa da parede.

5.1 COLORAÇÃO

A maioria das cerâmicas apresenta três cores em seu perfil, exceto as cerâmicas **D, I, K** e **L-BASE** que possuem apenas duas cores. Mas, todas possuem uma cor mais escura, seja na parte interna (nas amostras com duas cores) ou na parte mediana. Em todas as amostras é possível observar grãos de areia, como aquele destacado na amostra **A** (Figura 51), que provavelmente foram usados como antiplástico. Todas as amostras das partes externas possuem cores claras sugerindo que o ambiente de queima tenha sido com predominância de oxigênio. As amostras que possuem o interior escuro podem ter sido queimadas emborcadas ou com algum preenchimento na peça podendo ser cacos de cerâmicas e/ ou brasas (LIMA, 1987), tornando o ambiente deficiente de oxigênio, ou seja, redutor. A tabela 4 apresenta as cores e as espessuras das amostras de cerâmica arqueológica de Campos dos Goytacazes.

Tabela 4: Cores e espessuras (h) das porções de cor das cerâmicas arqueológicas de Campos dos Goytacazes.

Amostras	Parâmetros					
	Parte externa		Parte mediana		Parte externa	
	H	Cor	h	Cor	h	Cor
A	*	2.5YR6/6 Vermelho claro	*	2.5Y3/1 Cinza muito escuro	1 mm	7.5YR6/4 Marrom claro
B	1 mm	7.5YR5/3 Marrom	7.5 mm	5Y2.5/1 Preto	0.5 mm	7.5YR4/2 Marrom
C	2 mm	5YR5/6 Vermelho amarelado	13 mm	7.5YR2.5/1 Preto	2 mm	5YR5/4 Marrom avermelhado
D	6 mm	7.5YR6/4 Marrom claro			5 mm	2.5Y3/1 Cinza muito escuro
E	3 mm	5YR5/4 Marrom avermelhado	4 mm	5Y2.5/1 Preto	1 mm	5YR7/6 Amarelo avermelhado
F	4 mm	7.5YR5/6 Marrom amarelado	4 mm	2.5Y3/1 Cinza muito escuro	1 mm	7.5YR6/6 Amarelo avermelhado
G	3 mm	5YR6/6 Amarelo avermelhado	12 mm	5YR4/1 Cinza escuro	3 mm	5YR6/6 Amarelo avermelhado
H	2 mm	7.5YR6/6 Amarelo avermelhado	7 mm	2.5Y3/1 Cinza muito escuro	1 mm	7.5YR6/6 Amarelo avermelhado
I	3 mm	2.5YR6/6 Vermelho claro			8 mm	2.5Y3/1 Cinza muito escuro
J	2 mm	2.5YR6/8 Vermelho claro	5 mm	10YR2.5/1 Preto	2 mm	7.5YR7/6 Amarelo avermelhado
K	6 mm	2.5YR5/6 Vermelho			4 mm	10YR2.5/1 Preto
L - BASE	2 mm	7.5YR7/6 amarelo avermelhado			8 mm	2.5Y4/1 Cinza escuro
L - MEIO	5 mm	7.5YR7/4 Rosa	4 mm	5Y2.5/1 Preto	1 mm	7.5YR5/2 Marrom
M	2 mm	7.5YR6/6 Amarelo avermelhado	10 mm	7.5Y4/1 Cinza escuro	2 mm	7.5YR6/4 Marrom claro
N	< 0.5 mm	5YR3/2 Marrom escuro avermelhado	6 mm	5Y2.5/1 Preto	< 0.5 mm	5YR2.5/1 Preto

*As espessuras das porções externa e mediana são variáveis ao longo do fragmento sendo a espessura total igual a 11 mm.

5.2 ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

A tabela 5 apresenta a análise química das amostras de cerâmicas arqueológicas e da argila coletada próxima ao sítio arqueológico. Todas as cerâmicas apresentam a mesma composição química e semelhante à da argila. Esse resultado mostra todas as cerâmicas foram feitas com a argila de mesma origem, cuja composição é compatível com a argila coletada para o estudo.

Tabela 5: Análise química obtida por EDX das cerâmicas arqueológicas e da argila, apresentadas em porcentagem de massa.

	AlO_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	K_2O	CaO
<i>Argila</i>	$38,2 \pm 2,3$	$46,5 \pm 2,8$	$6,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$
<i>A</i>	$39,5 \pm 2,4$	$48,6 \pm 2,9$	$4,6 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
<i>B</i>	$36,4 \pm 2,2$	$47,2 \pm 2,8$	$6,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,2$
<i>C</i>	$37,4 \pm 2,2$	$46,5 \pm 2,8$	$6,5 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$
<i>D</i>	$35,1 \pm 2,1$	$49,3 \pm 3,0$	$5,8 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,2$
<i>E</i>	$38,5 \pm 2,3$	$47,6 \pm 2,9$	$4,9 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
<i>F</i>	$38,8 \pm 2,3$	$48,0 \pm 2,9$	$4,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
<i>G</i>	$38,8 \pm 2,3$	$47,7 \pm 2,9$	$5,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
<i>H</i>	$38,6 \pm 2,3$	$46,4 \pm 2,8$	$6,5 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
<i>I</i>	$38,9 \pm 2,3$	$47,6 \pm 2,9$	$4,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
<i>J</i>	$37,5 \pm 2,3$	$49,7 \pm 3,0$	$5,2 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
<i>K</i>	$36,3 \pm 2,2$	$47,0 \pm 2,8$	$5,6 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$
<i>L</i>	$40,0 \pm 2,4$	$47,4 \pm 2,8$	$4,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
<i>M</i>	$40,9 \pm 2,5$	$46,4 \pm 2,8$	$5,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
<i>N</i>	$38,2 \pm 2,3$	$46,5 \pm 2,8$	$6,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$

A compatibilidade da argila com as cerâmicas é esperada, pois a região de coleta da argila e da localização do sítio arqueológico, assim como o entorno da cidade de Campos dos Goytacazes fazem parte de uma única formação geológica, de origem sedimentar colúvio-aluvionar formada na Era Cenozóica e Período Holoceno ($1,7 \cdot 10^6$ anos) (CPRM, 2013a), como mostra a figura 54.

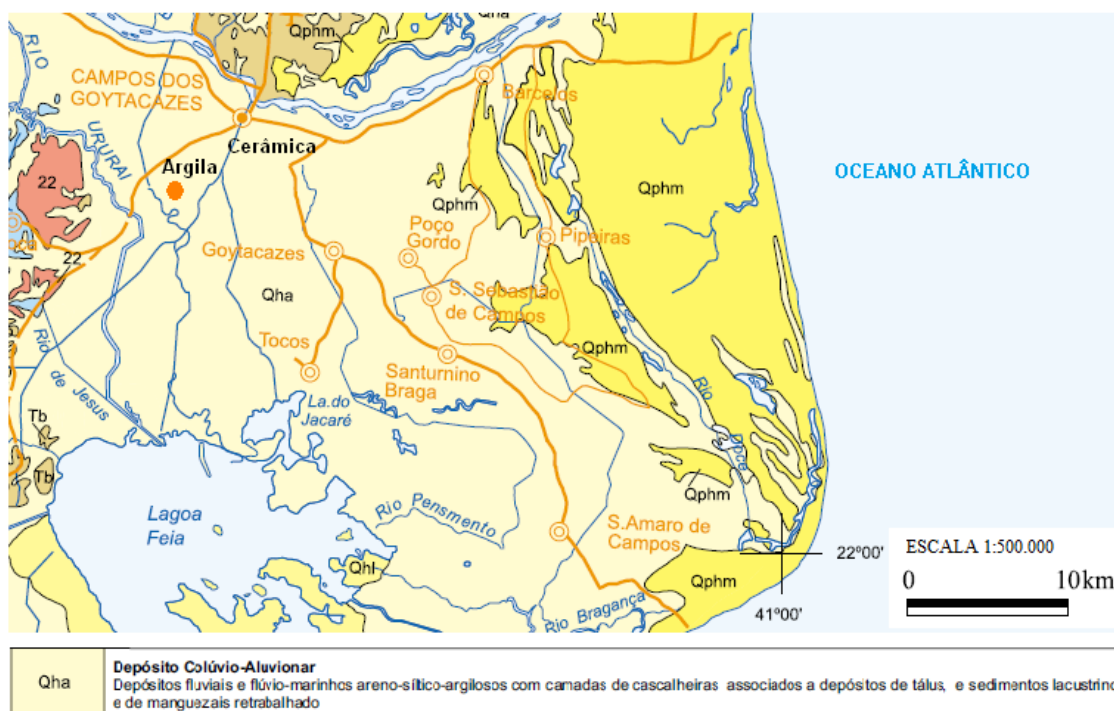


Figura 54: Mapa geológico do município de Campos dos Goytacazes, destacando a região de coleta da argila e localização do sítio arqueológico que possuem mesma formação geológica. Fonte: CPRM (2013a).

Segundo Barros (2006) colúvios ou coluviões são depósitos formados por rochas ou minerais fragmentados e transportados de áreas próximas principalmente pela ação da gravidade para a base de encostas onde se acumulam. Aluvião é a designação genérica de acúmulos recentes de materiais detríticos formados por cascalho, areia, silte e argila e transportados pela água e depositados transitória ou permanentemente em leitos, margens e planícies de inundação (BARROS, 2006).

Conhecendo a composição química e mineralógica da argila usada e, sendo ela compatível com a cerâmica arqueológica que se pretende estudar, as alterações causadas nas estruturas em decorrência da queima durante a fabricação podem ser usadas como indicativo de temperatura de queima de cerâmicas arqueológicas. A seguir são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas arqueológicas estudadas.

Os difratogramas de raios X dos fragmentos de cerâmica arqueológica são apresentados no apêndice-A. A tabela 6 apresenta as estruturas cristalinas que são observadas em cada amostra bem como suas temperaturas de decomposição térmica.

Tabela 6: Estruturas cristalinas identificadas nas amostras de cerâmica arqueológica de Campos dos Goytacazes.

Estruturas cristalinas	Fórmula química	Amostras	Temperatura de decomposição
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	A, B, C, D, H, M e N	Acima de 550°C
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Nenhuma	Acima de 450°C
Montmorilonita	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		Acima de 800°C
Hematita	Fe_2O_3	C, E, G, H, J, L-MEIO	
Ilita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		Acima de 1000°C
Ortoclásio	KAlSi_3O_8	Todas	
Quartzo	SiO_2		

Todas as amostras apresentam ilita, ortoclásio e quartzo. Em algumas cerâmicas (C, E, G, H, J, L – MEIO e M) foi possível identificar traços de hematita (Fe_2O_3) (PDF 87-1166). A hematita não foi identificada na argila sem aquecimento, portanto, é provável que sua origem seja devido à oxidação de outros minerais provocada pela queima da cerâmica. A temperatura de formação da hematita varia de acordo com o mineral precursor, podendo, por exemplo, ser 250°C quando proveniente da desidroxilação da goethita ou entre 400°C e 700°C quando da maghemita (FUKUCHI *et al*, 2007). Como não foi possível identificar nenhum óxido ou hidróxido de ferro na argila natural que pudesse dar origem a hematita na cerâmica, essa estrutura, nesse caso, não pode auxiliar na identificação da temperatura de produção das cerâmicas arqueológicas. Por outro lado, as estruturas cristalinas da caulinita, gibbsita e montmorilonita podem ser usadas para estimar a temperatura das cerâmicas.

Nenhuma das cerâmicas possui gibbsita. Essa estrutura se decompõe em torno de 450°C, indicando que as cerâmicas foram queimadas em temperaturas maiores que esta, pois este mineral está presente na argila, que tem composição química idêntica às cerâmicas. As cerâmicas A, B, C,D, E, H, M e N possuem caulinita, que se decompõe termicamente acima de 550°C tornando-se metacaulinita (DEER *et al.*, 2010), estrutura ligeiramente desordenada (RICE, 2005). Nenhuma das amostras apresenta a estrutura

da montmorilonita, que se decompõe em torno de 800°C (DEER *et al.*, 2010), porém, não foram encontrados os minerais produzidos pela sua decomposição (espinélio, mulita, cristobalita).

Nas amostras que possuem caulinita, essa estrutura não é observada em todas as partes: na cerâmica A a caulinita está presente nas partes interna e mediana; na cerâmica B ela está presente apenas na parte externa; nas cerâmicas M e N é encontrada nas partes externa e mediana; nas cerâmicas C e D a caulinita é observada nas partes interna e externa e nas cerâmicas E e H a caulinita está presente apenas na parte interna. Esse fato indica a existência de um gradiente de temperatura na cerâmica durante a queima, podendo estar relacionado com a posição das amostras durante a queima. As cerâmicas que possuem caulinita na parte interna provavelmente foram queimadas com a abertura para cima, logo, essa parte fica mais afastada do fogo e as cerâmicas que possuem caulinita na parte externa podem ter sido queimadas viradas para baixo, dessa forma a parte interna teria sido submetida a temperaturas maiores, eliminando a caulinita.

As amostras L-BASE e L-MEIO, que fazem parte da mesma peça cerâmica, embora tenham coloração diferente apresentam as mesmas estruturas cristalinas, hematita, ilita, ortoclásio e quartzo.

5.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Em todas as cerâmicas se observa sinais isotrópicos em $g = 4$ e em $g = 2$ (largura de linha pico a pico $\Delta W_{pp} \approx 1200 - 1300G$), esses sinais são típicos de íons de Fe^{3+} em sítios octaédricos e ortorrômbicos respectivamente (PRESCIUTTI, 2005; BENSIMON, 1999; WARASHINA, 1981).

As áreas dos espectros das cerâmicas arqueológicas são destacadas nas figuras 55, 56 e 57 como linhas horizontais pontilhadas correlacionando com as amostras de argila submetidas aos mesmos ambientes de queima, baseado nas cores das amostras. Logo, as partes claras das cerâmicas são comparadas com

argilas aquecidas em ambiente oxidante e semi-oxidante enquanto que a parte escura é comparada com a argila aquecida em ambiente redutor.

