

**ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM CERÂMICA  
ARQUEOLÓGICA DE CAMPOS DOS GOYTACAZES**

**GIOVANA MARIA MANGUEIRA DE ALMEIDA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ**

**FEVEREIRO/ 2009**



**ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM CERÂMICA  
ARQUEOLÓGICA DE CAMPOS DOS GOYTACAZES**

**GIOVANA MARIA MANGUEIRA DE ALMEIDA**

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

**ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO WEIDER DE ASSIS FRANCO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO/ 2009**

**ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM CERÂMICA  
ARQUEOLÓGICA DE CAMPOS DOS GOYTACAZES**

**GIOVANA MARIA MANGUEIRA DE ALMEIDA**

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

**Aprovada em 22 fevereiro de 2009**

**Comissão Examinadora:**

---

**Rosa Bernstein Scorzelli (Doutora em Ciências Físicas) - CBPF**

---

**Rosane Toledo (Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF**

---

**Simonne Teixeira (Doutora em História) - UENF**

---

**Roberto W. de Assis Franco (Doutor em Ciências Físicas Aplicadas) - UENF**  
**Orientador**

***A Deus, à minha querida família, meu querido noivo, Thiago Muniz Barbosa e amigos, responsáveis por todas as conquistas na minha vida.***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Roberto Weider de Assis Franco pela orientação neste trabalho.

A professora Dra. Eliane Wajnberg (CBPF) por disponibilizar o espectrômetro de RPE do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Ao museu Campos dos Goytacazes, através de seu antigo administrador: Victor Judice e atual: Maurício Xexéo, por ceder amostras para estudo e disponibilizar o acervo bibliográfico e fotográfico do museu.

A professora Dra. Simonne Teixeira, 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 e esclarecimentos geológicos.

À professora Dra. Ana Paula Madeira di Benedito (LCA-UENF) por ter cedido instrumentos pra preparação das amostras

Ao professor Dr. Juraci Aparecido Sampaio (LCFIS – UENF) por disponibilizar o forno 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 Dr. Ângelus Giuseppe (LAMAV-UENF) e as técnicas Luciana Lezira (LAMAV-UENF) e Vanuzia Almeida dos Santos Ferreira (LECIV-UENF) pelas medidas de difração de raios X e fluorescência de raios X, respectivamente.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Índios Goitacá .....	4
1.2	Cerâmica indígena goitacá .....	6
2.	ANÁLISE MINERALÓGICA E QUÍMICA.....	10
2.1	Difração de raios X.....	10
2.1.1.	Produção de raios X.....	10
2.1.2.	Análises por difração de raios X .....	11
2.2	Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX).....	14
3.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) .....	15
3.1	Aspectos históricos .....	15
3.2	Princípios básicos da ressonância magnética eletrônica .....	16
3.3	Espectrômetro de RPE de onda contínua.....	22
3.4	Espectro de íons de metais de transição: caso específico do Ferro .....	25
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	28
4.1	Amostras.....	28
4.2	Preparação das amostras .....	30
4.3	Tratamento térmico .....	30
4.3.1.	Amostras de cerâmica .....	31
4.3.2.	Amostras de argila .....	31
4.4	Tratamento químico .....	31
4.5	Difração de raios X (DRX).....	33
4.6	Fluorescência de raios X (FRX) .....	33
4.7	Ressonância magnética eletrônica (RPE).....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
1.1	Difração de raios X (DRX): Identificação de fases cristalinas .....	35

1.2	Fluorescência de raios X (FRX): Análise Elementar .....	41
1.3	Espectroscopia por ressonância magnética eletrônica (RPE) .....	42
5.3.1.	Tratamento térmico da cerâmica com variação de temperatura .....	42
5.3.2.	Tratamento térmico da cerâmica com variação de tempo .....	47
5.3.3.	Tratamentos térmicos da amostra de argila .....	48
5.3.4.	Tratamento químico das amostras de cerâmica sem os silicatos .....	50
5.3.5.	Tratamento químico dos silicatos das partes da cerâmica.....	53
6.	CONCLUSÕES .....	55
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	58
	REFERÊNCIAS .....	59
	APÊNDICE A – FICHAS JCPDS UTILIZADAS.....	63
A1 -	Anatásio .....	63
A2-	Caulinita .....	64
A3 -	Cristobalita .....	65
A4-	Espinélio.....	66
A5 -	Mulita.....	67
A6 –	Quartzo.....	68
A7-	Rutilo .....	69

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Origens dos sinais de RPE. Fonte: Adaptado de Bartoll, J., Tani, A. (1998).....	3
Figura 1. 2 - Localização do estado do Rio de Janeiro, da cidade de Campos dos Goytacazes e do sítio arqueológico RJ-MP-8. Fonte: <a href="http://www.ambserj.br/mapaRJ.gif">www.ambserj.br/mapaRJ.gif</a> e <a href="http://www.google.com.br/maps">www.google.com.br/maps</a> . ....	7
Figura 1. 3 - A) Urna funerária com formato de fruto de sapucaia, enterramento secundário. B) Urna de enterramento na horizontal. Fonte: Acervo do Museu Campos dos Goytacazes. ....	8
Figura 1. 4 - Método de fabricação de cerâmica por acordelamento, registrado em tribos indígenas atuais. A) Preparação da argila acrescentando o antiplástico. B) Confecção de rolos de argila. C) Empilhamento dos rolos para dar forma à peça. D) Prensagem dos rolos. E) Alisamento final. Fonte: Willey (1987).....	9
Figura 2. 1 - Desenho esquemático de um tubo de raios X comercial. Fonte: Santos, 1989. ....	11
Figura 2. 2 - Esquema simplificado de um difratômetro de raios X. Fonte: <a href="http://www.portalsaofrancisco.com.br">www.portalsaofrancisco.com.br</a> . ....	12
Figura 2. 3 - Planos cristalinos e os feixes de raios X incidentes e difratados. ....	13
Figura 3. 1 - Orientação dos dipolos magnéticos de acordo com o campo magnético B. Fonte: Adaptado de Weil <i>et al.</i> , (1994). ....	17
Figura 3. 2 - Separação entre os níveis de energia adjacentes devido à presença do campo magnético B .....	20

Figura 3. 3 - Esquema simplificado do espectrômetro de RPE. Fonte: Jeschke, (2009).....	22
Figura 3. 4 - Efeito causado pela pequena amplitude modulação de campo de 100 kHz na saída do detector de corrente. O campo magnético estático $B_0$ 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 <i>et al.</i> , 1994 .....	24
Figura 3. 5 - a) Separação Zeeman dos níveis energéticos devido à presença de um campo magnético externo; b) Campo ressonante, no qual a energia de separação dos níveis energéticos é igual à energia da microonda incidida; c) Curva de absorção obtida quando a condição de ressonância, mostrada em b, é atingida; d) Derivada primeira do sinal de absorção. Fonte: Adaptado de Bartoll e Tani (1998).....	25
Figura 3. 6 - Diagrama de níveis de energia para um íon $d5$ ( $Fe^{3+}$ ) em um campo cristalino octaédrico. Abaixo o espectro de RPE. O diagrama se aplica somente ao campo B, paralelo ao eixo principal do octaédro (WEIL <i>et al.</i> , 1994).....	26
Figura 3. 7 - Simetria das linhas de RPE com seus respectivos valores de fator de separação espectroscópica e forma das linhas. Fonte : Palmer, (1967).....	27
Figura 4. 1 - Cerâmica arqueológica utilizada no estudo. À direita ampliação do local de retirada da amostra e em destaque grão de silicato utilizado pelos índios para dar firmeza a peça. ....	28
Figura 4. 2 - Mapa da região onde foi coletada a amostra de argila em destaque a localização, próxima do distrito de Goitacazes. Acima foto da argila triturada. Fonte: Departamento Nacional de Infra - Estrutura de Transportes (DNIT, 2002) .....	30

Figura 4. 3 - Representação em blocos do tratamento químico. Após cada processo de lixiviação a mistura foi lavada com água deionizada e filtrada e o material retido no filtro submetido ao próximo tratamento. ....	32
Figura 5. 1 - Difratoograma de raios X das partes da cerâmica ao natural, ressaltando que a figura sofreu uma ampliação no eixo X para tornar mais evidente picos menores como os do anatásio e rutilo. ....	36
Figura 5. 2 - Difratoogramas de raio X da amostra da parte mediana com tratamento térmico a 500 °C e a 550 °C, cabe ressaltar que o difratograma foi ampliado no eixo Y, para evidenciar os picos da caulinita.....	38
Figura 5. 3 - Difratoogramas de raio X da amostra da parte interna com tratamento térmico a 1000 °C .....	39
Figura 5. 4 - Fotos da argila e das partes da cerâmica aquecidas (à esquerda) no centro, espectros de RPE das partes da cerâmica e à direita espectros de argila .....	44
Figura 5. 5 - Gráficos da área, da largura da linha e da simetria dos espectros das amostras de cerâmica e de argila. ....	44
Figura 5. 6 - Fotos das amostras tratadas a 800 °C à esquerda e à direita os espectros com as respectivas temperaturas.....	47
Figura 5. 7 - Gráfico da área dos espectros, da largura da linha e da simetria dos sinais de RPE a 800 °C em função do tempo. ....	47
Figura 5. 8 - Espectros das amostras de argila não tratada e termicamente tratada com variação de tempo e de temperatura, à esquerda fotos das amostras nas respectivas temperaturas .....	48

Figura 5. 9: - Gráficos da área, da largura da linha e da simetria dos sinais de RPE da argila em função da temperatura. ....	49
Figura 5. 10 - Amostra de argila não tratada e com tratamentos térmicos por 1 h....	50
Figura 5. 11 - Espectros das amostras da parte mediana não tratada e quimicamente tratada.....	50
Figura 5. 12 - a) Comparação das três partes da cerâmica com tratamento químico em temperatura ambiente. b) Espectros ampliados das três partes da cerâmica com tratamento químico.....	51
Figura 5. 13 - Espectros da parte mediana das cerâmicas com tratamento químico e térmico. ....	52
Figura 5. 14 - Amostra de quartzo presente na cerâmica antes e depois do tratamento químico .....	53
Figura 5. 15 - Amostra de quartzo presente nas três partes da cerâmica com tratamento químico e sinal de referência de quartzo. ....	54
Figura 6. 1 - Arranjo proposto como possível método de queima da cerâmica arqueológica estudada.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5. 1: Estruturas identificadas por DRX.....	35
Tabela 5. 2: Análise elementar das amostras .....	42
Tabela 6. 1 - Parâmetros utilizados para identificar aquecimentos nas cerâmicas. ...	55

## RESUMO

ALMEIDA, G.M.M. (2010). Identificação de Tratamentos térmicos em cerâmica arqueológica de Campos dos Goytacazes. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 68 p.