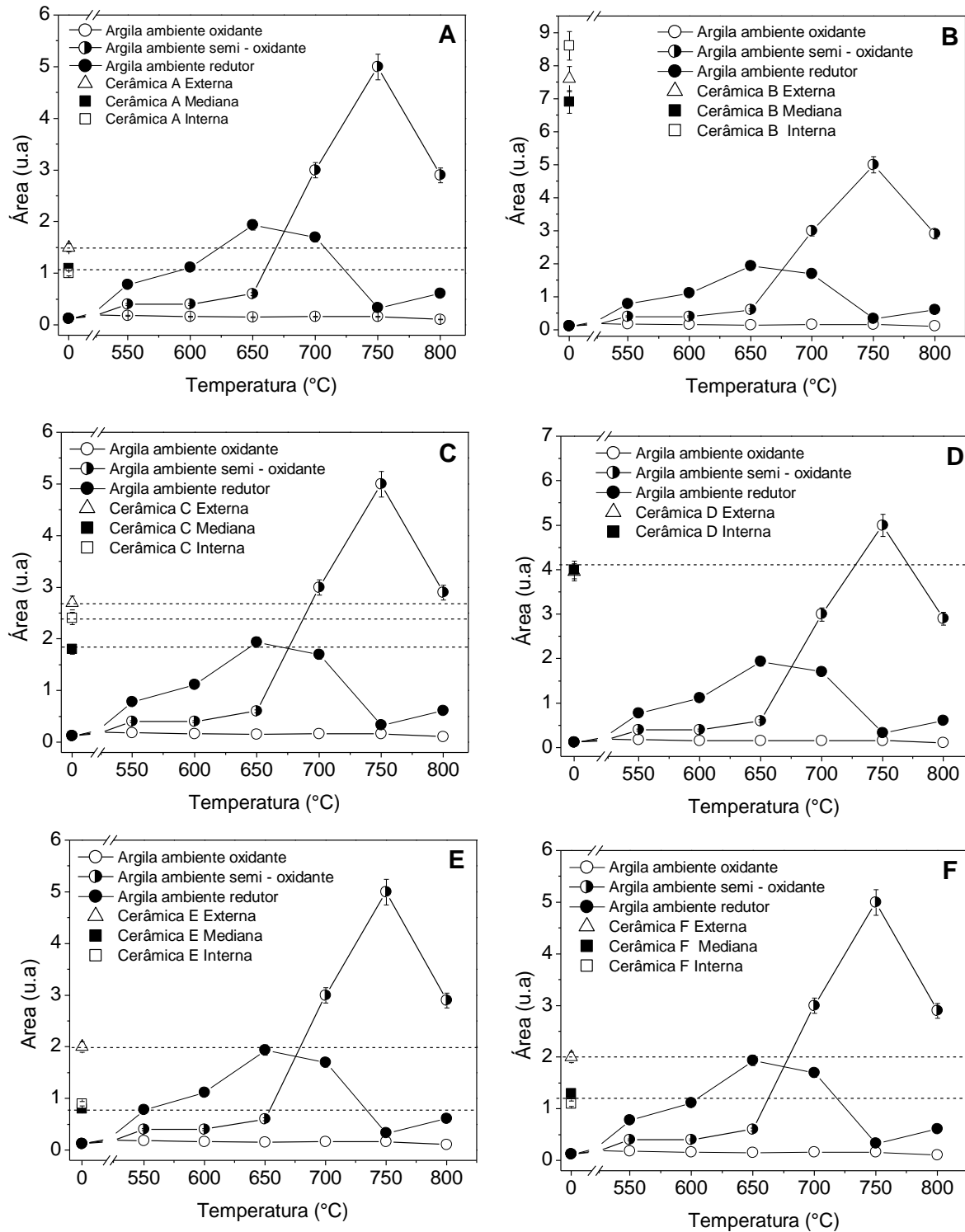


Figura 55: Áreas dos espectros de RPE das amostras de argila e das cerâmicas arqueológicas A, B, C, D, E e F.

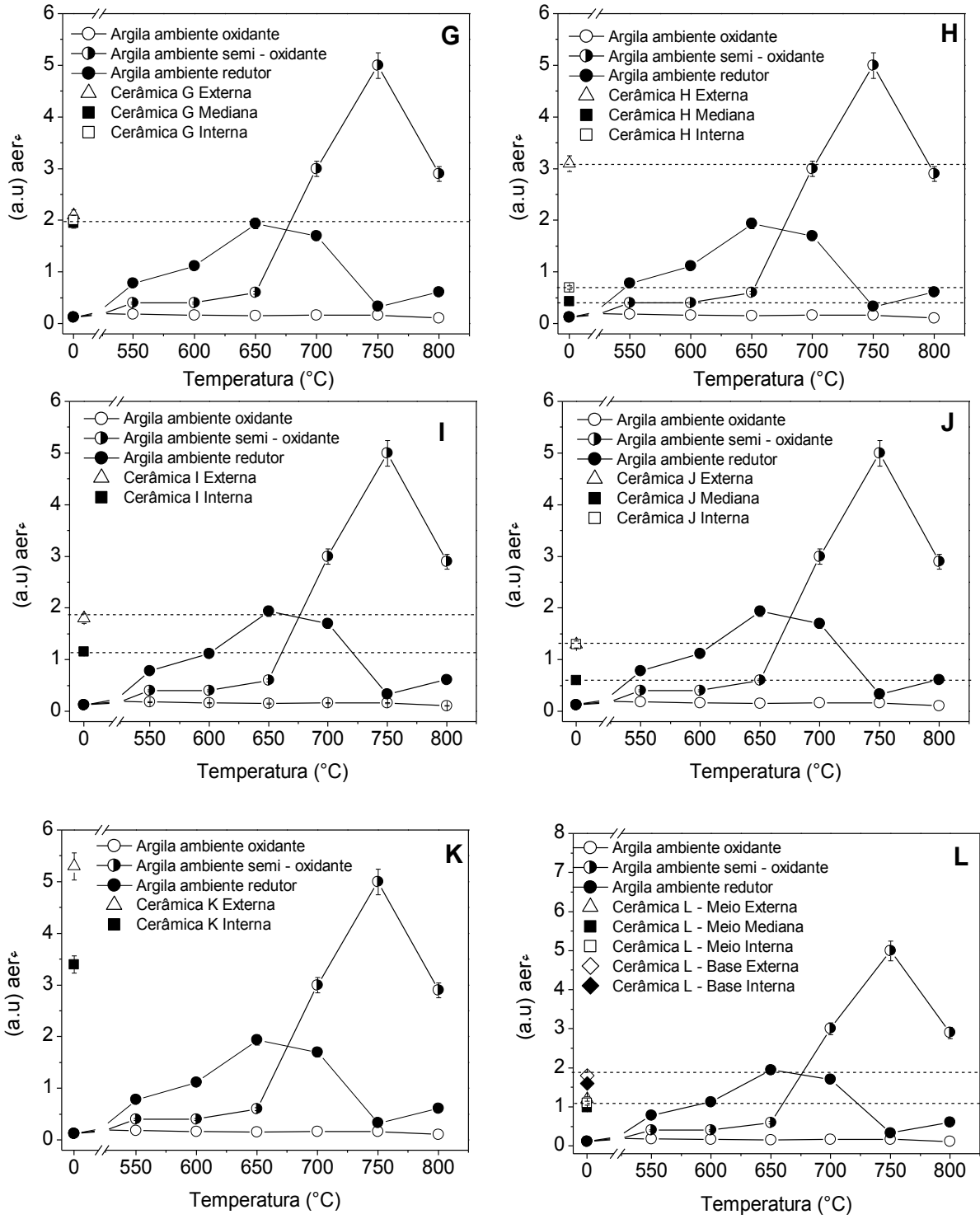


Figura 56: Áreas dos espectros de RPE das amostras de argila e das cerâmicas arqueológicas de G, H, I, J, K e L.

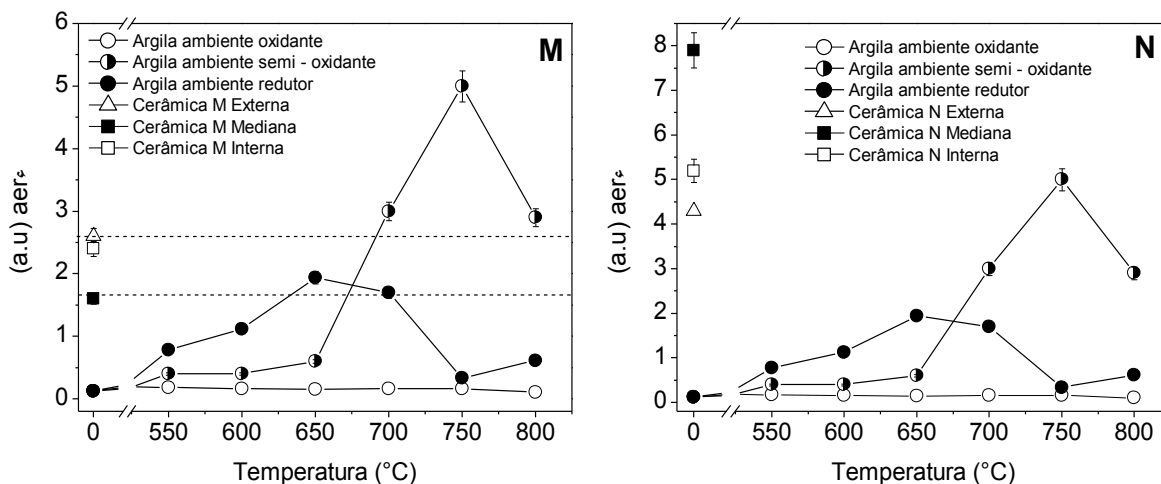


Figura 57: Áreas dos espectros de RPE das amostras de argila e das cerâmicas M e N.

A maioria das cerâmicas apresenta áreas dos espectros de ferro diferentes entre as próprias partes (interna, mediana e externa), esse fato pode ser devido a uma provável existência de um gradiente de temperatura entre as partes. Segundo Gosselain (1992) a variação da temperatura dos gases emitidos nas paredes das cerâmicas durante a queima pode atingir de 94 °C a 295 °C.

De acordo com a comparação entre as áreas dos espectros de Fe^{3+} , as cerâmicas apresentam temperaturas de queima entre 550°C e 800°C. As amostras A, C, F, G, I, L e M foram queimadas entre 600°C e 700°C. As partes escuras das amostras E, H, e J apresentam correspondência tanto com a argila aquecida em 550°C, quanto com a argila aquecida entre 750°C e 800°C. Entretanto, a presença de caulinita observada por DRX nas partes internas das amostras E e H confirmam que a temperatura de queima seria aproximadamente 550°C nas partes interna e mediana e entre 650°C e 700°C na parte externa dessas amostras. A cerâmica J não possui caulinita, logo sua temperatura de queima teria sido entre 650°C e 800°C. Estes intervalos de temperatura não estão correlacionados com a espessura dos fragmentos, com o número de camadas na parede da cerâmica, e nem com as suas cores. Essas faixas de temperatura de queima são compatíveis com queimas processadas usando madeira como combustível e com métodos de queima em buracos abertos (*open pit firings*, em inglês) (FELICISSIMO *et al*, 2010) cujas temperaturas médias observadas são entre 620°C e 870°C (MAGGETTI *et al.*, 2011).

As partes escuras, e em alguns casos as partes claras, das amostras B, D, K e N apresentam área dos espectros muito maiores que as argilas e, portanto, não é possível estimar a temperatura de queima destas cerâmicas utilizando este método.

Uma possível justificativa para a limitação da técnica é que tais cerâmicas podem ter sido utilizadas como painéis, tendo sido queimadas com frequência durante um longo tempo e, por isso, podem ter uma maior oxidação do Fe^{2+} em Fe^{3+} , aumentando a intensidade do sinal de RPE. Em estudo prévio (MANGUEIRA *et al.*, 2011), foi observado que é possível se obter a mesma concentração de Fe^{3+} , a partir da oxidação de Fe^{2+} , aquecendo uma argila a 800°C por 1 h, ou em 600°C por 72 h.

Para simular tal situação, o realizou-se uma interpolação do gráfico da figura 45, que apresenta as áreas dos espectros de RPE de Fe^{3+} de uma mesma amostra de cerâmica atual reaquecida em diferentes tempos. O objetivo dessa manipulação matemática é estimar como seria a área do espectro de uma cerâmica usada durante 2 horas por dia em alguns anos.

A interpolação foi realizada usando o programa de computador OriginPro (1991-2007) usando 50 pontos e tomando como primeiros pontos os valores das áreas obtidas experimentalmente para as amostras reaquecidas em 2h, 6h, 24 h e 72 h (mostradas na figura 48). De forma que se observou, que para que a parte escura da cerâmica atual reaquecida tivesse espectros de RPE com a mesma área da mesma parte da cerâmica B seria necessário que ela fosse reaquecida em 650°C durante 2790 h, que equivaleria a cerca de 2h/ dia durante 3,8 anos. Para se obter as áreas das partes escuras das amostras D, K e N nas mesmas condições, seriam necessários 1,7 anos (1250 h), 1,3 anos (960 h) e 4,5 anos (3300 h) de queima respectivamente, como mostra a figura 58. Logo, pelos valores das áreas dos seus espectros de RPE de Fe^{3+} , que são muito mais intensas que as das argilas aquecidas em ambiente redutor, é possível que estas tenham sido usadas como painéis.

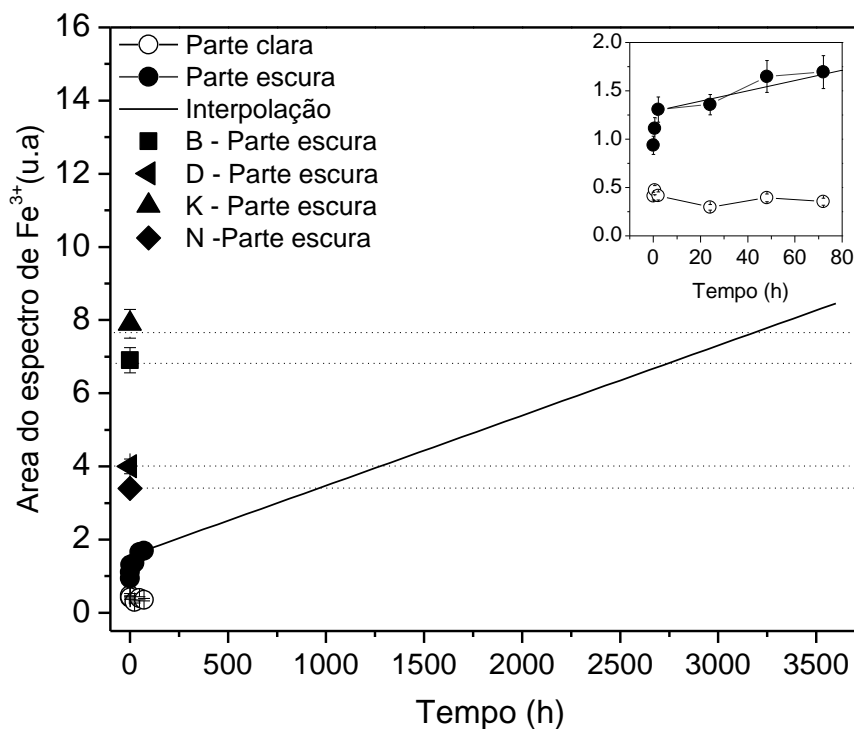


Figura 58: Interpolação do gráfico da figura 46, com 50 pontos usando três pontos do gráfico experimental (6h, 24h e 72h), para estimar o número de horas que a parte escura da cerâmica atual precisaria ser reaquescida em 650°C para apresentar área igual a parte escura das cerâmicas arqueológicas B, D, K e N.

5.4 CONCLUSÕES

As faixas de temperatura obtidas a partir da interpretação dos difratogramas de raios X sugerem que as amostras A, B, C, D, E, H, M e N tenham sido feitas em temperatura menor que 550°C, devido à presença de caulinita em pelo menos uma das partes das cerâmicas. Enquanto que as demais teriam sido feitas em temperatura superior à 550°C. Por outro lado, os resultados obtidos por EPR indicam que todas as cerâmicas foram feitas em temperatura numa faixa entre 550°C e 700°C, sendo que as cerâmicas A, C, D, E, H e M teriam sido feitas em temperatura maior ou igual a 600°C e as temperaturas das amostras B e N não puderam ser identificadas. A divergência nas temperaturas obtidas pelas duas técnicas está dentro de um limite de erro considerado razoável para estimativas de temperatura de queima de cerâmicas arqueológicas ($\pm 100^\circ\text{C}$) (MAGGETTI, 2011).

Dessa forma estima-se que as 14 amostras de cerâmicas arqueológicas de Campos dos Goytacazes tenham sido feitas em temperaturas entre 550°C e 700°C,

durante 0,5h devido a formação de camadas de cores diferentes e com a parte mediana cinza escuro e em ambiente semi-oxidante, pois as amostras das partes internas e externas possuem cores claras. As cerâmicas que possuem apenas duas cores e a parte interna escura podem ter sido feitas viradas com a abertura para baixo ou mesmo tampadas, tornando o ambiente de dentro da peça redutor.

6 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS UNA DE GOIÁS

As amostras de cerâmicas arqueológicas da tradição Una de Goiás foram doadas pelo museu histórico de Jataí Francisco Honório dos Santos, sendo um total de 7 fragmentos, apresentados na figura 59.

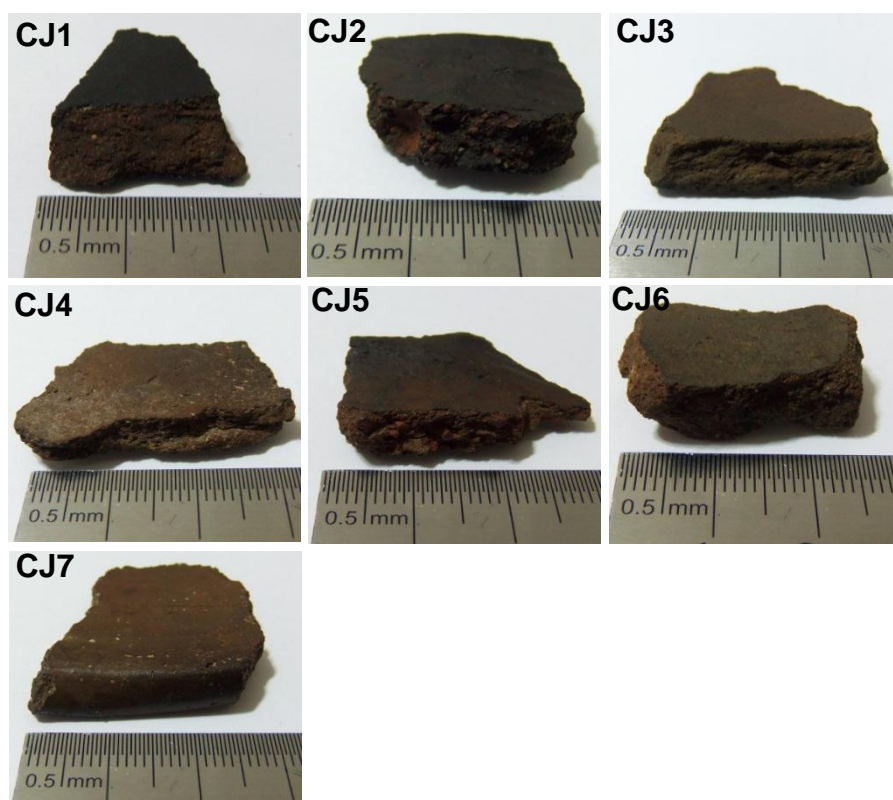


Figura 59: Cerâmicas arqueológicas de Jataí, de tradição Una de fase Jataí.

As argilas usadas para estimar os parâmetros de queima das cerâmicas foram coletadas em três regiões próximas do sítio arqueológico do qual as cerâmicas são provenientes. O mapa da figura 60 mostra os locais de coleta das argilas que são próximos de três córregos, cujo nome foi dado às amostras, Bate Perna (BP) (longitude: 18°13'; latitude: 52°00'), Bela Vista (BV) (latitude: 18°12'; longitude: 52°01') e Olaria (longitude: 18°11'; latitude: 52°03').

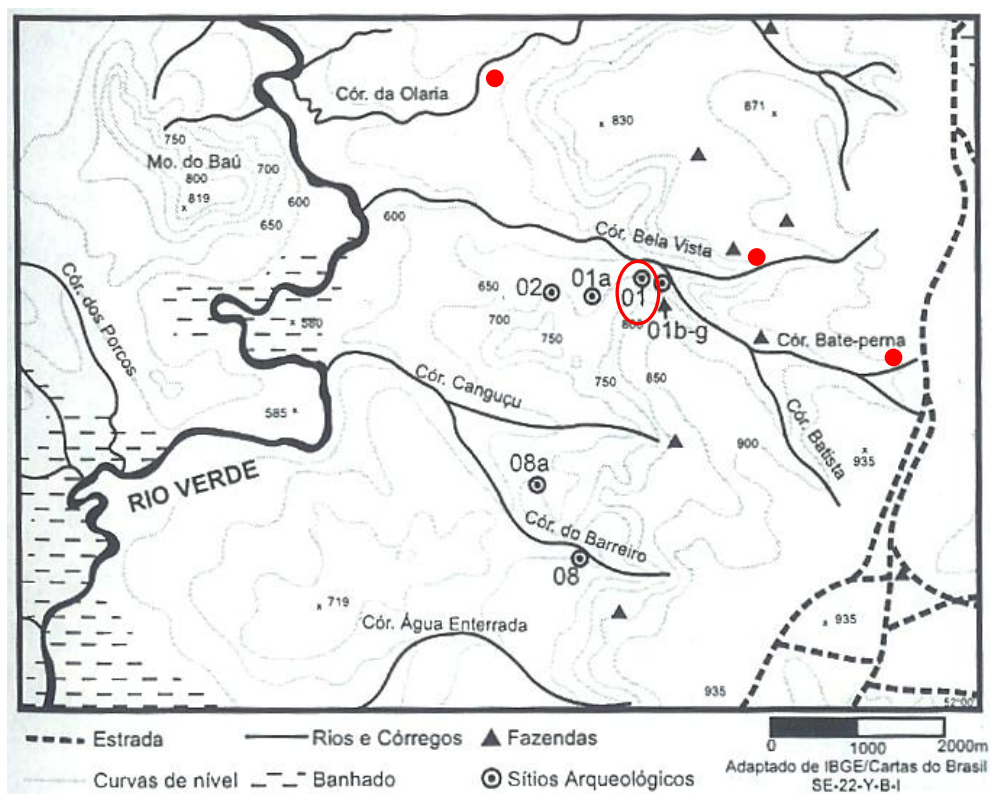


Figura 60: Localização de alguns sítios arqueológicos de Goiás, indicados por números, incluindo o sítio GO-JA-01, circulado de vermelho, de onde são provenientes as cerâmicas estudadas. Fonte: Schmitz (2004). Os locais de coleta das argilas são indicados pelos pontos vermelhos.

6.1 COLORAÇÃO

As amostras apresentam coloração uniforme em todo o seu perfil. Entretanto, as amostras CJ1, CJ2 e CJ5 parecem possuir tratamento de superfície, pois apresentam uma camada fina mais escura e brilhosa na parte externa do fragmento. A cerâmica CJ3 apresenta um alisamento uniforme, mas, sem brilho, enquanto que a CJ7 possui um alisamento brilhoso, porém, da mesma cor do restante da cerâmica. As cerâmicas CJ4 e CJ6 parecem ter sofrido desgastes nas suas paredes externas, provavelmente devido à exposição a intempéries. O antiplástico utilizado varia, podendo ser grãos translúcidos, provavelmente quartzo, de tamanho pequeno (aproximadamente 0,5 mm) nas amostras CJ1, CJ2, CJ3 e CJ6, grãos avermelhados de tamanhos que variam de 1 mm a 5 mm nas amostras CJ1, CJ2 e CJ5, chegando a tomar toda a espessura da parede do fragmento como na amostra CJ2, e material orgânico de coloração branca e de pequeno tamanho cerca de 1 mm, nas amostras

CJ4 e CJ7.

A tabela 7 lista as cores e as espessuras das amostras. As cores das partes externas das amostras são escuras e uniformes ao longo da espessura dos fragmentos cerâmicos, diferentemente das cerâmicas de Campos dos Goytacazes. Tais características podem ser devido a um ambiente de queima redutor. A coloração uniforme pode ser devido a um tempo de queima maior que 2h, pois o estudo com as cerâmicas atuais mostrou que cerâmicas queimadas em tempos superiores a 2h apresentam uma única coloração.

Tabela 7: Cor e espessura dos fragmentos de cerâmica arqueológica de Jataí - GO

Parâmetros	Amostras						
	CJ1	CJ2	CJ3	CJ4	CJ5	CJ6	CJ7
h	8 mm	6 mm	7 mm	5 mm	5 mm	8 mm	5 mm
Cor	7.5YR3/2 Marrom escuro	5YR3/1 Cinza muito escuro	7.5YR3/2 Marrom escuro	7.5YR3/2 Marrom escuro	5YR3/2 Marrom escuro avermelhado	2.5Y4/1 Cinza escuro	7.5YR3/2 Marrom escuro

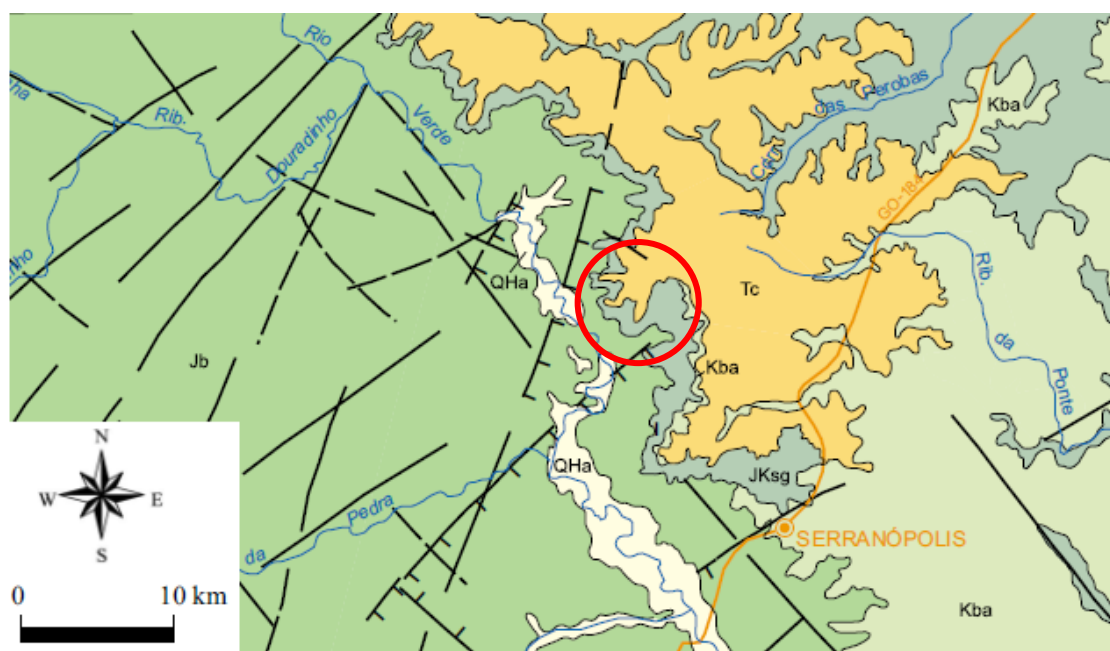
6.2 ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

As três argilas, embora tenham sido coletadas em regiões próximas, apresentam composições químicas diferentes, como mostra a tabela 8. Para comparar a composição química das cerâmicas arqueológicas com as argilas, primeiramente foi observada a quantidade de ferro nas amostras, segundo a qual as cerâmicas CJ2, CJ3, CJ4 e CJ7 poderiam ser comparadas com as argilas Bate Perna e Olaria. As cerâmicas CJ1, CJ5 e CJ6 possuem quantidades de ferro que não são compatíveis com nenhuma das argilas. Posteriormente, foram comparadas as quantidades de Alumínio e de Silício, onde se observou que nenhuma das cerâmicas apresenta as proporções de alumínio e silício semelhantes às da argila Bate Perna. Por essa razão as cerâmicas CJ2, CJ3, CJ4 e CJ7 foram comparadas com a argila Olaria. Para o estudo das demais cerâmicas é necessária a coleta de uma argila de composição química compatível.

Tabela 8: Análise mineralógica obtida por EDX das argilas e das cerâmicas arqueológicas de Jataí, apresentadas em porcentagem de massa.

Argilas	AlO₃	SiO₂	Fe₂O₃	TiO₂	SO₃	K₂O	CaO
Bela vista	17,9	50,9	19,2	8,8	1,8	-	-
Bate perna	50,7	36,3	7,1	3,4	2,2	-	-
Olaria	25,2	59,2	7,3	4,8	2,2	-	-
Cerâmicas							
CJ1	24,6	40,6	11,8	5,4	2,8	12,5	1,6
CJ2	26,3	52,2	8,8	3,4	1,4	6,4	1,1
CJ3	18,7	55,2	8,4	3,8	1,5	10,9	1,1
CJ4	17,3	57,6	8,1	5,2	1,9	8,8	-
CJ5	24,4	47,8	10,9	3,5	2,5	10,6	-
CJ6	15,32	55,8	10,8	6,0	2,7	7,6	1,6
CJ7	20,9	55,8	6,4	5,2	2,2	8,1	1,0

A variabilidade da composição química das argilas se deve a geologia da região, que apresenta diferentes formações em distâncias relativamente pequenas, como mostra o mapa geológico da figura 61. Nessa região são observadas as formações Cachoeirinha, Adamantina, Serra Geral e Botucatu. Todas de origem sedimentar, entretanto, a formação Cachoeirinha é uma formação superficial e mais recente da era Cenozóica e período Holoceno ($1,7 \cdot 10^7$ anos) enquanto que as demais são da era Mesozóica sendo a formação Adamantina do período Cretáceo ($8,5 \cdot 10^7$ anos) e as formações Serra Geral e Botucatu são do período Triássico/Jurássico ($1,4 \cdot 10^8$ a $2,5 \cdot 10^8$ anos) (CPRM, 2013b).