O trabalho consistiu na aplicação das técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE), no estudo de tratamentos térmicos em um fragmento cerâmico do sítio arqueológico da cidade de Campos dos Goytacazes no estado do Rio de Janeiro. O principal objetivo foi identificar estruturas cristalinas e espécies paramagnéticas e avaliar a possibilidade de utilizá-las como referência da temperatura de aquecimento da peça durante sua produção, buscando ampliar o conhecimento sobre a população indígena que habitou a bacia do baixo Paraíba do Sul. O fragmento apresentava três cores no corte transversal em relação à peça, possivelmente devido ao ambiente de queima (presença ou falta de oxigênio) e às temperaturas de aquecimento em cada parte; por esta razão as partes foram analisadas separadamente. Nos espectros de RPE foram detectadas linhas de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e de três radicais livres, sendo que um está presente na estrutura do quartzo, utilizado pelos índios para aumentar a consistência da argila durante a preparação da cerâmica. A partir dos comportamentos de cada uma das espécies paramagnéticas em função de tratamentos térmicos foram estimados os intervalos de temperaturas em que cada parte da cerâmica foi aquecida. A parte interna e a externa foram aquecidas entre 500 °C e 800 °C, enquanto que a parte mediana entre 400°C e 500 °C. O espectro do  $\text{Fe}^{3+}$  indicou que a amostra foi aquecida durante um longo tempo. Os difratogramas e os espectros de fluorescência de raios X são consistentes com a interpretação desses intervalos de temperaturas. Esses resultados e as observações quanto à coloração conduzem à conclusão de que a cerâmica foi aquecida em ambiente aberto, tendo fontes de calor nas partes interna e externa, o que sugere que foram colocadas madeiras encobrindo a cerâmica durante sua queima.

**Palavras - chave:** RPE, DRX, Cerâmica arqueológica, Tratamento térmico.

## ABSTRACT

ALMEIDA, G.M.M. (2010). Identification of thermal treatments in archaeological pottery of Campos dos Goytacazes. Dissertation (Masters Degree in Natural Science), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 68 p.

Information about the techniques and abilities of the ancestors can be obtained by identification of the thermal treatments in archaeological materials. The irreversible changes in these materials can be detected by X-ray diffraction (XRD), due to the presence of crystalline structures, as well as by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, due to the presence of transition ions and/or free radicals. In this work, a fragment of pottery obtained from an archaeological Indian site, located at Campos dos Goytacazes, RJ, was analyzed. The fragment show three colors related to the internal, middle and external portion of the pottery, and each color is associated to the temperature in which the pottery was made. The sample was powdered, according to its color, and silicate grains were recovered. These grains were used by the ancestral Indians to the pottery firmness, and they were identified by XRD as a quartz structure. The kaolinite structure was identified only in the middle portion, indicating that it was heated in a temperature lower than the thermal decomposition of kaolinite (500 °C). The other portions were heated above this temperature. RPE spectra show Fe<sup>3+</sup> signal and three free radicals. One of these was identified as the E' (≡Si•) center in the quartz structure. The samples were submitted to isothermal treatments and the behavior of the paramagnetic species indicate the ranges of thermal treatments in which the pottery was made. The middle portion was heated between 400 and 500 °C in absence of oxygen. Both internal and external portions were heated between 500 and 800 °C in presence of oxygen. We can conclude that the pottery was made heating during a long time (around three days), in open atmosphere, receiving heat from sources below and above it.

**Keywords:** EPR, XRD, Archaeological pottery, Thermal treatments.

## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas têm desempenhado um papel central nas teorias e métodos arqueológicos, por várias razões: apresentam uma longa história, e são praticamente onipresentes na maioria das sociedades sedentárias, não são perecíveis, e geralmente são recuperadas em grandes quantidades nas escavações arqueológicas, funcionam tanto para utilidades culinárias como armazenamento servindo de vasilhame para todos os estratos da sociedade, bem como para fins especiais como cerimonial fúnebre. Exibem aparentemente grande variação na composição, nos métodos de fabricação, forma e decoração. Essas variações eram culturalmente condicionadas, resultando em estilos particulares de cerâmica ou tradições, que podem ser rastreados através do tempo e do espaço (KIRCH, 2004), pois, segundo Velraj *et al.*, (2009), as características físicas das cerâmicas como a cor, a textura, estilo e o tamanho das partículas de argila que as compõem podem revelar: a que civilização pertenceram, que tipo de tecnologias de fabricação e quais os métodos de queima foram adotados.

A cidade de Campos do Goytacazes está localizada na região que foi habitada pelos índios Goitacá. As informações existentes sobre esta ocupação são provenientes de relatos dos primeiros colonizadores da região e de alguns cronistas que em geral não tiveram contato direto com estes índios. Muitos relatos foram escritos com base em informações obtidas com os índios Tupi, inimigos dos Goitacá, ou mesmo com colonos. Por estas razões, os dados mais confiáveis que se tem sobre este povo indígena são provenientes da arqueologia, limitando-se apenas aos materiais encontrados nos sítios arqueológicos da região, entre eles o sítio do Caju (RJ-MP-8<sup>1</sup>), um dos diversos encontrados na região durante o PRONAPA (Projeto Nacional de Pesquisa Arqueológica). A área foi escavada nas décadas de 1960 e 1980 pelo Instituto de Arqueologia Brasileira (IAB), sob a coordenação do arqueólogo Ondemar Ferreira Dias (ALVES e TEIXEIRA, 2008).

Grande parte dos materiais retirados do sítio arqueológico se encontra sob responsabilidade do IAB (Instituto Brasileiro de Arqueologia) na cidade do Rio de

---

<sup>1</sup> O sítio recebe este nome, pois foi o oitavo a ser registrado no IPHAN (Instituto do Patrimônio Histórico Nacional) na região do Médio Paraíba (MP); Tendo sido registrado novamente na época da operação de salvamento como Sítio da Santa Casa na mesma instituição. (DIAS JUNIOR, 1996)

Janeiro. Mas, algumas peças pertencentes ao museu Campos dos Goytacazes, atualmente estão expostas no museu Olavo Cardoso. Uma pequena amostra dessas cerâmicas foi cedida para este estudo, que tem como principal objetivo identificar estruturas cristalinas, através de difração de raios X (DRX) e espécies paramagnéticas através da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), e avaliar se estas podem ser indicadoras da temperatura atingida durante a confecção da peça.

Através da técnica de DRX, podem-se identificar estruturas cristalinas presentes nas amostras em concentrações acima de 1%. Além disso, diversos minerais sofrem alterações na sua estrutura cristalina com o aumento da temperatura, possibilitando o emprego desta técnica neste tipo de estudo. Conhecendo a composição química da amostra, a interpretação dos resultados obtidos por DRX torna-se mais precisa uma vez que determinando os elementos constituintes da amostra, os minerais possíveis de estar presentes ficam limitados.

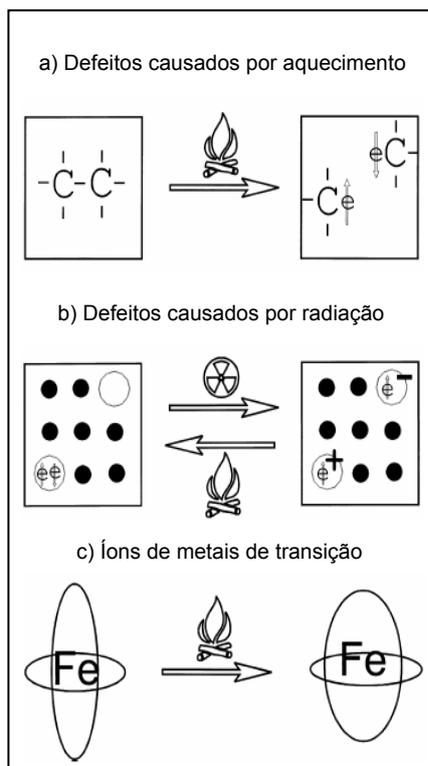
A análise elementar pode ser determinada por fluorescência de raios X (FRX), sem dispor de grandes quantidades de amostra (100 mg – 2 g, em pó ou compactada), além de ser um método de análise não destrutivo capaz de identificar até 80 elementos (PRUDENCE, 2005).

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, requisito necessário para que haja ressonância eletrônica. A maioria dos objetos arqueológicos contém traços de materiais orgânicos, que normalmente são decompostos a altas temperaturas, e podem formar radicais livres, denominados radicais pirolíticos. 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 1.1a). A ocorrência destes radicais é função da temperatura e da pressão de oxigênio. Segundo Bartoll e Tani (1998), a posição, a intensidade e a forma do sinal no espectro de RPE podem fornecer informação sobre a temperatura, atmosfera e, em alguns casos, a duração do aquecimento da amostra.

Os danos causados por radiação são provenientes de fontes naturais como urânio ( $^{238}\text{U}$ ) e tório ( $^{232}\text{Th}$ ). 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 1.1b). Então, é possível obter informações sobre a temperatura de aquecimento de materiais a partir do decaimento do sinal destes radicais com a temperatura (Bensimon *et al.*, 2000); (BARTOLL e TANI, 1998).