Tc	Formação Cachoeirinha: Sedimento areno-argiloso vermelho, argilito cinza e arenito, com níveis de conglomerados.
Kba	Formação Adamantina: Arenito fino a muito fino, cinza claro e bege a róseo, com níveis lenticulares de conglomerado e siltito areno-argiloso creme arroxeadado a rosado.
JKsg	Formação Serra Geral: Basalto toleítico, cinza-escuro a esverdeado, com intertrapes de arenito fino a muito fino com estratificações cruzadas tangenciais de pequeno porte.
Jb	Formação Botucatu: Arenito vermelho a róseo, fino a médio, bem selecionado, eólico, silicificado e com estratificações cruzadas de pequeno a grande porte. Na base, arenito conglomerático avermelhado.

Convenções Cartográficas	
	CIDADE
	Vila
	Estrada pavimentada
	Curso de água permanente

Convenções Geológicas	
	Falha ou zona de cisalhamento
	Falha extensional (falha normal)
	Falha ou zona de cisalhamento provável

Figura 61: Mapa geológico da região da região próxima ao sítio arqueológico, onde a área circunscrita representa a localização aproximada da área de coleta das amostras de argila. Na circunferência vermelha são observadas quatro formações geológicas (CPRM, 2013b)

A formação Cachoeirinha é composta por argilito com níveis de conglomerados (CPRM, 2013b). Os argilitos são rochas lutáceas (granulação de argila, menor que 0,004 mm) maciças e compactas, sendo compostas por argilas litificadas, isto é, argilas compactadas e exibindo orientação dos minerais foliados. As demais formações são compostas predominantemente por arenito, sendo que a formação Serra Geral também apresenta basalto (CPRM, 2013b). O termo arenito corresponde à areia litificada, é composto por quartzo, feldspato (ou outros minerais de origem ígnea) e fragmentos líticos. Basaltos são constituídos essencialmente por piroxênios (augita ou augita diopsídica, pigeonita, hiperstênio); plagioclásios

(bentonita e/ ou labradorita); olivina; quartzo; feldspato potássico; nefelina e vidro. Minerais acessórios como óxidos de ferro (magnetita), apatita, sulfetos, hornblenda e raramente biotitas também são constituintes dos basaltos (MACHADO *et al.*,2013). Essas informações são importantes para a identificação das estruturas cristalinas presentes nas amostras, tanto de argila quanto de cerâmica, a partir do conhecimento das rochas precursoras.

A figura 62 apresenta o difratograma de raios X da argila Olaria. Foram identificadas estruturas cristalinas da albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), illita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), montmorilonita ($((\text{Mg}, \text{Ca})\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}.\text{H}_2\text{O})$) e quartzo (SiO_2),

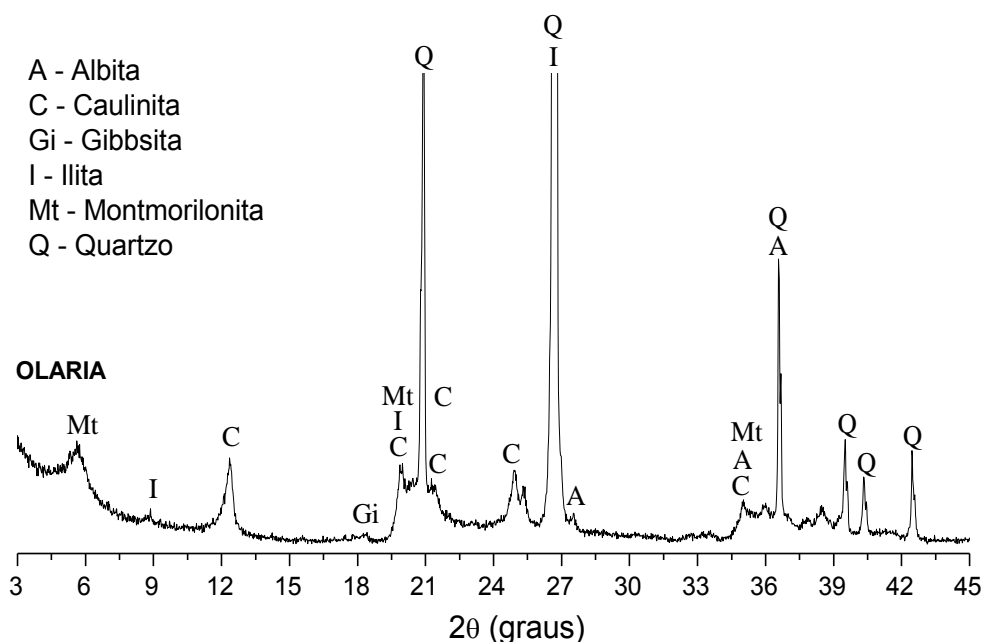


Figura 62: Difratograma de raios X da argila Olaria.

A seguir são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas arqueológicas de Goiás. Nas cerâmicas CJ2 (Figura 63), CJ3 (Figura 64) e CJ7 (Figura 66) foi possível identificar as estruturas cristalinas da albita, illita, hematita, corindo (Al_2O_3) e quartzo, todas essas estruturas, exceto o corindo, são estáveis com a temperatura. O corindo é formado por aquecimento de óxidos de alumínio acima de 450°C (MACHADO, *et al.*, 2013), ou seja, a partir da gibbsita. A hematita não foi identificada na argila, indicando que seu aparecimento nessas cerâmicas é produto de decomposição térmica de outro óxido de ferro, porém estes também não foram detectados na difração, provavelmente devido à baixa concentração desses óxidos para a sensibilidade da análise, por essa razão não foi possível usar essa

estrutura cristalina para estimar a temperatura de produção das cerâmicas. As amostras CJ2, CJ3 e CJ7 além de apresentarem essas estruturas cristalinas que são produtos de decomposição térmica de outras, não possuem mais os picos da caulinita, indicando que a temperatura de queima destas peças foi superior a 550°C, que é a temperatura de decomposição térmica da caulinita (DEER *et al.*, 2010). A cerâmica CJ4 (Figura 65) em contrapartida, não apresenta o corindo e ainda possui picos de caulinita, sugerindo uma temperatura de queima entre 450°C e 550°C.

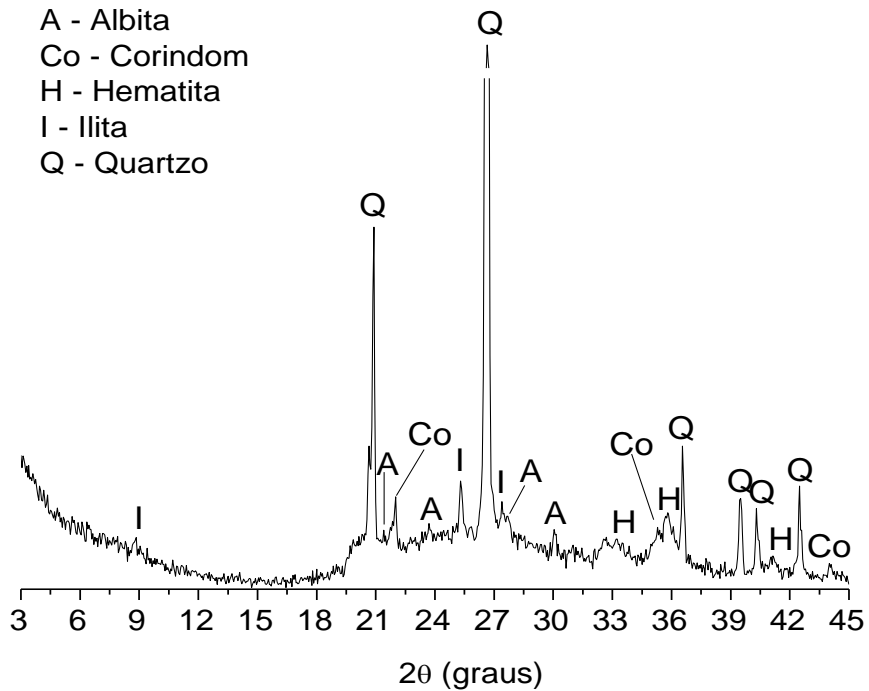


Figura 63: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ2.

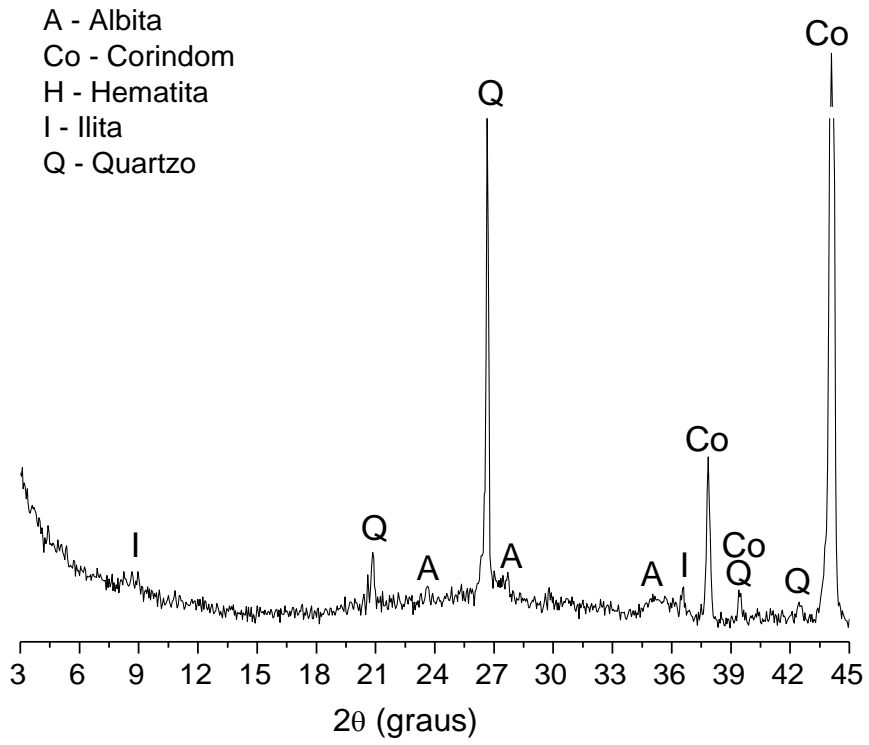


Figura 64: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ3

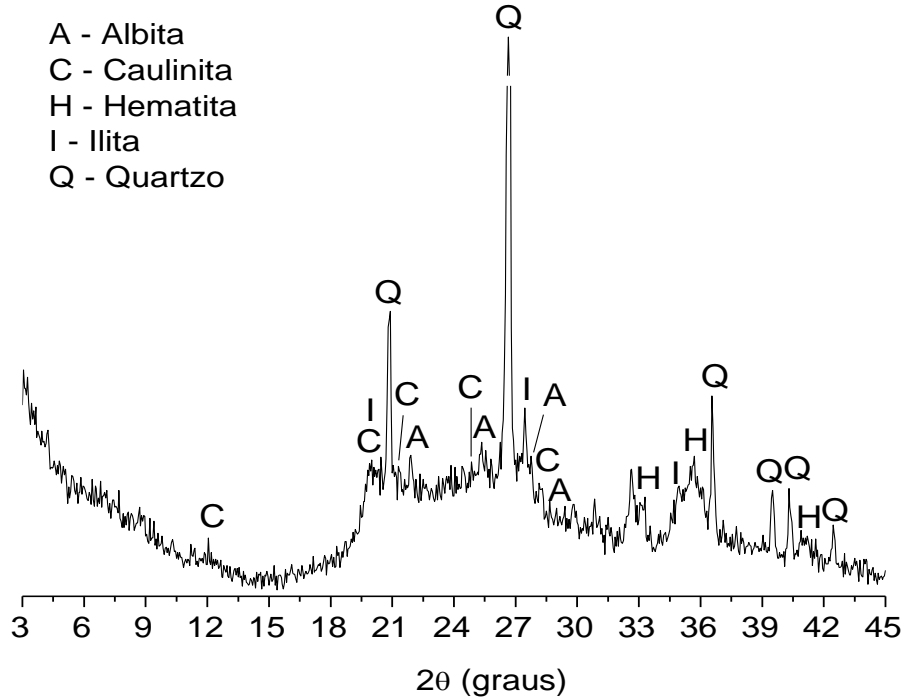


Figura 65: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ4

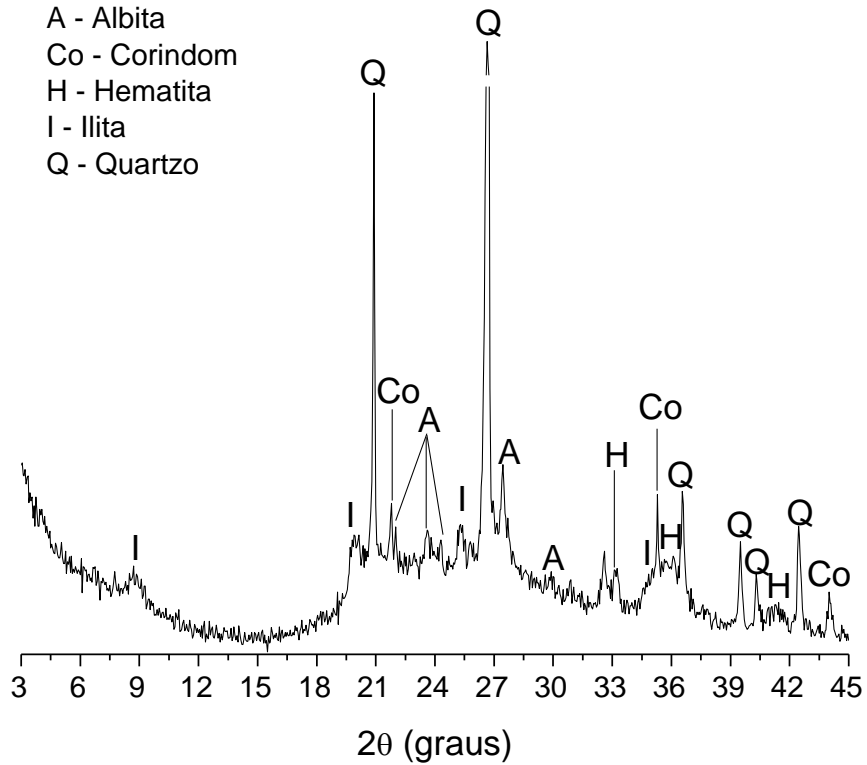


Figura 66: Difratograma de raios X da cerâmica arqueológica CJ7.

6.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A figura 67 mostra os espectros das cerâmicas arqueológicas CJ2, CJ3, CJ4 e CJ7. As amostras apresentam os mesmos sinais de ressonância que a argila e as cerâmicas de Campos, $g = 4$, $g = 2$ ($\Delta W_{pp} \approx 1200 \text{ G} - 1350 \text{ G}$), o sinal estreito em $g=2,003$ ($\Delta W_{pp}=20 \text{ G}$).

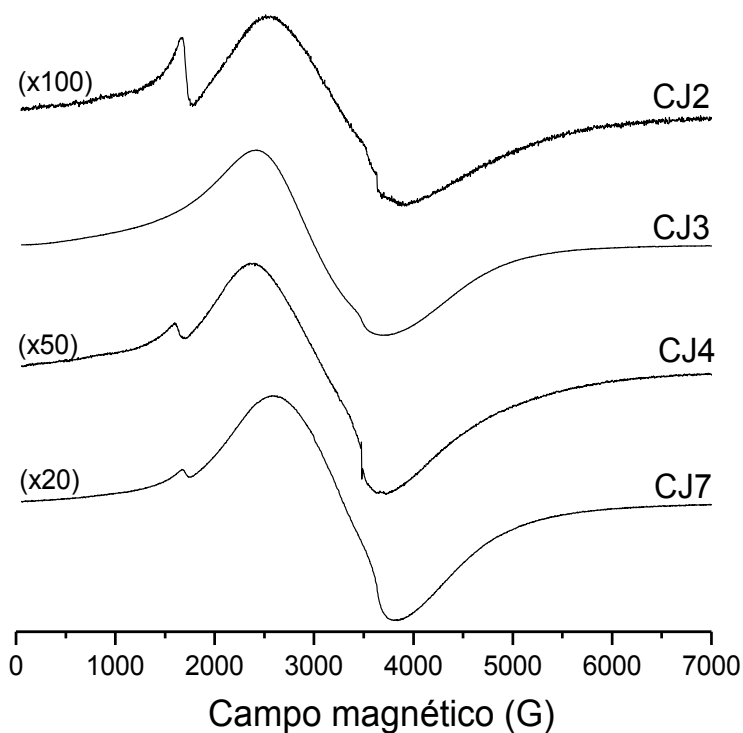


Figura 67: Espectros de RPE das cerâmicas arqueológicas CJ2, CJ3, CJ4 e CJ7.

A figura 68 mostra os espectros de RPE da argila Olaria aquecida em diversas temperaturas durante 0,5 h em três ambientes de queima (oxidante, semi-oxidante e redutor). A comparação da forma dos espectros de argila aquecida e cerâmicas arqueológicas mostra que as cerâmicas CJ2, CJ4 e CJ7 possuem espectros semelhantes à argila aquecida em 600°C/0,5h enquanto que a amostra CJ3 possui espectro parecido com a argila aquecida a 700°C /0,5h todas em semi-oxidante.

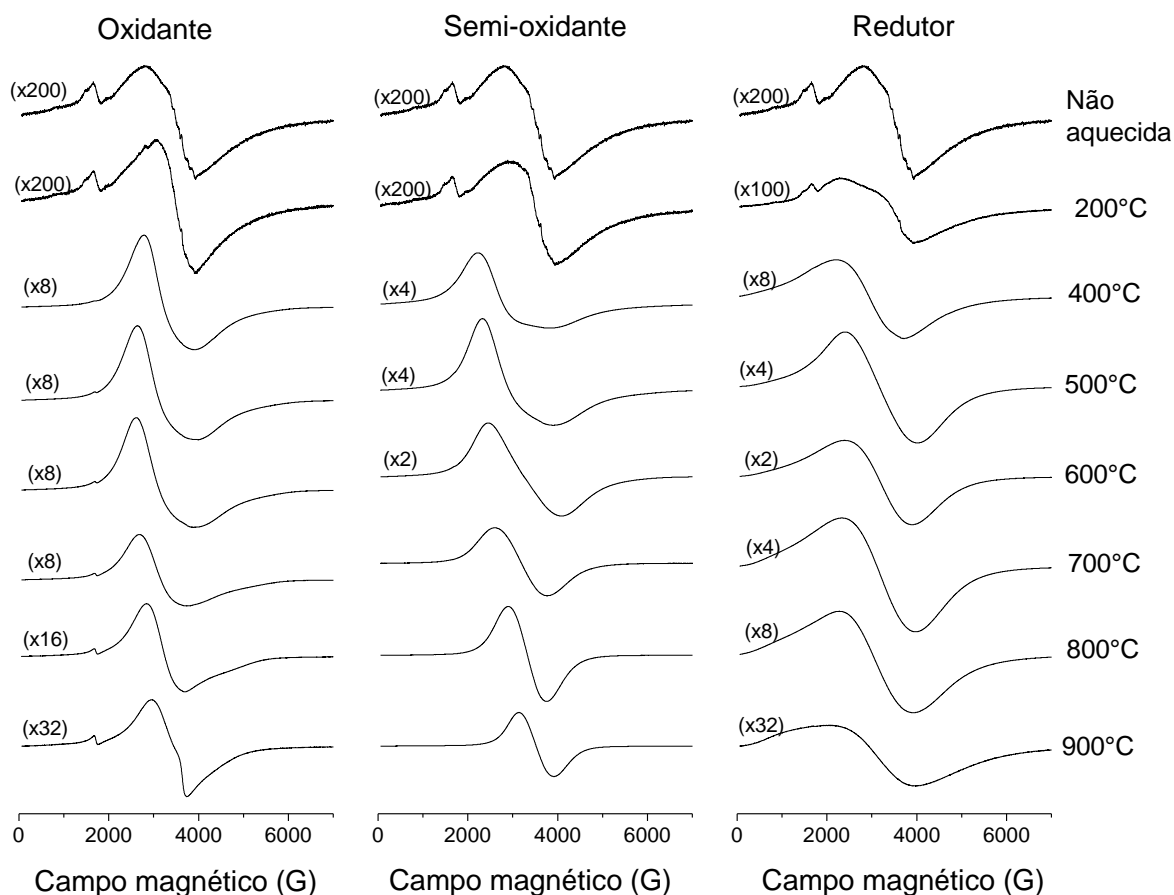


Figura 68: Espectros de RPE da amostra de argila Olaria não aquecida e aquecida em diversas temperaturas durante 0,5 h em ambientes oxidante, semi-oxidante e redutor.

A figura 69 mostra a área dos espectros da argila Olaria aquecida em três ambientes juntamente com a área dos espectros das cerâmicas arqueológicas. As argilas aquecidas nos três ambientes apresentam o mesmo comportamento, com uma ascensão seguida de um declínio, porém em temperaturas diferentes e com intensidades diferentes. A argila aquecida em ambiente semi-oxidante possui áreas dos espectros maiores, seguida da argila aquecida em ambiente redutor e do ambiente oxidante.

A cerâmica CJ3 possui área do espectro semelhante à argila aquecida entre 700°C e 800°C em ambiente semi-oxidante. Essa faixa de temperatura condiz com o resultado obtido por DRX, que sugere que a temperatura de produção teria sido acima de 550°C. Porém, a coloração indica ambiente de queima redutor, logo, é possível que esta cerâmica tenha sido feita em ambiente redutor e tenha sido usada como panela, por essa razão apresenta área do espectro de RPE mais intenso que os da argila aquecida em ambiente redutor. A cerâmica CJ4 possui área do espectro coincidente com a argila aquecida entre 200°C e 400°C em qualquer dos três

ambientes ou entre 800°C e 900°C em ambiente oxidante, como mostra a parte ampliada do gráfico da figura 68, porém a DRX indica a presença de caulinita, existente apenas até 550°C, logo, a temperatura de queima dessa cerâmica provavelmente estaria entre 200°C e 400°C. As cerâmicas CJ2 e CJ7 possuem área dos espectros compatíveis com as áreas dos espectros das argilas aquecidas em quaisquer dos três ambientes até 200°C ou em temperaturas maiores que 900°C em ambiente oxidante, como mostra a ampliação da figura 68. Porém a ausência de caulinita na DRX sugere temperaturas maiores que 550°C.

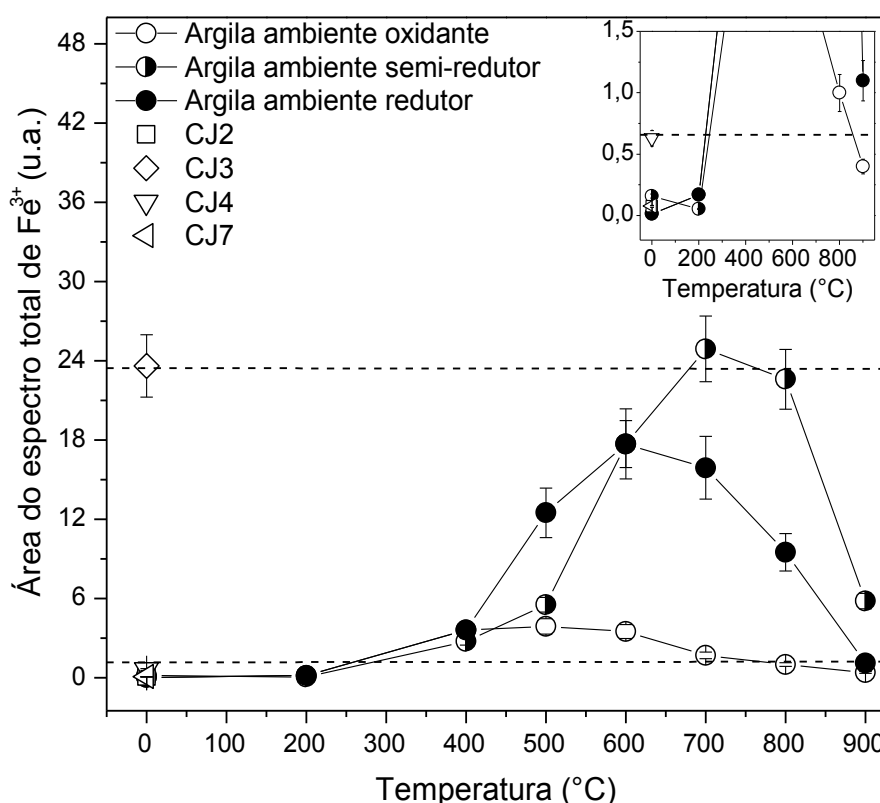


Figura 69: Área dos espectros da argila Olaria aquecida em três ambientes: oxidante, semi-oxidante e redutor comparadas com as cerâmicas arqueológicas.

Cerâmicas feitas em torno de 200°C não são comuns, muito embora temperaturas entre 800°C e 900°C em queimas sem o uso de fornos também não sejam, mas, Shepard (1970) mediu temperaturas de cerca de 900°C em fogueiras, usando esterco como combustível. O ambiente de queima é controverso devido à coloração das amostras. Entretanto, segundo Lima (1987), algumas tribos atuais usam uma tintura feita com casca de árvores (possivelmente Myrtaceae) para impermeabilizar as cerâmicas e tal tratamento produz cores escuras nas cerâmicas mesmo quando a queima é realizada com predominância de oxigênio, esta pode ser

a razão das áreas dos espectros serem comparáveis com as argilas aquecidas em ambiente com predominância de oxigênio, mesmo as cerâmicas sendo escuras. A superfície brilhosa observada em algumas cerâmicas reforça tal possibilidade.

6.4 CONCLUSÃO

De acordo com a metodologia utilizada as cerâmicas de Jataí foram produzidas com dois métodos distintos de queima, onde em um deles se obteve temperaturas muito altas para cerâmicas feitas sem o uso de fornos (acima de 900°C) e o outro que se assemelha às cerâmicas de Campos dos Goytacazes (temperaturas menores que 800°C), ambos provavelmente em ambiente oxidante.

Métodos distintos de queima podem estar relacionados com a sua aplicação na sociedade antiga. Como as cerâmicas estudadas são fragmentos cerâmicos de pequenas dimensões não é possível estimar qual sua função na sociedade. Estes fragmentos possuem espessura fina e provavelmente teriam tamanho pequeno. Como não são relatados o uso de urnas funerárias nessas civilizações, é provável que tenham sido usadas na culinária, como panelas e/ ou depósito de alimentos ou mesmo em rituais religiosos.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizado permite afirmar que é possível identificar os parâmetros de produção (temperatura e ambiente de queima) de cerâmicas arqueológicas através do espectro de RPE de ferro, se a argila usada para produzi-las estiver disponível. O tempo de queima pode ser determinado pela análise direta do perfil de cor da cerâmica, amostras de cor clara e perfil uniforme foram aquecidas em tempos maiores que 2 h. O ambiente de queima também pode ser determinado pela coloração, pois cerâmicas queimadas com predominância de oxigênio exibem cores claras enquanto que a falta deste provoca escurecimento da peça. E finalmente, a temperatura de queima é determinada pela comparação das áreas dos espectros das cerâmicas com uma argila de composição química semelhante.

Quanto à relação entre cerâmicas de Campos dos Goytacazes e de Jataí a metodologia utilizada sugere que ambos os conjuntos de cerâmicas foram feitos em ambiente com predominância de oxigênio. As cerâmicas de Jataí, embora tenham coloração escura, as informações obtidas por RPE indicam o ambiente com predominância de oxigênio, e a coloração escura pode ser devido ao uso de tinturas impermeabilizantes feitas com cascas de árvores. As cerâmicas de Jataí provavelmente eram utilitárias, devido à inexistência da prática de enterramento secundário usando urnas nessas civilizações, mas parecem apresentar formas distintas de produção, devido às diferentes temperaturas estimadas para cada fragmento, sugerindo diferentes aplicações. As cerâmicas de Campos do Goytacazes, por outro lado, possuem um único método de produção entre os artefatos cerâmicos, sugerindo uma técnica consolidada independente da aplicação. Esses resultados sugerem que embora as civilizações pré-históricas que produziram as cerâmicas de Campos dos Goytacazes e de Jataí sejam pertencentes à mesma tradição e partilhem algumas técnicas, como a de moldagem usando o acordelado, a queima de suas cerâmicas é feita de forma diferente quanto à temperatura atingida. Tais variações poderiam ser atribuídas a adaptações feitas devido a fatores como clima, matérias-primas e aplicabilidade das cerâmicas.