Na maioria dos espectros de RPE dos materiais de interesse arqueológico são detectados sinais dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . 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 1.1c). Por exemplo, aquecimentos em argilas em temperaturas acima de 800 °C podem provocar a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ , aumentando a intensidade do sinal associado a este íon, além de oxidar o  $\text{Mn}^{2+}$  em  $\text{Mn}^{3+}$ , que não é detectável por RPE (PRESCIUTTI *et al.*, 2005).



**Figura 1. 1** - Origens dos sinais de RPE. Fonte: Adaptado de Bartoll, J., Tani, A. (1998).

Além disso, a maioria das argilas contém quartzo, que é uma grande reserva de defeitos paramagnéticos originados pelo efeito de radiação natural, como os

centros: E' associado com o silício ( $\equiv\text{Si}^\cdot$ , onde “ $\cdot$ ” indica um elétron desemparelhado), vacância de oxigênio ( $\text{Si}-\text{O}\equiv^\cdot$ ) e peroxi ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\cdot$ ) (Bensimon *et al.*, 1999). Estes centros podem ser usados como referência de aquecimentos. Chen *et al* (1997) observaram que o centro E' se decompõe completamente em torno de 500 °C.

## 1.1 Índios Goitacá

Segundo Lamego (1945) diversos autores retratam as características físicas e comportamentais dos índios Goitacá, entretanto os diversos relatos por vezes são divergentes principalmente no que se refere ao nome desta tribo, que segundo ele não seria uma autodesignação.

Goitacá, Guaitacá, Guatahar, Goitacaz, Guiatacás, Goiatacás, Ovaitagnasses, Ouetacá, Waitacá, Aitacaz, Itacaz e Uetacaz, são as muitas denominações do índio Goitacá, que inclusive não é uma autodesignação, eram assim chamados, pelos índios Tupi. Varnhagen traduz o nome como sendo “corredores”, pelo verbo tupi “guatá”, andar. José Geraldo Bezerra de Menezes explica que o vocábulo é oriundo de “gua”, ou “aua” ou “aba”-homem, índio, gente; “ytá”- nadar e “quaa” – saber, índios nadadores. Seu território era vastíssimo não se restringindo a planície do Paraíba, como geralmente se supõe. Na terra fluminense, pode-se estimar que todo o baixo Vale do Paraíba fosse por eles dominado e na bacia do Paraíba se alastravam pelos sertões de Minas Gerais.

Jean de Lèry foi um dos primeiros cronistas a falar dos índios Goitacá, segundo o qual, eram ferocíssimos e viviam em guerra aberta não só contra as outras nações mas contra todos os estrangeiros. Quando perseguidos pelos inimigos que ainda não puderam vencer, correm tão rápidos a pé, que, não só escapam da morte, como ainda apanham na carreira veados e corças que vão topando pelo caminho. Andam nus, como os demais, e trazem os cabelos compridos, pendente até as nádegas, diferentemente dos demais. “Estes diabólicos goitacazes, invencíveis na região que ocupam, devoradores de carne humana como se fossem cães ou lobos, falando uma linguagem não entendida dos vizinhos, devem ser tidos entre os mais bárbaros, cruéis e terríveis povos”. Jean de Lèry<sup>2</sup>, (1578 *apud* LAMEGO, 1945). Contudo, Lamego afirma que

<sup>2</sup> LÈRY, J. Histoire d'un voyage fait en la terre du Brésil, autrement dite Amérique. A La Rochelle : par Antoine Chappin. 424p. (1578).

Simão de Vasconcelos é o que melhor retrata o índio, o mesmo destaca em seu livro, o trecho onde Simão diz:

Tragadores de carne humana, de cujos ossos fazem grandes montes em seus terreiros. Habitavam choças<sup>3</sup> de palha, fundadas cada qual sobre um esteio de pau metido na areia... Tem nos terreiros de suas aldeias, junto as portas de suas casas, grandes rumas de ossadas dos que mataram e comeram, e disto se jactam<sup>4</sup> e quanto maior for ruma da ossada tanto maior fica sendo a nobreza de cada qual das casas. Estes são seus brasões. Eram comumente gente agigantada, membruda e forçosa, o cabelo do alto da cabeça raspado e demais crescido até o ombro, todos nus homens e mulheres. Não tinham redes nem camas... toda riqueza consistia em seu arco... Senhores das lagoas dos córregos e do Paraíba. Enterravam seus mortos em igaçabas<sup>5</sup> (LAMEGO,1945).

Gabriel Soares de Souza, no século anterior, não frisa a antropofagia do Goitacá, como mostra a passagem transcrita por Lamego (1945) do livro Tratado descritivo do Brasil de 1578: “Este gentio tem cor mais branca que os tamoios, tupiniquins e papanases, e tem diferente linguagem; é muito bárbaro... plantam somente legumes, de que se mantêm, e da caça que matam às flechadas, porque são grandes flecheiros... *nem são muito amigos de comer carne humana como o gentio atrás*; não dormem em redes, mas no chão.”

Segundo Lamego, (1945) julgar os índios como selvagens pela antropofagia, é hoje um erro indesculpável, pois o costume era geral e o mesmo justifica, citando hábitos cruéis de outras tribos, que não competem a este trabalho. Além disso, a aversão dos índios pelos colonizadores e conseqüentemente o comportamento agressivo se deve às tentativas bárbaras de escravização; onde não obtendo êxito tentam exterminá-los utilizam-se inclusive de métodos desumanos: deixavam em seus territórios, roupas de variolosos; contudo, todos os métodos falharam e em 1619, os jesuítas João de Almeida e João Lobato partem para uma missão de paz, obtendo êxito.

Em princípios de 1700 os goitacá conquistam a nação dos Coropós e adotam-nos unindo-se sob a designação de Coroados. Conquanto mais tratáveis os goitacá tornam-se posteriormente aliados e protetores dos colonos, inclusive contra os índios Botocudos que tentaram dominar a planície. Então, de adversários

<sup>3</sup> Casa muito rústica, formadas de estacas ou ramos de árvore.

<sup>4</sup> Gabam-se, vangloriam-se.

<sup>5</sup> Do Tupi: lugar onde a água cai. Cabaça ou pote de barro.

inconquistáveis tornam-se protetores do próprio inimigo. De começo, defendem a terra, conseqüentemente o branco e sua civilização crescente, acabando por apagar definitivamente no século XIX todo o vestígio do goitacá. A não ser o nome da planície, nada mais lhe lembra (LAMEGO, 1945).

Quanto à produção de cerâmica, poucos são os narradores que tratam deste assunto; segundo Saint – Hilaire as suas igaçabas, vasos de barro, eram ovóides e cinzentas. Nada que se quer de leve, lembre uma alvorada artística, nenhum traço de ornamentação, já incipiente em outras tribos... O goitacá embora rodeado de argilas esplêndidas, para a sua cerâmica, é acima de tudo um guerreiro. E com eles combatem as suas mulheres, não tendo lazeres para a cerâmica, entretanto a finura de seus camocins<sup>6</sup> revela grande perícia dos oleiros (LAMEGO, 1945).

## 1.2 Cerâmica indígena goitacá

O sítio arqueológico do Caju (RJ-MP-8), se localiza no bairro do Caju, na cidade de Campos dos Goytacazes, no norte do estado do Rio de Janeiro, como mostra a Figura 1.2. Neste sítio, foram encontrados vinte e cinco enterramentos, sendo que, dentre estes, dezesseis estavam em urnas e nove em covas. O tratamento dispensado aos mortos era acurado. Do material encontrado havia cinqüenta ossos, cachimbos, colares, urnas e vasilhames cerâmicos (ALVES e TEIXEIRA, 2008). Segundo o arqueólogo Ondemar Ferreira Dias Junior (DIAS JUNIOR, 1996) a maioria das cerâmicas não possuía decoração; 82 % dos fragmentos foram classificados no tipo simples. Na descrição das peças encontradas pelos pesquisadores, consta que as formas reconstituídas são, sobretudo de panelas (50 %) de 18 cm a 38 cm de diâmetro, cônicas ou por vezes globulares, geralmente com bordas diretas. São também comuns jarras (32 %) de 12 cm a 24 cm de diâmetro e tigelas em meia calota de 10 cm a 20 cm (DIAS JUNIOR, 1996).

---

<sup>6</sup> Urna funerária em Tupi



**Figura 1. 2** - Localização do estado do Rio de Janeiro, da cidade de Campos dos Goytacazes e do sítio arqueológico RJ-MP-8. Fonte: [www.ambserj.br/mapaRJ.gif](http://www.ambserj.br/mapaRJ.gif) e [www.google.com.br/maps](http://www.google.com.br/maps).

Em 1987, a pesquisa se restringiu à coleta e limpeza de um conjunto de urnas funerárias com enterramentos secundários. Não houve registro seguro de estruturas complexas de combustão, do tipo assadores ou moquéns<sup>7</sup>. Contudo, muitas fogueiras foram registradas, normalmente em covas de dimensões diversas (DIAS JUNIOR, 1996).

Quanto às estruturas funerárias, segundo Dias Junior (1996), a prática mais comum é a de sepultamento em urnas, cujo formato se assemelha ao fruto de sapucaia (*Lecythis olaria*). Sempre continham ossos de jovens, predominando o sepultamento secundário. Na maior parte das vezes, a urna era preenchida com areia, e fragmentos de panelas, algumas vezes coloridas, que forneceram uma amostragem dos conjuntos de vasilhames contemporâneos ao funeral. O morto era acompanhado de ornamentos, colares, pendentes, ocre, contas e etc. Outra prática, menos utilizada era a de deitar o morto em uma cova de fragmentos cerâmicos, algumas vezes colocando a cabeça dentro de uma urna, inteira ou parcialmente fragmentada, cobrindo todo o corpo ou parte dele; as duas formas são mostradas na Figura 1.3.

<sup>7</sup> Espécie de grelha alta, feita de varas, para assar ou secar ligeiramente alimentos.

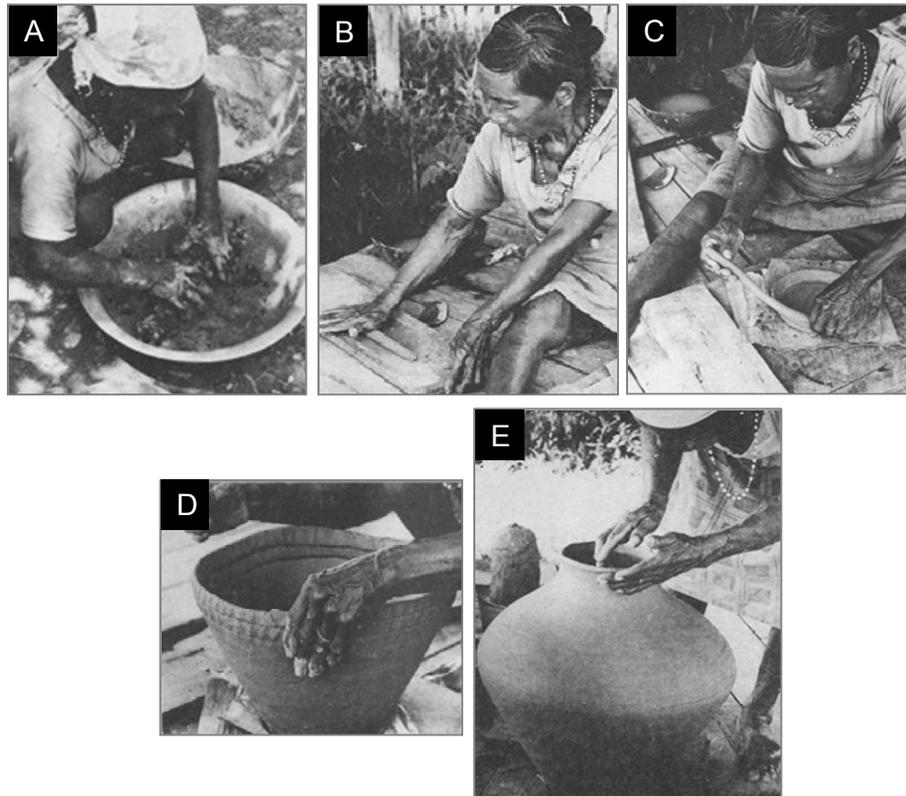


**Figura 1. 3** - A) Urna funerária com formato de fruto de sapucaia, enterramento secundário. B) Urna de enterramento na horizontal. Fonte: Acervo do Museu Campos dos Goytacazes.

As datações obtidas por Carbono-14 situam a ocupação do sítio em torno do século VI da nossa Era, até o século XIII (DIAS JUNIOR, 1996). A comparação do material encontrado neste sítio arqueológico, com os encontrados em outros sítios da região possibilitou identificá-las como pertencentes à tradição Una de fase Mucuri (DIAS JUNIOR, 1996), cuja cerâmica é produzida por acordelamento, que consiste na superposição de rolos feitos de argila a partir de uma base em forma de anéis ou de espiral (WILLEY, 1987). A Figura 1.4 mostra detalhadamente como a cerâmica acordelada é produzida em tribos indígenas atuais.

A argila empregada na produção das cerâmicas indígenas não é usada comumente na sua forma pura, pois sua elevada plasticidade provoca deformações nas peças durante a secagem e rachaduras durante a queima. Para torná-las mais resistentes é freqüente o acréscimo de antiplásticos, que podem ser substâncias orgânicas como fibras vegetais: palha picada, raízes, ossos moídos e estrume, substâncias inorgânicas: grãos de quartzo, mica, feldspato, pedras calcárias, areia ou terra e bio-minerais: casca queimada e triturada de árvores ricas em sílica denominada *caraipé* ou *cariapé*, conchas esfareladas, ou *cauxi*, espículas calcinadas de esponjas de água doce (LIMA, 1987).

Nas cerâmicas de fase Mucuri o antiplástico utilizado é o quartzo ou feldspato, que quando fica aparente, a superfície é áspera. O tratamento mais comum é o alisamento, por vezes produzindo brilho (PROUS, 1992)



**Figura 1. 4** - Método de fabricação de cerâmica por acordelamento, 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).

## 2. ANÁLISE MINERALÓGICA E QUÍMICA

### 2.1 Difração de raios X

A análise por difração de raios X é um método de caracterização de materiais baseado na identificação de minerais por suas estruturas cristalinas. A estrutura cristalina dos minerais é um arranjo regular ou espaçamento periódico de seus átomos. As interseções dos eixos cristalográficos definem os planos cristalinos; geralmente se utilizam os índices de Miller (h k l) para defini-los. Cada mineral tem uma única composição e estrutura química e desta maneira, um único arranjo atômico espacial (Prudence, 2005).

Em 1895, Wilhelm Röntgen descobriu os raios X quando realizava experimentos com raios catódicos. Em 1911, Max von Laue sugeriu que poderiam ser difratados por um cristal, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram comparáveis às separações entre os planos da rede do cristal; a sugestão de von Laue foi confirmada por experimentos realizados por Walther Friedrich e Paul Knipping em 1912. A partir de então, se tornou uma importante técnica no estudo de estruturas cristalinas (Atkins e de Paula, 2002).

#### 2.1.1. Produção de raios X

Os raios X são produzidos quando elétrons bombardeiam um alvo, que pode ser constituído, por exemplo, de cobre, molibdênio, ferro ou cromo. Os elétrons são desacelerados ao penetrarem no metal e geram radiação em um intervalo contínuo de comprimentos de onda a radiação de frenamento, também chamada de bremsstrahlung (do alemão *bremse*=desacelerar + *strahlung*= radiação) (Atkins e de Paula, 2002). Esses raios, depois de apropriadamente filtrados são monocromáticos, isto é, eles têm um comprimento de onda absolutamente definido ente 0,5 Å e 2,5 Å (Prudence, 2005).

Superposto ao espectro contínuo, aparecem picos estreitos de elevada intensidade, que são provenientes de colisões de elétrons do feixe com os elétrons das camadas internas dos átomos. Quando a colisão arranca um elétron da camada interna, um outro elétron do átomo, de energia mais elevada, ocupa a vacância e emite o excesso de energia como um fóton de raio X. Se um elétron ocupa um sítio na camada K os raios X correspondentes são conhecidos como radiação K e as linhas fortes mais distintas, como  $K_{\alpha}$  quando a vacância é ocupada por um elétron da camada L e  $K_{\beta}$  quando o elétron ocupante é proveniente da camada M. (Atkins e de Paula, 2002).

Um esquema representativo de um tubo de raios X é apresentado na Figura 2.1, este se encontra em alto vácuo. O filamento metálico é aquecido por uma corrente elétrica; aplicando-se uma diferença de potencial elevada cerca de 40 kV entre o filamento e o anodo, os elétrons então atravessam o tubo, e atingem o alvo. Os átomos do alvo metálico absorvem a energia dos elétrons e reemitem essa energia como radiação x. Os raios que são produzidos no alvo atravessam o tubo através de uma janela na sua parede, esta normalmente é constituída de Berílio. O anodo metálico é oco e resfriado por uma corrente de água de modo que o feixe de elétrons possa atingir o alvo metálico sem fundi-lo (Santos, 1989).

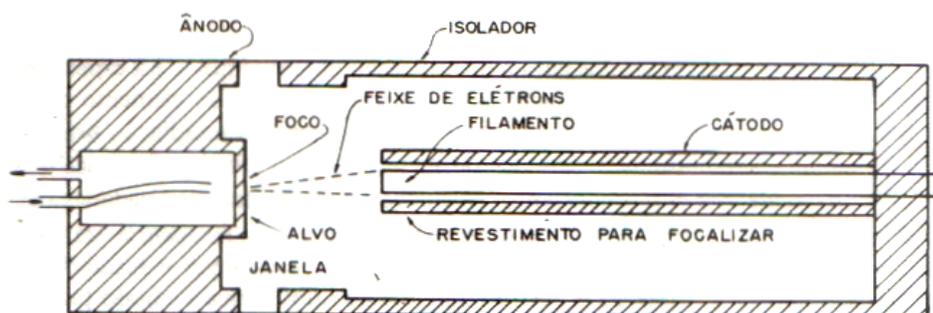
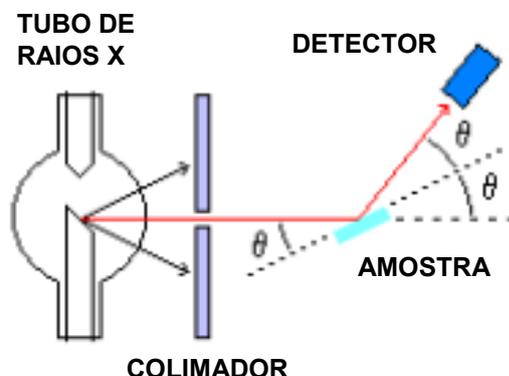


Figura 2. 1 - Desenho esquemático de um tubo de raios X comercial. Fonte: Santos, 1989.

### 2.1.2. Análises por difração de raios X

No método de análise por DRX, aproximadamente 20 mg de material pulverizado 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, este último foi o empregado nas medidas realizadas, a Figura 2.2 ilustra o aparato para obtenção do difratograma de raios X.



**Figura 2. 2** - Esquema simplificado de um difratômetro de raios X. Fonte: [www.portalsaofrancisco.com.br](http://www.portalsaofrancisco.com.br).