Os métodos aqui apresentados podem ser usados para estudos de procedência dos materiais, permitindo identificar interações sociais entre grupos distintos e para identificar tecnologias conhecidas por civilizações antigas, permitindo situá-las no tempo e no espaço em relação à outras culturas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo são enumeradas algumas sugestões para trabalhos futuros:

1. Reaquecimento de cerâmicas atuais em tempos superiores à 72h para observação do comportamento das áreas dos espectros das cerâmicas, caso fossem usadas como painéis;
2. Aquecer amostras de caulinita em temperaturas menores que 550°C em tempos longos, para determinar se a caulinita é estável com o tempo;
3. Encontrar argilas de composição semelhante às demais cerâmicas de Jataí para aplicar a metodologia aos três fragmentos restantes;
4. Estender a aplicação da metodologia à outras cerâmicas, por exemplo de tradições diferentes, como a Tupiguarani, comumente encontradas em diversas regiões do Brasil.

9 DIVULGAÇÃO DO TRABALHO

- MANGUEIRA, G.M., TOLEDO, R., TEIXEIRA, S., FRANCO, R.W.A. Firing Parameters of Brazilian Archeological Ceramics Measured by Electron Paramagnetic Resonance. Trabalho aceito para apresentação no International Symposium on Archaeometry (ISA), de 19 a 23 de maio de 2014 em Los Angeles - EUA.
- MANGUEIRA, G.M., TOLEDO, R., TEIXEIRA, S., FRANCO, R.W.A. Evaluation of archeothermometric methods in pottery using electron paramagnetic resonance spectra of iron. *Applied Clay Science*, v. 86, p. 70-75, 2013.
- MANGUEIRA, G.M., TOLEDO, R., TEIXEIRA, S., FRANCO, R.W.A. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF IRON APPLIED TO EVALUATION OF ARCHEOTHERMOMETRIC METHODS IN POTTERY. Pôster apresentado no **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2013, Águas de Lindóia – SP.
- MANGUEIRA, G.M., TEIXEIRA, S., MANHAES, R. T., FRANCO, R.W.A. . EVALUATION OF ARCHAETHERMOMETRIC METHODS IN POTTERY USING ELECTRON. Pôster apresentado no **12th European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC)**, 2013, Padova – Itália.
- MANGUEIRA, G.M., TEIXEIRA, S., TOLEDO, R., MUNAYCO, P., SCORZELLI, R. B., FRANCO, R.W.A. Study of the production of an archaeological funerary urn via electron paramagnetic resonance and mossbauer spectroscopy. Pôster apresentado no **39th International Symposium on Archaeometry (ISA)**, 2012, Leuven – Bélgica.
- MANGUEIRA, G.M., TEIXEIRA, S., TOLEDO, R., FRANCO, R.W.A. Arqueometria em cerâmicas indígenas. Apresentação de pôster no **XII Mostra de Pós Graduação da UENF**, 2012, Campos dos Goytacazes - RJ.

- MANGUEIRA, G.M., TOLEDO, R., TEIXEIRA, S., FRANCO, R.W.A. A study of the firing temperature of archeological pottery by X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 72, p. 90-96, 2011.
- ALMEIDA, G.M.M., TOLED, R., TEIXEIRA, S., FRANCO, R.W.A. Monitoring of pottery manufacture by electron paramagnetic resonance. Apresentação de pôster no **XXXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2011, Foz do Iguaçu - PR.
- MANGUEIRA, G.M., MANHAES, R. T., TEIXEIRA, S., FRANCO, R. W. A. Estimation of firing temperature of archaeological pottery of Campos dos Goytacazes-RJ. Apresentação de pôster no **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2010, Águas de Lindóia - SP.
- MANGUEIRA, G.M., MANHAES, R. T., TEIXEIRA, S., FRANCO, R. W. A. Arqueometria em cerâmicas indígenas de Campos dos Goytacazes – RJ. Apresentação de pôster na **X Mostra de Pós Graduação da Universidade Estadual do Norte Fluminense**, 2010, Campos dos Goytaczes – RJ. Tendo sido premiado como melhor trabalho de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais.

REFERÊNCIAS

Abragam, A., Bleaney, B. (1986). Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford: Oxford University Press. 911p.

Atkins, P., De Paula, J. (2002) Físico-química. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos. v.2. p.302- 353.

Barros, J.G. (2006) Glossário de termos geológicos e ambientais aplicados às geociências. Brasília: ESMPU.138 p

Bartoll, J e Ikeya, M. (1997) ESR dating of pottery: a trial. Applied Radiation and Isotopes.48 (7): 981–984

Bartoll, J. e Tani, A. (1998) Thermal history of archaeological objects studied by electron spin resonance. *Naturwissenschaften*, 85: 474-481.

Bensimon, Y., Deroide, B., Dijoux, F., Martineau, M. (2000). Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study of electron spin resonance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 61: 1623-1632.

Bensimon, Y., Deroide, B., Zanchetta, J.V. (1999) Comparison between the electron paramagnetic resonance spectra obtained in X- and W-bands on a fired clay: a preliminary study *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60: 813–818.

Bertin, E.P (1970) Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York: Pleem um Press. p.679.

Branco, P. M. (2013) As rochas. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inford=1107&sid=129>. Acessado em 12 set 2013.

Corvaja, C. (2009) Introduction to electron paramagnetic resonance. In Brustolon, M e Elio Giamello. *Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*. New Jersey: John Wiley & Sons. p. 3-36.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil (2013a) Secretaria de Geologia Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/rj/geologico/geologia_mpgeologica.pdf. Acessado em 12 /03/ 2013.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil (2013b) Secretaria de Geologia Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Mapa Geológico do Estado de Goiás. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=399&sid=26>. Acessado em 12/03/2013.

Cullity, B.D., Stock, S.R. (2001) *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 661p.

Damiani, J.C., Perez, F., Melchiades, F. Boschi, A. (1992). Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. *Cerâmica Industrial* (2001) 6: 12–16.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (2010) *Minerais constituintes das rochas: uma introdução*. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian. 728p

Dias, O.F. (1996) Pesquisas arqueológicas no sítio do Caju RJ-MP-8 (Campos dos Goytacazes). In Teixeira, S. *Anais da Jornada de Trabalho do Laboratório de Análise de Processo Civilizatório. I. Memória: contribuições para a sua preservação*. Campos dos Goytacazes: UENF ,p. 65-69.

Dobosz, B., Krzyminiewski, R. (2007) Characteristic of paramagnetic centres in burnt clay and pottery by the RPR method. *Radiation measurements*. 42: 213 – 219.

Eaton, G R., Eaton, S. S., Barr, D.P., Weber, R. T. (2010) *Quantitative EPR*. Springer. p185

- Fausto, C. (2005) Os índios antes do Brasil. 3ed. Jorge Zahar: Rio de Janeiro. 94p
- Felicíssimo, M.P., Peixoto, J.L., Bittencourt, C., Tomasi, R., Houssiau, L., Pireaux, J., Ubirajara P. R. (2010) SEM, EPR and ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil. *Journal of Archaeological Science*. 37: 2179-2187.
- Fukuchi, T., Yurugi, J., Imai, Noboru (2007). ESR detection of seismic frictional heating events in the Nojima fault drill core samples. *Tectonophysics*. 443(3-4):127–138.
- Gardolinski, J.E., Martins Filho, H.P., Wypych, F. (2003) Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, 26 (1): 30-35.
- Gosselain, O.P. (1992) Bonfire in the enquiries. Pottery firing temperatures in archaeology: what for? *Journal of Archaeological Sciences*. 19: 243–259.
- Hagen, W.R. (2009) Biomolecular EPR Spectroscopy. New York: CRC Press. P.67-89.
- Hall, P.L. 1980. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: i. isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, 15: 321-335.
- Hunnur, A.T. (2006) Smectite to Illite Transformation: Relevance to Pore Pressure in the subsurface. Master thesis. University of Oklahoma, 78p.
- Ikeya, M. (1993) New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy. Singapore: World Scientific Publishing. p. 212-219 .
- Jenkins, R. (1999) X-ray fluorescence spectrometry. 2nd ed. New York: Wiley interscience publication. p.207
- Jeschke, G. Structure determination II (NMR, RME). Notas de curso ministrado no Departamento de Física da USP, São Carlos-SP, maio 2009.

Kirch, P. V. 2004. Ceramics in Archaeology. *International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences*, 1623-1627.

Konan K.L., Peyratout C., Bonnet J.P., Smith A., Jacquet, A., Magnoux, P. (2007) Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium. *Journal of Colloid and Interface Science*. 307 (1): 101–108.

Lima, T. A. (1987) Cerâmica indígena brasileira. In *SUMA: Etnológica Brasileira. Edição atualizada do Handbook of South American Indians. Tecnologia indígena*. Rio de Janeiro: Vozes. Vol. 2: 173-229.

Machado, F.B., Moreira, C.A., Zanardo, A., Andre, A.C., Godoy, A.M., Ferreira, J. A., Galembeck, T; Nardy, A.J.R., Artur, A.C., Oliveira, M.A.F. Atlas de Rochas. [on-line]. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acessado em 14/01/2014.

Maggetti, M, Neururer, C., Ramseyer, D. (2011) Temperature evolution inside a pot during experimental surface (bonfire) firing. *Applied Clay Science*. 53(3): 500-508.

Mangueira, G. M., Toledo, R., Teixeira, S., Franco, R. W. A. (2013) Evaluation of archeothermometric methods in pottery using electron paramagnetic resonance spectra of iron. *Applied Clay Science*, 86: 70-75.

Mangueira, G. M., Toledo, R., Teixeira, S., Franco, R. W.A. (2011). A study of the firing temperature of archeological pottery by X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 72: 90-96.

Möbius, K., Savitsky, A., Davies, M. J. (1998) High-Field EPR Spectroscopy on Proteins and their Model Systems: Characterization of Transient Paramagnetic States. RSC Publishing

Munsell soil color chart. (2009) Baltimore: Md.: Munsell Color Company.

OriginPro. OriginLab Corporation. Versão 8 (1991 – 2007)

Orton, C., Tyers, P., Vince, A. (2008) Pottery in Archaeology. Cambridge University Press, New York.

PCPDFWIN, (2000). Joint Comitee of Powder Diffraction Standards - JCPDS - ICDD. Versão 2.1.

Presciutti, F., Capitani, D., Sgamellotti, A., Brunetti, B. G., Costantino, F., Viel, S., Segre, A. (2005). Electron Paramagnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersion X-ray Spectrometry, X-ray Powder Diffraction, and NMR Characterization of Iron-Rich Fired Clays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. B.109: 22147-22158

Prous, A. (1992) *Arqueologia brasileira*. Brasília: UnB: 333-369.

Rice, P.M. (2005) *Pottery analysis: A sourcebook*. Univ. of Chicago Pr. p.559.

Rieger, H.P. (2007) *Electron Spin Resonance: Analysis and interpretation*. Cambridge: RSC Publishing. p.1-20.

Santos, P.S. (1989) *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ed. São Paulo: Edgar Bluncher.

Schmitz, P. I., Rosa, A.O., Bitencourt, A.L.V.(2004) *Arqueologia nos cerrados do Brasil central*. Serranópolis I. Pesquisas, Série Antropologia, 60. p286

Schmitz, P.I., (1987) *Caçadores antigos no sudoeste de Goiás, Brasil*. *Estudios Atacameños*, 8:17-37

Shepard,A.O.(1976) *Ceramics for the Archaeologist*. 5 ed. Washington,D.C : Carnegie Institution of Washington. 609p.

Silva, S.P. (2001) *Caulim Balanço Mineral Brasileiro*. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>. Acessado em 29/10/2013.

Skoog , D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2002) *Principios de análise instrumental*. Bookman. 5 ed.

Tipler, P. A., Llewellyn, R.A. (2001) *Física Moderna* 3ed. LTC

Toledo, R. (2003) Técnicas fototêmicas e de raios X para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 303p.

Warashina, T., Higashimura, T., Maeda, Y. (1981) Determination of the firing temperature of ancient pottery by means of ESR spectrometry. *British Museum Occasional Paper*. (19) 117- 128.

Watanabe, S., Farias, T.M.B., Gennari, R.F., Ferraz, G.M., Kunzli, R., Chubaci, J.F.D. (2008) Chemical process to separate iron oxides particles in pottery sample for EPR dating. *Spectrochimica Acta Part A*. 71: 1261–1265.

Weil, J.A., Bolton, J.R. (2007). *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and Practical Applications*. Canada: Wiley-Interscience publications. 664p.

Willey, R. G. (1987). Cerâmica. In *SUMA: Etnológica Brasileira. Edição atualizada do Handbook of South American Indians.Tecnologia indígena*. Rio de Janeiro: Vozes. Vol. 2: 230-280.

WinEPR Simfonia. WinEPR Simfonia. Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten, Versão 1.25, (1994–1996).

Xepr software. Bruker. Versão 2.6b.54. (2010).