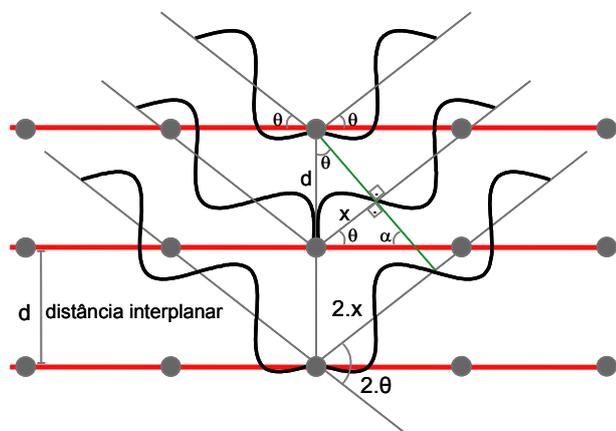
Os raios X produzidos no tubo são direcionados até a amostra por um colimador, atingindo a superfície plana do porta-amostra, assim os planos atômicos sucessivos das espécies “defletem” ou difratam os raios. O termo difração se refere ao espalhamento coerente de ondas e à interferência construtiva entre 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  $\theta$  e as difrações correspondentes (Santos, 1989).

Para que haja interferência dos raios X, que são refletidos pelos planos cristalinos sucessivos e paralelos, a distância entre cada um deles deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação x utilizada. 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 2.1) é satisfeita.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

2.1

Onde ( $n$ ) é um numero inteiro, ( $\lambda$ ) é o comprimento de onda da radiação X, ( $d$ ) é a distância entre os planos cristalinos e ( $\theta$ ) é o ângulo entre o raio incidente e o plano da amostra, como mostra a Figura 2.3:



**Figura 2. 3** - Planos cristalinos e os feixes de raios X incidentes e difratados.

Na identificação de um mineral desconhecido, a equação de Bragg é resolvida em função da distância interplanar ( $d$ ), para a observação do máximo de intensidade em medidas de ângulos de difração ( $\theta$ ) conhecidos. A série de máximos de intensidades, que resultam de uma medida é chamada de padrão de difração. Então, em análises de difração de raios X os minerais são identificados por seus distintos e particulares espaçamentos estruturais (Prudence, 2005).

Se o comprimento de onda dos raios X é conhecido e os ângulos ( $\theta$ ) determinados experimentalmente, os valores de ( $d_{hkl}$ ) são calculados para os planos ( $hkl$ ) do cristal. 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).

As mudanças estruturais e a decomposição de estruturas cristalinas podem ser detectadas pela difração de raios X, uma vez que cada mineral constituinte da argila se comporta de uma forma única durante a queima, e os vários tipos de corpos de argila (ou cerâmicas) também se comportam de forma distinta, especialmente em altas temperaturas, dependendo de sua composição (PRUDENCE, 2005).

## 2.2 Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX)

A análise por FRX, é realizada irradiando a amostra com raios X primários de um tubo de raios X ou por fontes radioativas. Os raios X arrancam elétrons das órbitas interiores dos átomos constituintes e os níveis de energia são preenchidos por elétrons a partir dos níveis exteriores. A energia liberada nesse processo é emitida como secundária ou raios X fluorescentes, com comprimentos que variam de 0,1 Å a 50 Å. Esses raios são analisados por um detector semicondutor, que separa e identifica os raios X característicos por seu comprimento de onda ou pela sua energia, e por um analisador multicanal que registra o espectro obtido. O resultado é um gráfico que mostra a intensidade dos raios X, como uma função da energia ou do comprimento de onda. Cada elemento tem uma série de comprimentos de onda em que emite raios X secundários e, portanto, tem picos múltiplos em seu espectro. Ou seja, um feixe de raios X monocromático, de comprimento de onda conhecido é refletido por um plano cristalino de distância interplanar conhecida e o ângulo de reflexão  $\theta$  é medido experimentalmente, o comprimento de onda da radiação X pode ser medido, e o elemento que o produziu identificado (Santos, 1989). Determinações quantitativas baseiam-se nas intensidades de raios X, usando uma série de calibrações ou correções (Prudence, 2005).

As amostras para a análise por FRX podem ser preparadas de diversas maneiras. Se o artefato for pequeno, pode ser introduzido no instrumento ao invés de remover uma amostra, tornando o método completamente não destrutivo. Ou então, uma amostra pequena (100 mg a 2 g) da cerâmica deve ser moída em um pó fino (Prudence, 2005).

Uma consideração importante na seleção e na preparação da amostra para a análise por FRX é que o método analisa somente a superfície da amostra (a energia dos feixes de raios X penetra somente 20 - 200  $\mu\text{m}$  abaixo da superfície). Isto faz o procedimento útil para caracterizar superfícies lisas tal como esmaltes, ou pinturas, porque o feixe pode analisar uma área de um centímetro de diâmetro. Esta análise é útil para investigar aproximadamente oitenta elementos maiores, menores ou traços. A técnica tem precisão relativamente alta (geralmente melhor do que  $\pm 5\%$ ), e para um grande número de amostras pode ser automatizada (Prudence, 2005).

### 3. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

#### 3.1 Aspectos históricos

Um dos experimentos fundamentais no estudo da estrutura da matéria foi realizado em 1922, pelos físicos Stern e Gerlach e se tornou um clássico na história da Física, consistia basicamente em um feixe de átomos produzido pela evaporação de prata em um forno, o feixe era colimado por um diafragma e atravessava o interior de um ímã, desenvolvido com um formato especial para gerar um campo magnético crescente na direção vertical, após atravessar este ímã o feixe se chocava com uma placa fotográfica. O átomo de prata possui um elétron desemparelhado na última camada, por isso apresenta um comportamento semelhante ao de um elétron isolado submetido à força magnética. Dependendo da direção do spin do elétron o feixe seria defletido por essa força para cima ou para baixo fazendo com que os átomos de prata atingissem posições diferentes na placa fotográfica (EISBERG e RESNICK, 1979).

Este resultado não era possível de ser explicado pela antiga teoria quântica, pois a separação em componentes implicaria na existência de um momento angular semi-inteiro. Subseqüentemente, os físicos Wolfgang Pauli, George Uhlenbeck e Samuel Goldsmit propuseram que o momento angular semi-inteiro fosse devido a um spin intrínseco do elétron, explicando a estrutura fina do espectro atômico (WEIL *et al.*, 1994).

A primeira observação de um sinal de RPE foi feita em 1945 quando Zavoisky detectou uma linha de absorção de radiofreqüência em uma amostra de  $\text{Cu}\cdot\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ele estabeleceu a ressonância em um campo magnético de 4.76 mT para uma freqüência de 133 MHz, contudo experimentos recentes com microondas em campos de 100-300 mT mostram a vantagem do uso de uma freqüência mais alta. Uma rápida expansão da espectroscopia por RPE ocorreu após 1946, ao final da Segunda Guerra Mundial, pois equipamentos úteis à produção de radiação de alta freqüência eram extensamente usados por radares, estando facilmente disponíveis e com baixo custo aquisitivo (WEIL *et al.*, 1994).

A detecção de absorção da energia ressonante por uma amostra paramagnética pode ser obtida de forma pulsada ou contínua. Na forma pulsada a degenerescência dos níveis Zeeman é produzida por um campo magnético constante e a condição de ressonância é satisfeita quando é aplicado um pulso de microonda, cujo intervalo de tempo é da ordem de nanosegundos. Na forma contínua a frequência de microondas é fixa e o campo magnético é variável de forma contínua. Sendo o último mais utilizado atualmente.

### 3.2 Princípios básicos da ressonância magnética eletrônica

A espectroscopia por RPE é uma técnica baseada na interação da radiação eletromagnética com os momentos magnéticos de elétrons desemparelhados. A ressonância pode ocorrer em átomos e moléculas com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas semi-preenchidas, 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 soluções e, em princípio, gases também podem ser examinados. São necessárias apenas pequenas quantidades da amostra, portanto o tubo porta-amostra geralmente tem diâmetro da ordem de milímetros (WEIL *et al.*, 1994).

Ao submeter amostras contendo uma ou várias dessas características a um campo magnético, ocorre a quebra da degenerescência dos níveis de energia de spins eletrônicos, devido ao efeito Zeeman, sendo que a separação entre os níveis é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético aplicado. A ressonância se estabelece quando a separação entre os estados de spin é igual à energia da radiação, na faixa de microondas, que é constantemente aplicada na amostra. A absorção de energia é detectada e apresentada na forma de derivada da curva de absorção, que é a forma do espectro de RPE.

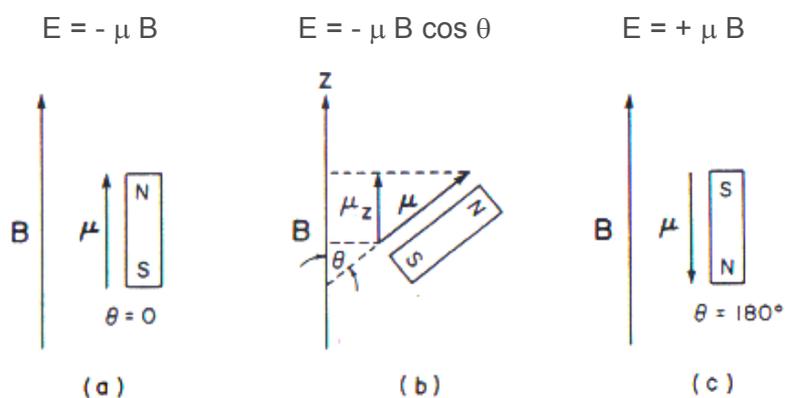
Em muitos sistemas, os elétrons aparecem no mesmo orbital aos pares, cujo momento líquido é zero. No entanto, alguns átomos e moléculas contêm um ou mais elétrons não emparelhados, estas espécies possuem o momento de spin necessário

para interagir com um campo eletromagnético aplicado, sendo sensíveis à espectroscopia por RPE (WEIL *et al.*, 1994).

Os momentos magnéticos dos elétrons são provenientes dos seus momentos angulares, orbital e de spin (Atkins e de Paula, 2002). Classicamente, a energia do dipolo magnético é definida pelo produto escalar do momento de dipolo magnético ( $\mu$ ) e campo magnético aplicado ( $B$ ). Onde  $\theta$  representa o ângulo entre  $\mu$  e  $B$ :

$$E = -\mu \cdot B \cdot \cos \theta \tag{3.1}$$

Para um determinado valor de  $B$  há uma energia mínima  $-|\mu \cdot B|$  quando o ângulo  $\theta$  é igual a zero, ou seja, o dipolo é paralelo à direção do campo  $B$  (Figura 3.1a). A energia é máxima quando o ângulo  $\theta = \pi$  (Figura 3.1c), e para ângulos intermediários, a energia se encontra entre estes dois extremos (Figura 3.1b).



**Figura 3. 1** - Orientação dos dipolos magnéticos de acordo com o campo magnético  $B$ . Fonte: Adaptado de Weil *et al.*, (1994).

No âmbito da mecânica quântica, o Hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ) do sistema é fornecido pelo produto escalar do operador do momento de dipolo magnético ( $\hat{\mu}$ ) com o campo magnético externo ( $B$ ):

$$\mathcal{H} = -\hat{\mu} \cdot B \tag{3.2}$$

Sendo os momentos magnéticos de núcleos, átomos e moléculas proporcionais aos seus momentos angulares, espera-se que o operador ( $\hat{\mu}$ ) do momento magnético eletrônico também seja proporcional ao operador do momento angular orbital ( $\hat{L}$ ) (ATKINS e DE PAULA, 2002).

$$\hat{\mu} = \gamma_e \cdot \hat{L} \quad (3.3)$$

Onde  $\gamma_e$  é uma constante de proporcionalidade chamada de razão giromagnética do elétron, a qual é definida por:

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \quad (3.4)$$

Onde  $e$  e  $m_e$  são a carga e a massa do elétron, respectivamente e o sinal negativo indica que para o elétron o momento magnético é antiparalelo ao spin.

Substituindo o operador do momento magnético ( $\hat{\mu}$ ) na segunda equação, se obtém a Hamiltoniana do sistema:

$$\mathcal{H} = -\gamma_e \cdot \hat{L} \cdot \mathbf{B} \quad (3.5)$$

O operador ( $\hat{L}$ ) tem autovalores  $m_L \hbar$ . Como este é o único operador à direita da equação, os autovalores da Hamiltoniana serão simplesmente múltiplos dos autovalores deste operador (ATKINS e DE PAULA, 2002). Entretanto, o autovalor do Hamiltoniano é a energia do sistema.

$$E_{m_L} = -\gamma_e \cdot m_L \cdot \hbar \cdot B \quad (3.6)$$

Substituindo o valor da constante de proporcionalidade  $\gamma_e$ :

$$E_{m_L} = \frac{e}{2m_e} \cdot m_L \cdot \hbar \cdot B \quad (3.7)$$

As constantes podem ser convenientemente agrupadas em uma única, denominada magneton de Bohr, que é considerada a unidade fundamental de momento magnético, ou seja, o momento magnético que se espera para uma unidade de momento angular quântico (ATKINS e DE PAULA, 2002).

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2740154(31) \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (3.8)$$

A energia pode ser reescrita como:

$$E_{m_L} = \beta \cdot m_L \cdot B \quad (3.9)$$

Para o momento angular de spin do elétron, o cálculo pode ser desenvolvido da mesma forma, pois este também é proporcional ao momento magnético (ATKINS e DE PAULA, 2002). Logo, espera-se que os respectivos operadores também sejam:

$$\mu = \gamma_e \cdot g_e \cdot S \quad (3.10)$$

A proporcionalidade neste caso é estabelecida pela razão giromagnética do elétron definida anteriormente e pelo fator g, uma constante adimensional de degeneração Zeeman, que para o elétron livre é dada por  $g_e=2,002319304386(20)$ , originário de efeitos relativísticos e das interações do elétron com as flutuações eletromagnéticas no vácuo ao redor do elétron (ATKINS e DE PAULA, 2002).

Neste caso o Hamiltoniano é definido como:

$$\mathcal{H} = -\gamma_e \cdot g_e \cdot S \cdot B \quad (3.11)$$

Onde para um elétron de spin  $S=1/2$ , o operador ( $\hat{S}$ ) tem autofunções  $\alpha(\uparrow)$  e  $\beta(\downarrow)$  correspondentes aos números quânticos  $m_s=1/2$  e  $m_s=-1/2$  respectivamente, ou seja, existem  $(2S+1)$  estados quânticos permitidos. E a energia do sistema é definida por:

$$E_{m_s} = -\gamma_e \cdot g_e \cdot m_s \cdot \hbar \cdot B \quad (3.12)$$

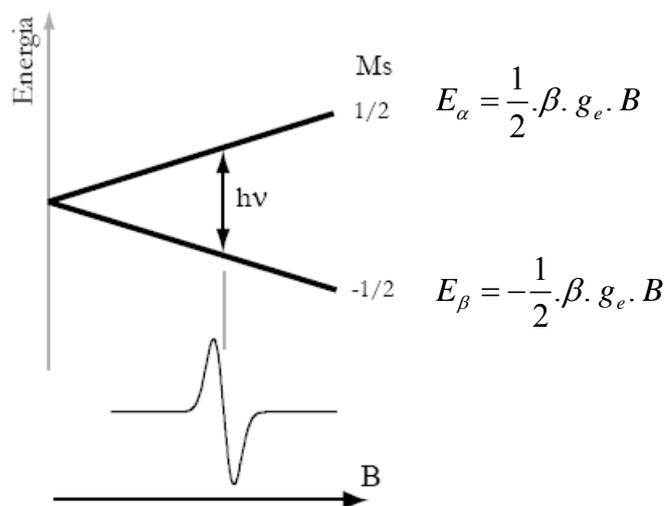
Mas, como  $\beta = -\gamma_e \cdot \hbar$ , a energia  $E_{m_s}$  pode ser reescrita como:

$$E_{m_s} = g_e \cdot \beta \cdot m_s \cdot B \quad (3.13)$$

Somando as energias do momento angular orbital e de spin, obtém-se a energia total:

$$E = \beta \cdot (m_L + g_e \cdot m_s) \cdot B \quad (3.14)$$

Para o caso do momento angular orbital nulo e na ausência de um campo externo, os estados com diferentes valores de  $m_s$  são degenerados, possuindo a mesma energia. Quando um campo magnético é aplicado, a degenerescência é removida e o estado com  $m_s = 1/2$  tem sua energia aumentada de  $1/2 \cdot g_e \cdot \beta \cdot B$  e o estado com  $m_s = -1/2$  tem sua energia diminuída de  $1/2 \cdot g_e \cdot \beta \cdot B$  (Figura 3.2). Estas são algumas vezes referidas como as energias Zeeman eletrônicas. Note que, neste caso mais simples,  $\Delta E$  aumenta linearmente com o campo magnético.



**Figura 3. 2** - Separação entre os níveis de energia adjacentes devido à presença do campo magnético B

O experimento de ressonância se dá pela absorção ressonante de radiação por elétrons desemparelhados expostos a um campo magnético. A energia de

separação entre os níveis adjacentes  $m_s = 1/2$  e  $m_s = -1/2$ , que satisfaz a regra de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$ , é expressa por:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \cdot \beta \cdot B \quad (3.15)$$

Os elétrons entram em ressonância com a radiação quando a condição de ressonância é satisfeita, ou seja, quando a diferença de energia  $\Delta E$  entre dois estados eletrônicos adjacentes for correspondente à energia do fóton  $h\nu$ , Logo:

$$h\nu = g_e \cdot \beta \cdot B \quad (3.16)$$

Neste caso,  $\nu$  é a frequência central da fonte de energia radiante incidente, e a magnitude da transição apresentada é a energia que deve ser absorvida, para promover transições entre os níveis de energia. Para muitos sistemas simples de elétrons desemparelhados a ressonância ocorre em um campo de cerca de 0,3 T se a frequência for aproximadamente 9 GHz, frequências nas regiões das microondas.

O momento magnético de um elétron desemparelhado em um radical também interage com um campo externo, mas o valor  $g$  é diferente daquele do elétron livre devido aos campos magnéticos locais induzidos pela estrutura molecular do radical. Conseqüentemente, a condição de ressonância para um elétron em um radical é escrita como:

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot B \quad (3.17)$$

Onde  $g$  é conhecido como fator  $g$  do radical. Muitos radicais orgânicos têm o fator  $g$  próximo a  $g_e$ ; radicais inorgânicos têm fator  $g$  normalmente na faixa de 1,9 a 2,1; em complexos de metal  $d$  paramagnéticos o fator  $g$  está num intervalo maior, de 0 a 6. O desvio de  $g$  em relação a  $g_e$  depende da capacidade do campo de induzir correntes eletrônicas locais no radical. Como em muitos radicais os valores  $g$  diferem muito pouco em relação ao valor de  $g_e$  (por exemplo: 2,003 para H; 1,999 para  $\text{NO}_2$  e 2,01 para  $\text{ClO}_2$ ) nesses casos a sua principal aplicação química é como meio auxiliar para a identificação de espécies presentes na amostra (ATKINS e DE PAULA, 2002).

### 3.3 Espectrômetro de RPE de onda contínua

Este é basicamente formado de uma fonte de radiação eletromagnética de frequência estável e de um magneto que gera um campo magnético que pode ser lentamente variado ao longo de uma determinada faixa para registrar o espectro. A Figura 3.3 apresenta um esquema simplificado de um espectrômetro de RPE.