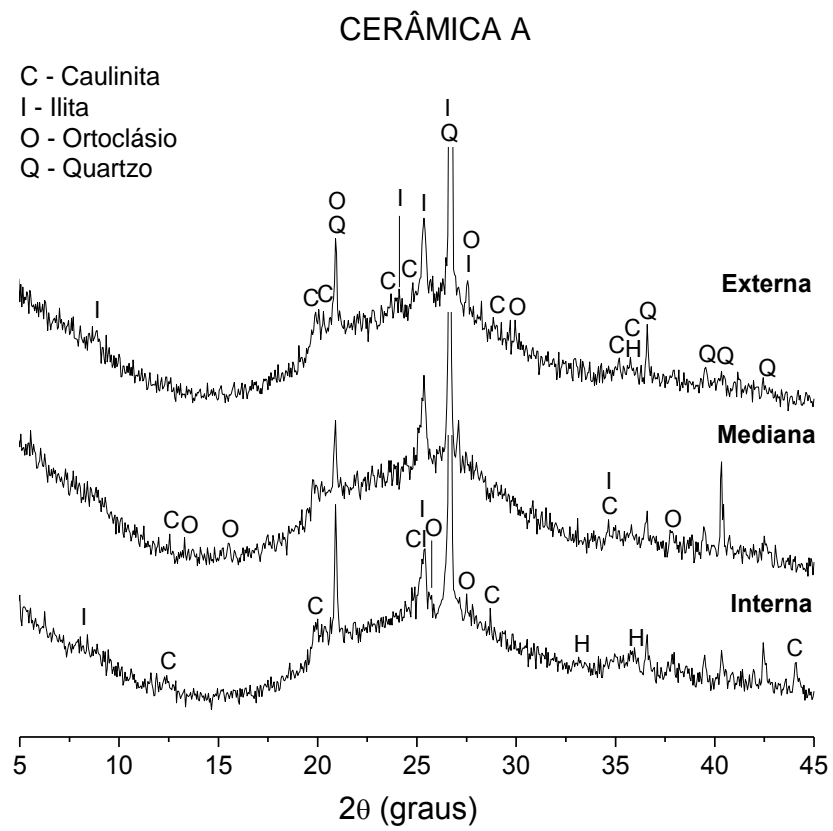
APENDICE-A : DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE CAMPOS
DOS GOYTACAZES

Figura A-1: Difratoograma de raios X do fragmento cerâmico A

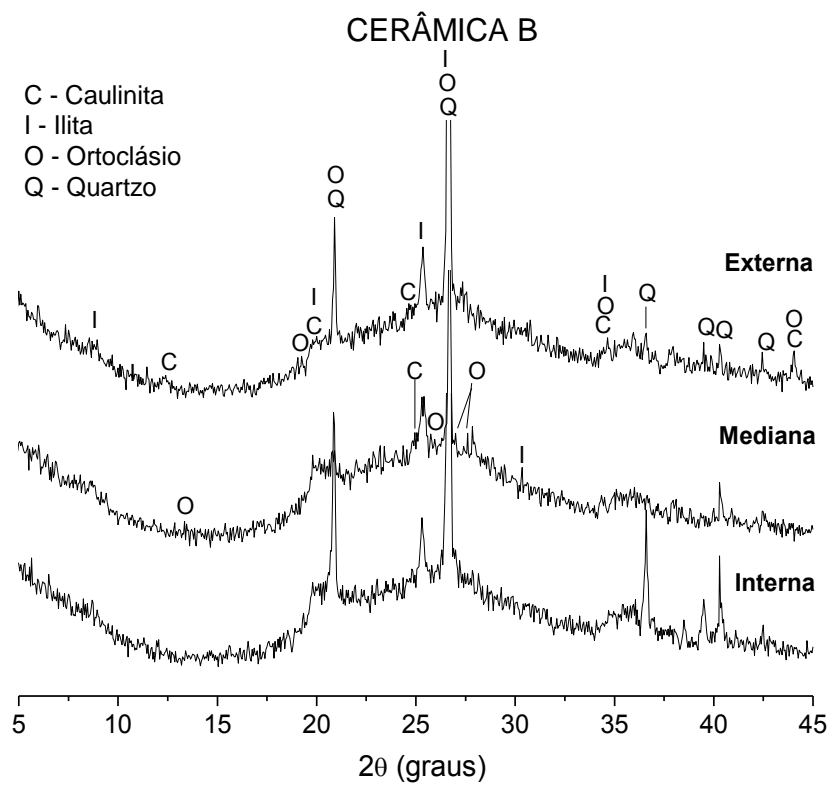


Figura A- 2: Difratoograma de raios X do fragmento cerâmico B

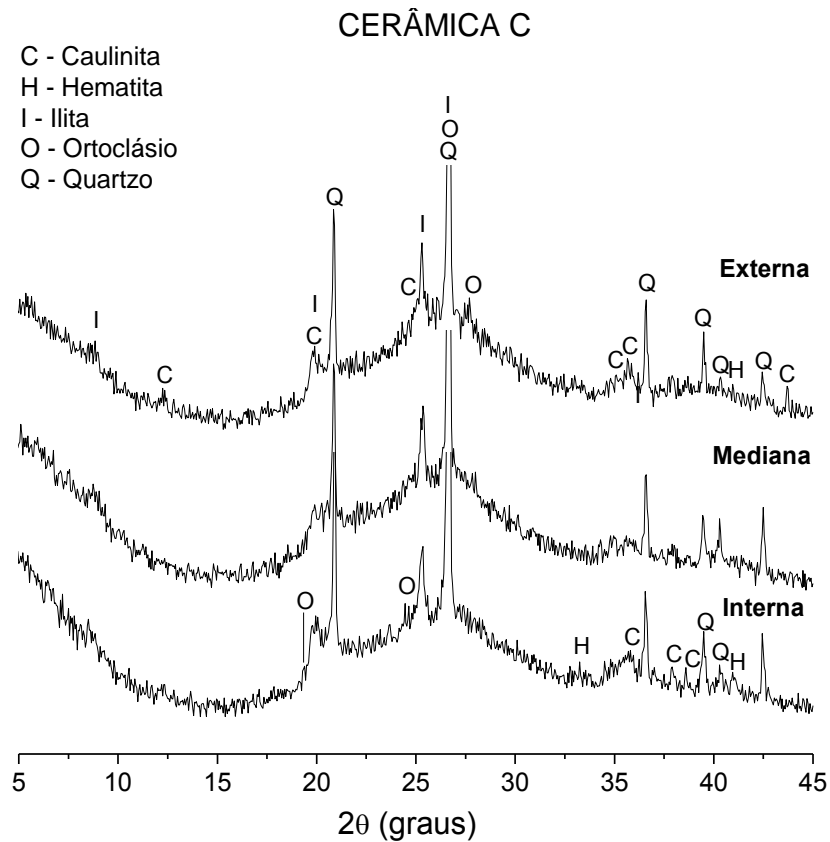


Figura A- 3: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica C.

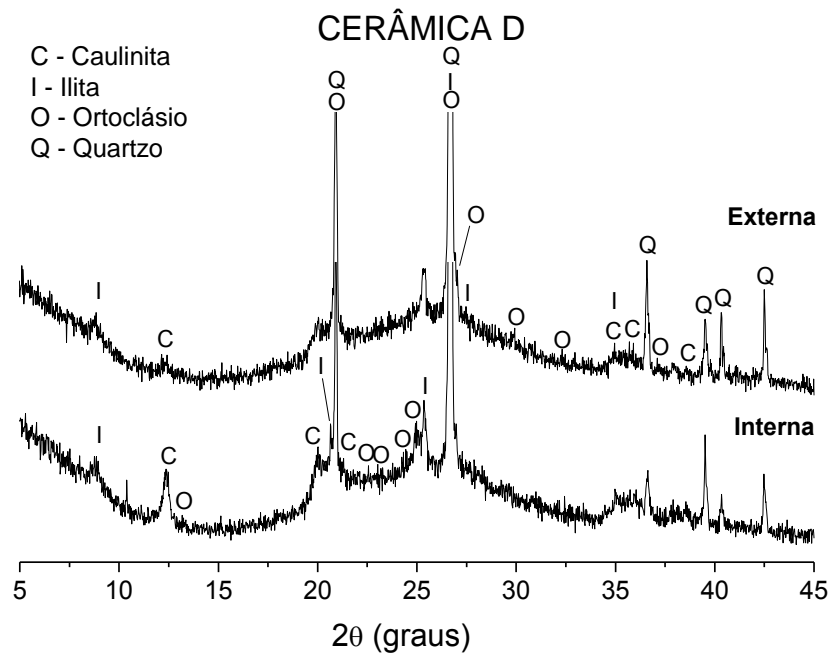


Figura A- 4: Difratograma de raios X da cerâmica arqueológica D

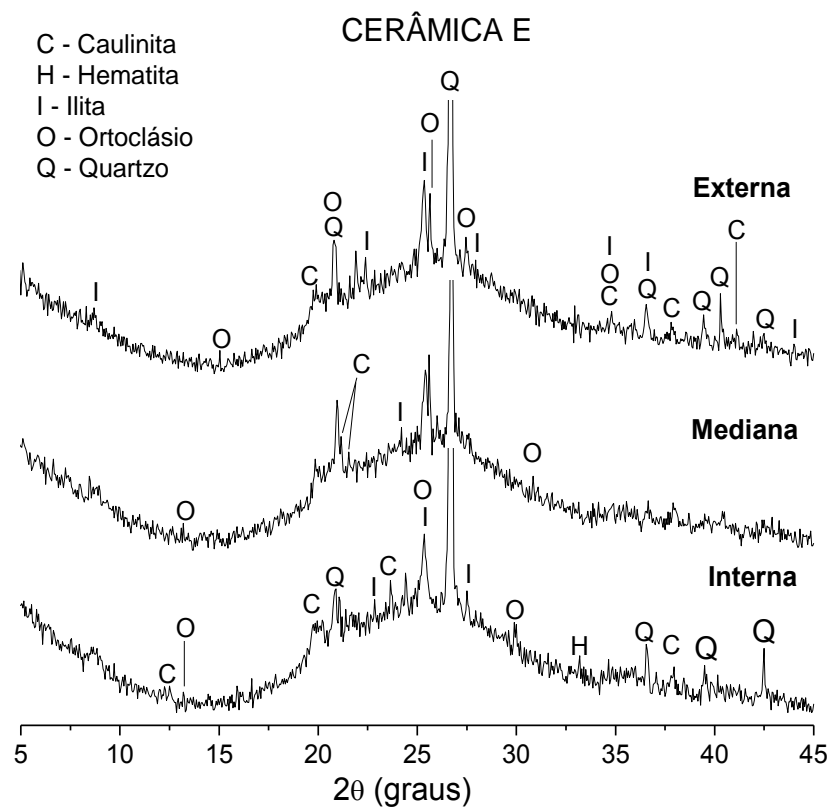


Figura A- 5: Difratograma de raios X da cerâmica arqueológica E.

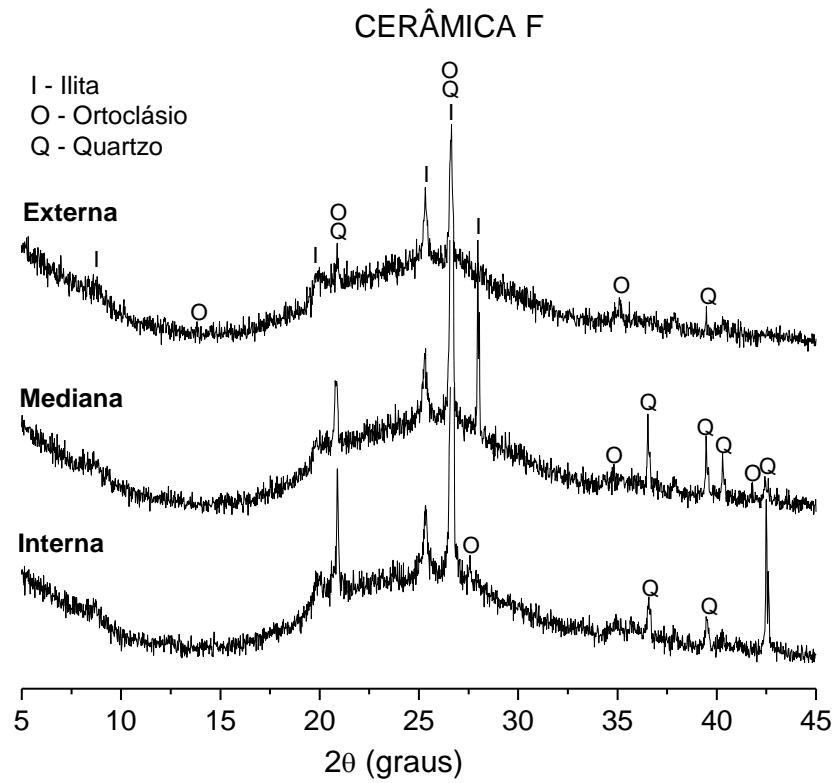


Figura A- 6: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica F.