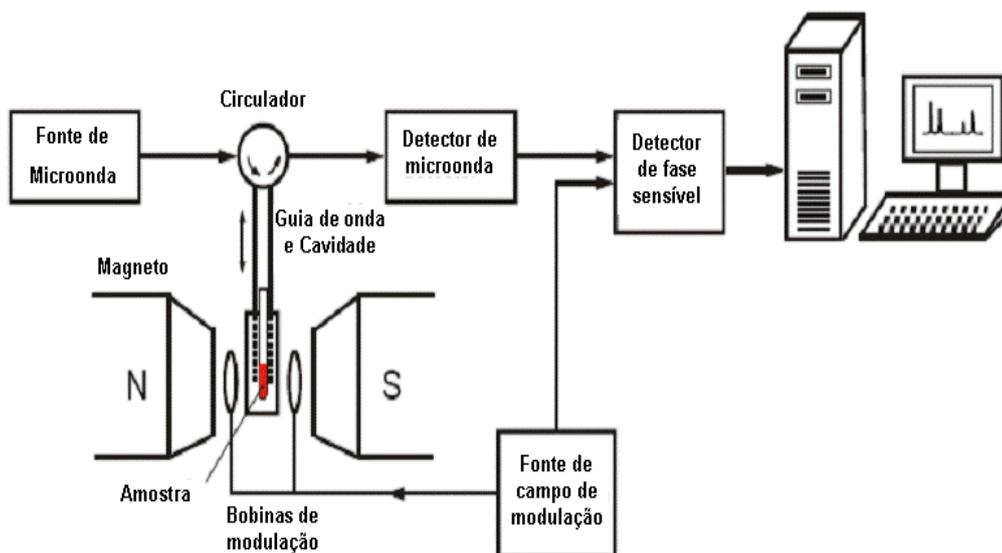


Figura 3.3 - Esquema simplificado do espectrômetro de RPE. Fonte: Jeschke, (2009).

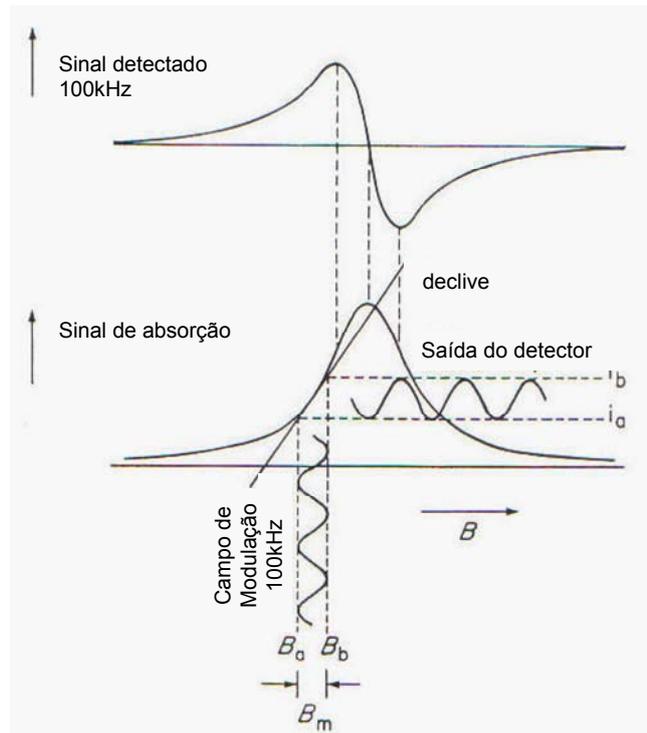
A radiação de microonda é gerada por um diodo Gunn, e enviada por um guia de onda, passando através de um dispositivo chamado de circulador. A função do circulador é fazer com que o detector só receba radiação refletida de volta da cavidade (onde está a amostra). A quantidade de potência que chega à 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 *et al.*, 1994).

A radiação passa do guia de onda para a cavidade através de um pequeno orifício, chamado de 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: toda a energia das microondas que entra na cavidade é armazenada nela, sendo dissipada na forma de calor, e nenhuma potência é refletida de volta (WEIL *et al.*, 1994).

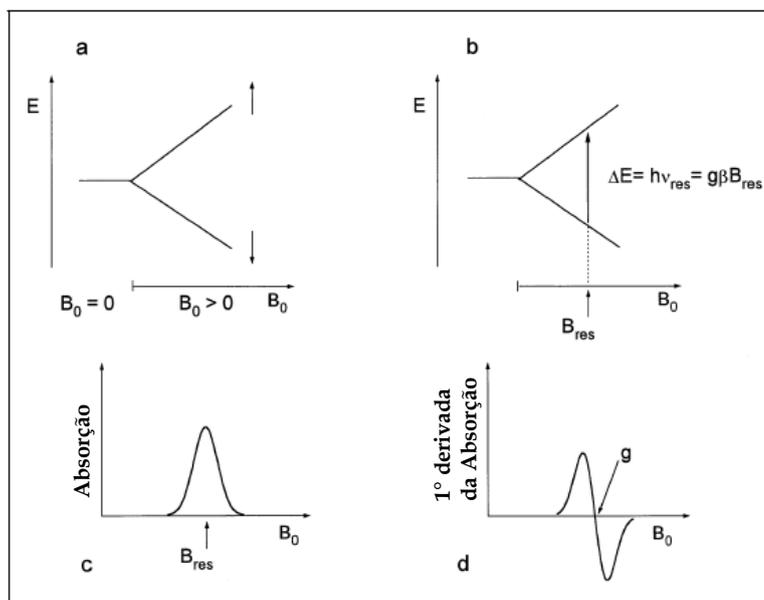
Quando o campo magnético é variado de forma a levar os elétrons da amostra à ressonância, parte da radiação presente na cavidade é absorvida pela amostra, provocando uma alteração na relação entre o padrão de onda estacionária na cavidade e a guia de onda, de forma que parte da potência da radiação é 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 mensurável que pode ser amplificada numa banda estreita. Esse processo é realizado no amplificador e em seguida no detector de fase, cujo sinal resultante chega ao registrador (WEIL *et al.*, 1994). 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).

Entretanto com esse tipo de arranjo, todo o ruído que está presente no sistema será corrigido, e aparecerá na saída do diodo. 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 3.4. A modulação de campo funciona muito bem para estreitar alargamentos de sinais. No entanto, no caso de linhas super-alargadas este método é falho, 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 relaxação rápida (WEIL *et al.*, 1994).



**Figura 3. 4** - Efeito causado pela pequena amplitude modulação de campo de 100 kHz na saída do detector de corrente. O campo magnético estático  $B_0$  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 *et al.*, 1994

A Figura 3.5 ilustra resumidamente o processo de obtenção do espectro de RPE, onde a Figura 3.5a mostra a separação de energia entre os estados de spin devido à presença do campo magnético  $B_0$ . Variando o campo magnético até que se tenha uma concordância entre a diferença energética dos estados e um quantum da radiação de microonda detecta-se a absorção ressonante, como mostra a Figura 4.5b, cujo sinal para um campo ressonante ( $B_{res}$ ) é mostrado na Figura 4.5c, finalmente, a primeira derivada deste sinal fornece o espectro de RPE (Figura 4.5d).



**Figura 3. 5** - a) Separação Zeeman dos níveis energéticos devido à presença de um campo magnético externo; b) Campo ressonante, no qual a energia de separação dos níveis energéticos é igual à energia da microonda incidida; c) Curva de absorção obtida quando a condição de ressonância, mostrada em b, é atingida; d) Derivada primeira do sinal de absorção. Fonte: Adaptado de Bartoll e Tani (1998).

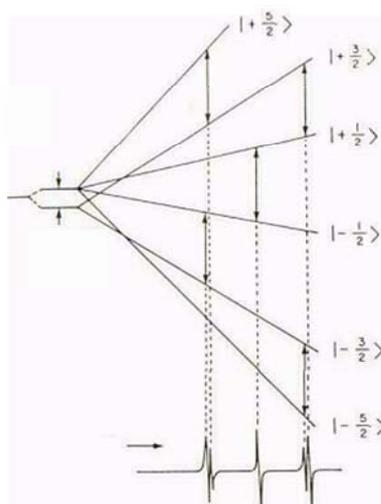
### 3.4 Espectro de íons de metais de transição: caso específico do Ferro

Um aspecto que faz elementos de transição um assunto interessante para o estudo por RPE ou outras técnicas é a sua valência variável. Esse recurso é uma característica de sua camada externa não 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 *et al.*, 1994).

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 *et al.*, 1994).

O campo elétrico local, juntamente com as interações eletrônicas spin-órbita e spin-spin podem causar a remoção de algumas degenerescências do estado de spin, mas os detalhes não são simples. Na situação cúbica pura (por exemplo, octaédrica), espera-se um comportamento isotrópico de um íon  $d^5$  (ABRAGAM e BLEANEY, 1986).

Para um íon com spin  $S = 5/2$ , (de ferro, por exemplo) o espectro em campo zero consiste em três linhas duplicadas chamadas de dubletos 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 3.6.