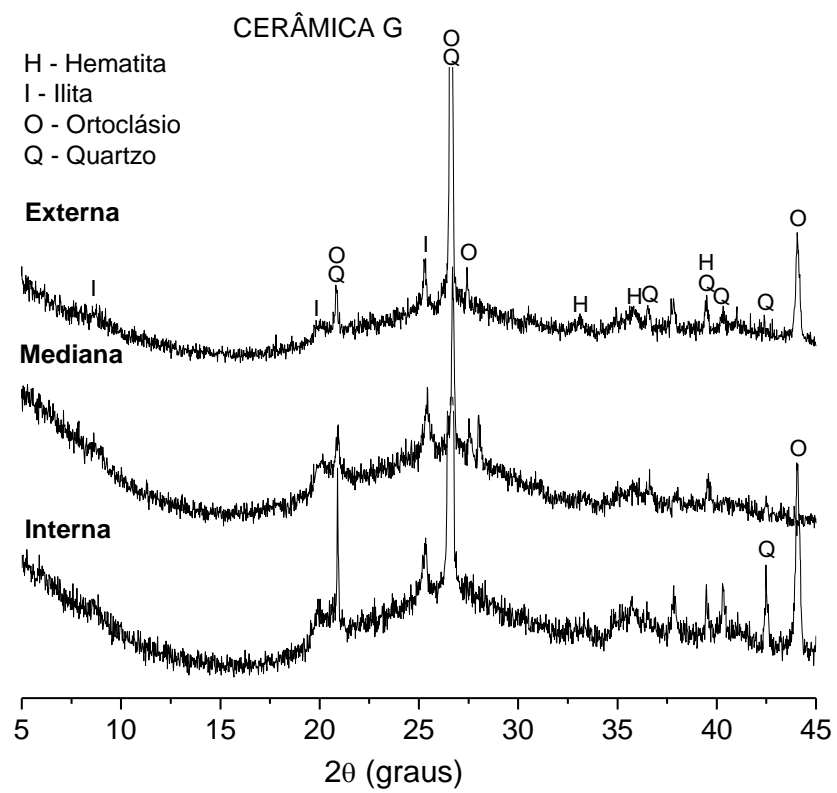


Figura A- 7: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica G

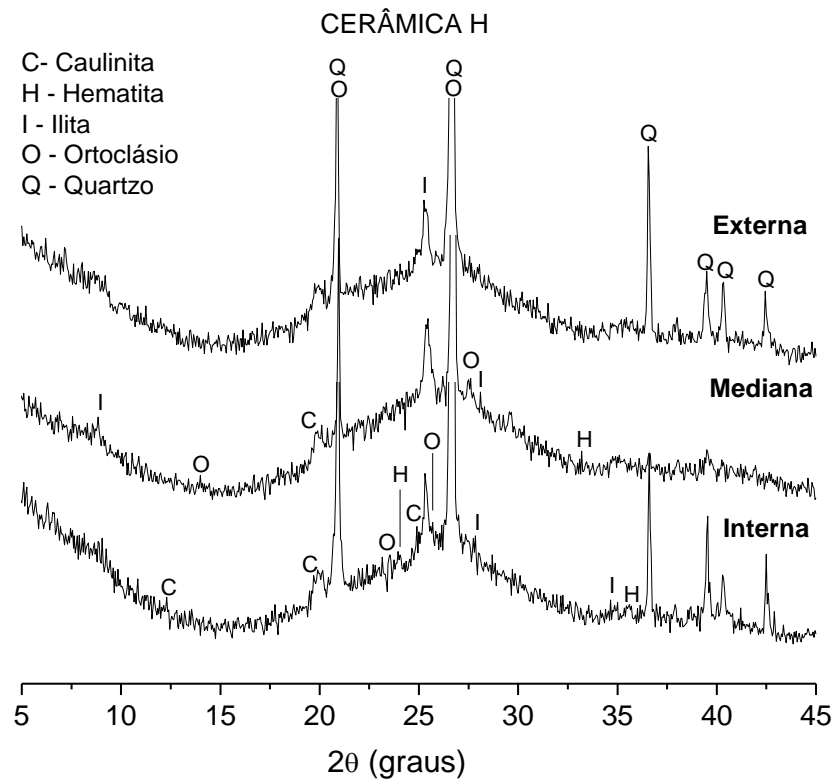


Figura A- 8: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica H

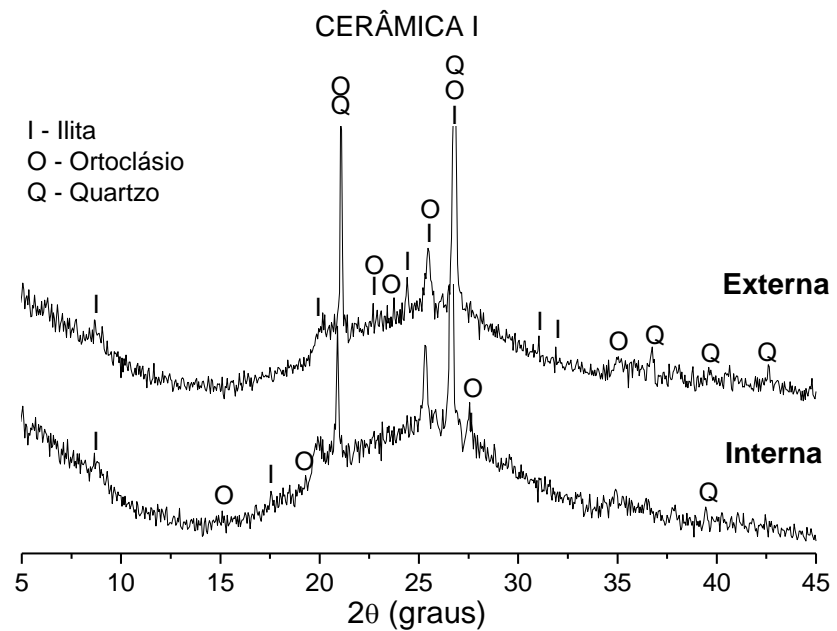


Figura A- 9: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica I

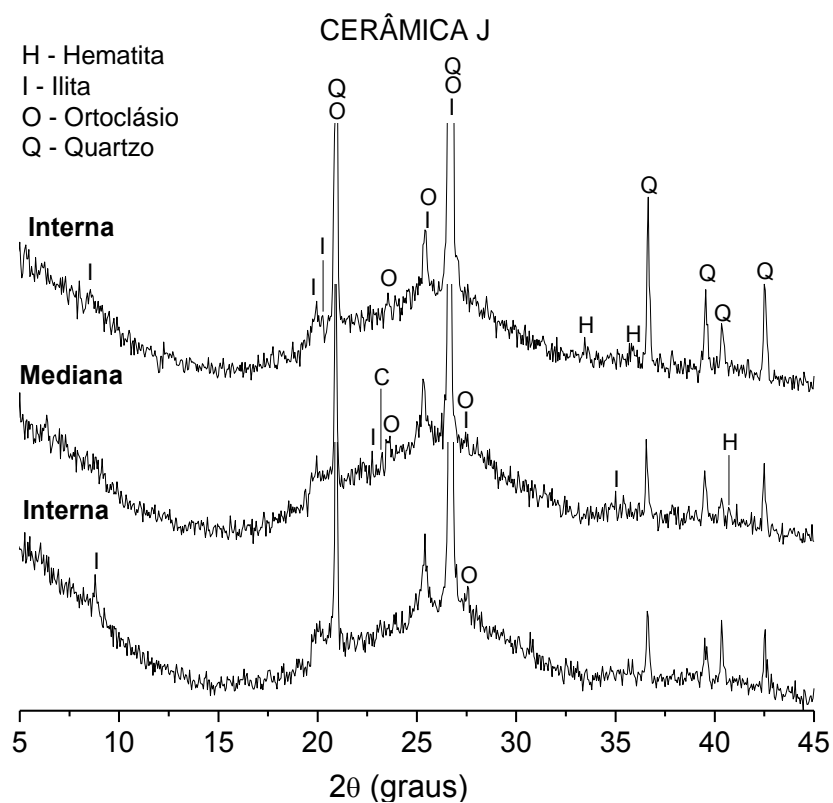


Figura A- 10: Difratograma de raios X da cerâmica arqueológica J

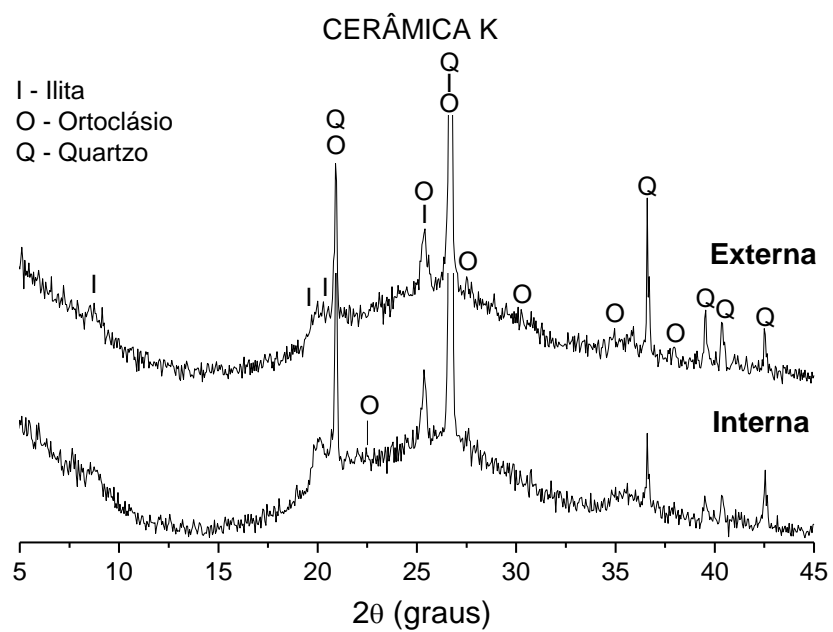


Figura A- 11: Difratograma de raios X da cerâmica arqueológica K

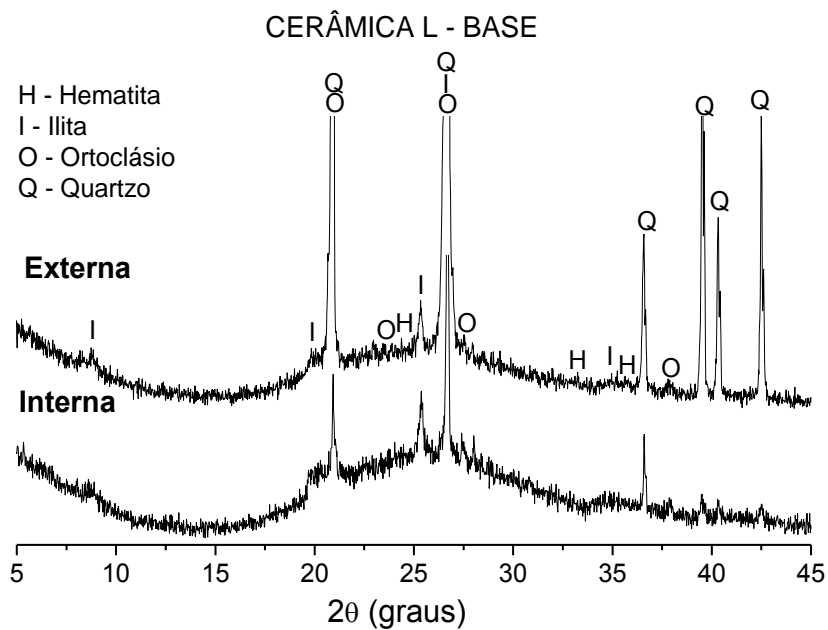


Figura A- 12: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica L – BASE

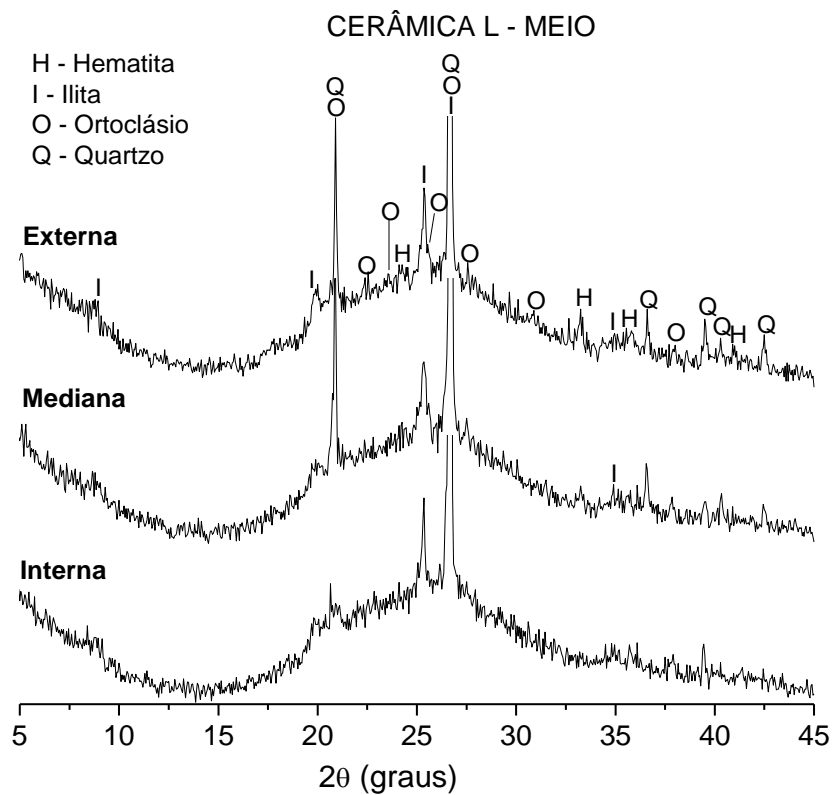


Figura A- 13: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica L-MEIO

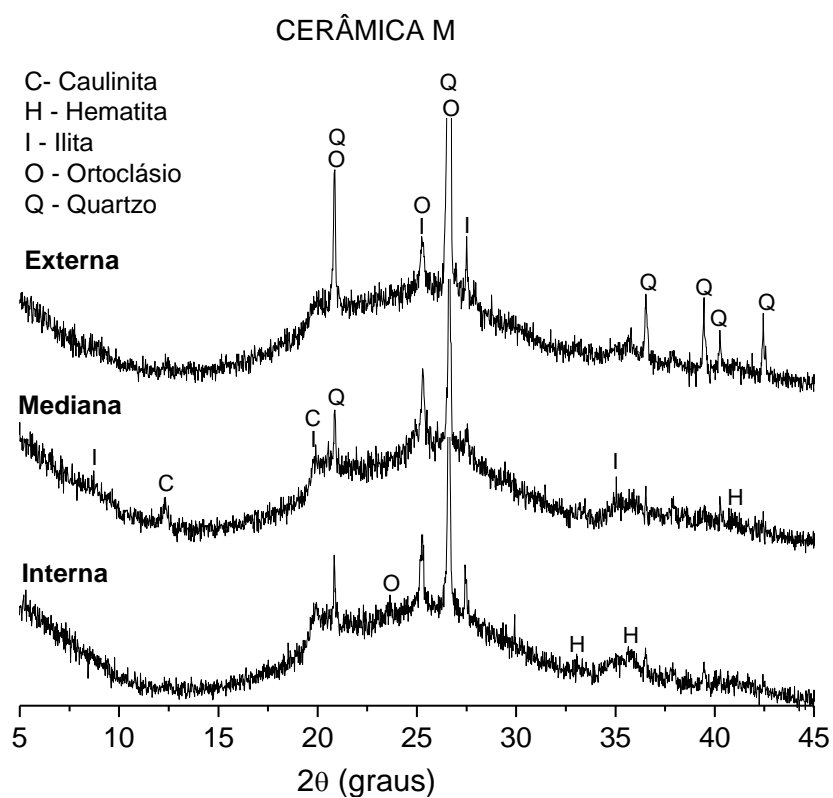


Figura A- 14: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica M.

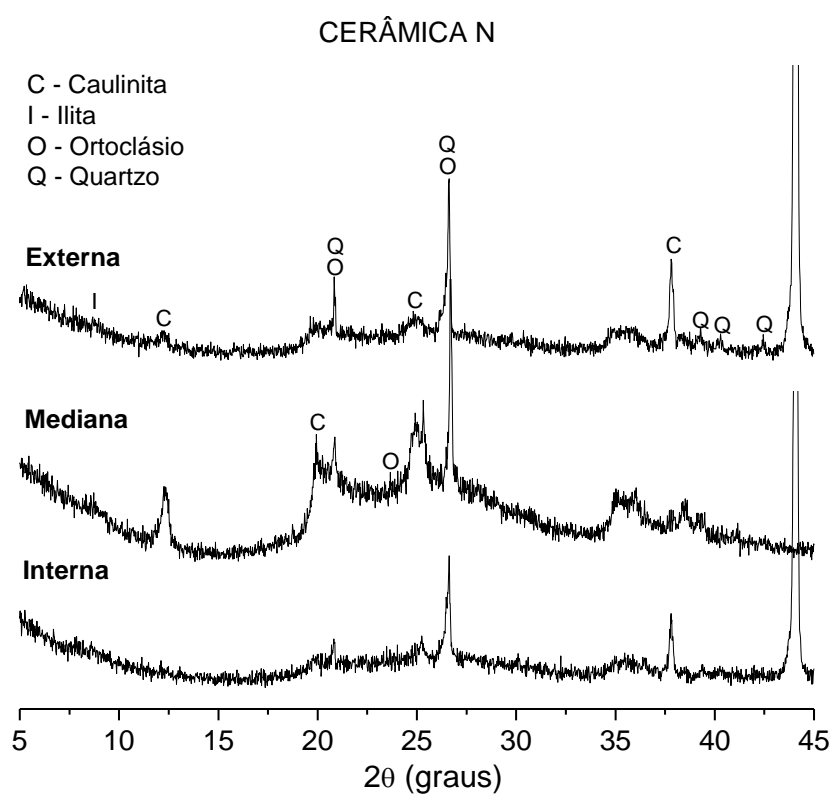


Figura A- 15: Difratoograma de raios X da cerâmica arqueológica N