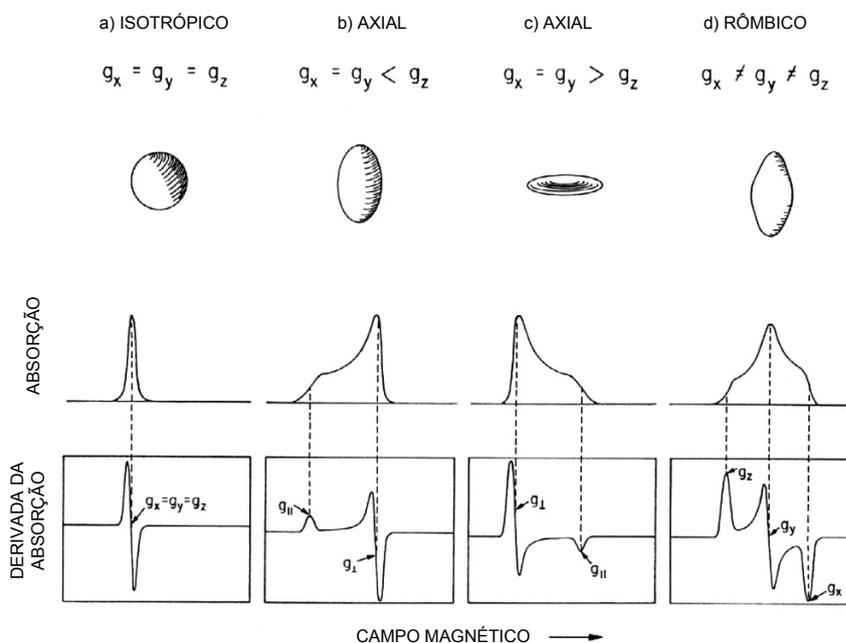


**Figura 3. 6** - Diagrama de níveis de energia para um íon  $d^5$  ( $Fe^{3+}$ ) em um campo cristalino octaédrico. Abaixo o espectro de RPE. O diagrama se aplica somente ao campo B, paralelo ao eixo principal do octaédro (WEIL *et al.*, 1994).

Entretanto, numa 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, de forma que apenas a ressonância do último dubleto é observável, pois se comporta como um íon de spin aparente  $S=1/2$  (WEIL *et al.*, 1994). Para um íon cujo spin efetivo é maior que  $S=1/2$ , um número de transições eletrônicas ocorre quando a posição é severamente dependente da orientação, igualmente quando  $g$  é isotrópico. Uma exceção em tal caso é a transição  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  a qual não é dependente da orientação como os

termos lineares extremos, estabelecendo que  $g$  é isotrópico com boa aproximação. E o espectro observado se reduz à linha central (ABRAGAM e BLEANEY, 1986).

Análises do espectro de  $Fe^{3+}$  podem ser feitas através das características do Hamiltoniano de spin, onde o caráter axial ou distorções rômbricas são considerados (BENSIMON *et al.*, 1999). A Figura 4.7 mostra as formas dos sinais isotrópicos, axiais e rômbricos. O sítio octaédrico apresenta uma simetria isotrópica, pois este seria um subsistema do sítio cúbico. O sistema de simetria cúbica é subdividido em três subsistemas: cúbico, octaédrico e tetraédrico; estes sistemas são isotrópicos, ou seja,  $g = g_x = g_y = g_z$  (WEIL *et al.*, 1994).



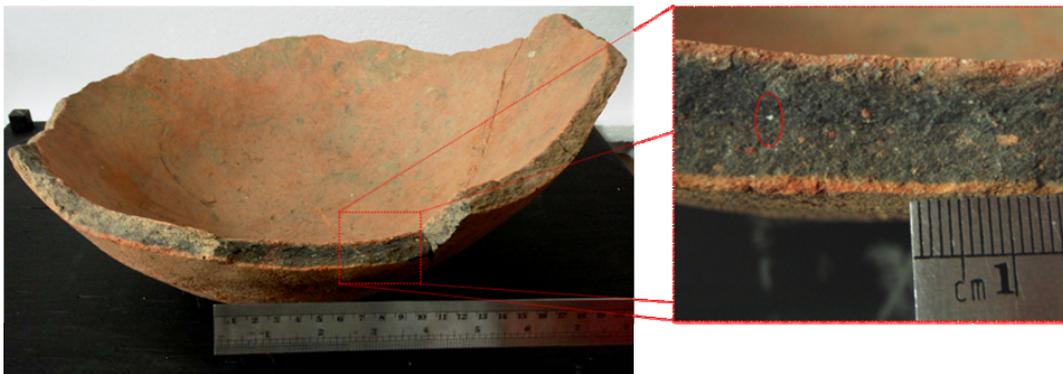
**Figura 3. 7** - Simetria das linhas de RPE com seus respectivos valores de fator de separação espectroscópica e forma das linhas. Fonte : Palmer, (1967)

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Amostras

O fragmento cerâmico utilizado neste estudo foi coletado do sítio RJ-MP-8 e doada pelo Museu Campos dos Goytacazes. A peça montada de onde o fragmento foi retirado é mostrada na Figura 4.1. Nesta, observa-se a formação de um fenômeno comum em peças cerâmicas, inclusive industriais, chamado de coração negro, consiste de uma região mais escura no seu interior, cuja origem está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro nas argilas. A espessura da peça determina a distância que o oxigênio percorrerá para produzir a oxidação da matéria orgânica no centro da peça, logo quanto mais espessa ( $> 2$  cm) maior será a tendência de formação de coração negro, bem como maior será a diferença de temperatura entre a superfície e o centro da peça (DAMIANI *et al.*, 2001).

O fragmento estudado possui 14 mm de espessura sendo que as partes interna e externa não possuem mais de 2 mm. Entretanto estas apresentam espessura e coloração avermelhada semelhantes.



**Figura 4. 1** - Cerâmica arqueológica utilizada no estudo. À direita ampliação do local de retirada da amostra e em destaque grão de silicato utilizado pelos índios para dar firmeza a peça.

Observando a coloração e a curvatura do fragmento, este dividido de acordo com a coloração e suas partes classificadas de: externa, mediana e interna. Este tipo de separação é relevante, pois, segundo Courty *et al* (1989) a coloração vermelha e amarela dos solos, atribuída a óxidos de ferro, pode ser alterada por

aquecimentos, resultado de decomposição de matéria orgânica e/ou dos óxidos de ferro. Além da temperatura de aquecimento, a coloração pode ser afetada pelo método de queima, pois o ferro e a alumina entre outras substâncias na presença de oxigênio (atmosfera oxidante) fazem com que a cerâmica apresente uma coloração nas gamas marrom, amarelo, laranja e vermelho. Se a queima ocorrer na presença de monóxido de carbono (atmosfera redutora) assumirá tonalidades entre o preto, cinza e branco (LIMA, 1987).

Em todas as partes da peça é possível observar, sem o auxílio de instrumentos, grãos de silicato cujo tamanho chega a cerca de 1 mm, que teriam sido acrescentados à argila durante a confecção da peça para lhe imprimir firmeza. Estes grãos foram estudados separadamente.

Estudos realizados por Lima (1987) e Willey (1987) a respeito das tradições indígenas brasileiras atuais, relatam que algumas tribos percorrem grandes distâncias para coletar a argila empregada na confecção das cerâmicas. A comparação das propriedades químicas da cerâmica com uma argila atual pode fornecer tais informações, além de comparações a respeito do comportamento dos possíveis indicadores de tratamentos térmicos que podem ser comum a ambas.

A argila empregada neste estudo foi cedida pela Dra. Rosane Toledo, tendo sido coletada em uma jazida próxima do distrito de Goitacazes; a Figura 5.2 mostra a localização aproximada da jazida e a amostra em forma de pó. A mesma foi coletada a uma profundidade de 30 cm, pois a camada vegetal superficial foi desprezada, trata-se de uma argila siltosa com pouca areia fina (TOLEDO, 2003).



**Figura 4. 2** - Mapa da região onde foi coletada a amostra de argila em destaque a localização, próxima do distrito de Goitacazes. Acima foto da argila triturada. Fonte: Departamento Nacional de Infra - Estrutura de Transportes (DNIT, 2002)

## 4.2 Preparação das amostras

As partes do fragmento cerâmico foram separadas utilizando um bisturi, para que o instrumento utilizado na separação não deixasse resíduos capazes de interferir na análise por RPE, de acordo com a coloração e curvatura: a parte que possui formato côncavo classificado como parte interna, a de forma convexa de parte externa e a que se encontra entre as demais denominada de parte mediana. Os silicatos foram separados utilizando pinça e um microscópio óptico ZEISS Stemi DVA. Este método foi utilizado, pois a separação granulométrica não poderia ser realizada devido à escassez de amostra. Em seguida as partes foram maceradas separadamente em almofariz de ágata. A amostra de argila havia sido triturada para trabalhos anteriores sendo necessário apenas a padronização dos grãos. Logo, a argila, os silicatos separados e o restante da cerâmica foram peneirados em peneira ABNT #230, sendo o diâmetro dos grãos inferior a 0,062 mm.

## 4.3 Tratamento térmico

Os aquecimentos foram realizados utilizando um forno Lenton, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e um forno EDG 3P-S do Laboratório de

Ciências Físicas (LCFIS-UENF), em ambiente oxidante, ou seja, na presença de oxigênio.

Os tratamentos térmicos foram feitos após a estabilização do forno na temperatura desejada com taxa de aquecimento constante de 30 °C/min. A amostra permanecia no forno somente pelo tempo de cada tratamento, descrito nas Seções 5.3.1 e 5.3.2, o resfriamento das amostras se processava por troca de calor com o ambiente do laboratório.

#### **4.3.1. Amostras de cerâmica**

Foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos, o primeiro consistiu em um tratamento isotérmico com duração de uma hora nas temperaturas de 200 °C a 1100 °C. O segundo tratamento foi realizado com temperatura fixa em 800 °C e variação do tempo de 1 h a 30 h. A temperatura foi mantida fixa em 800 °C, pois segundo a literatura, esta seria a temperatura para qual ocorre oxidação do Fe<sup>2+</sup> em Fe<sup>3+</sup> (PRESCIUTTI *et al.*, 2005). O tratamento térmico com tempo variável nesta temperatura (800 °C) foi realizado para observar o comportamento dos sinais de Fe<sup>3+</sup> com o aumento do tempo de queima.

#### **4.3.2. Amostras de argila**

As amostras de argila foram aquecidas em temperaturas entre 200 °C e 1100 °C, durante 1 h em cada temperatura, para avaliar o comportamento do sinal do ferro em função da temperatura. Para analisar a influência do tempo de aquecimento no comportamento do sinal do ferro realizou-se um tratamento nas temperaturas entre 200 °C e 700 °C durante 72 horas, tempo escolhido por ser o tempo médio de preparo de tijolos industriais.

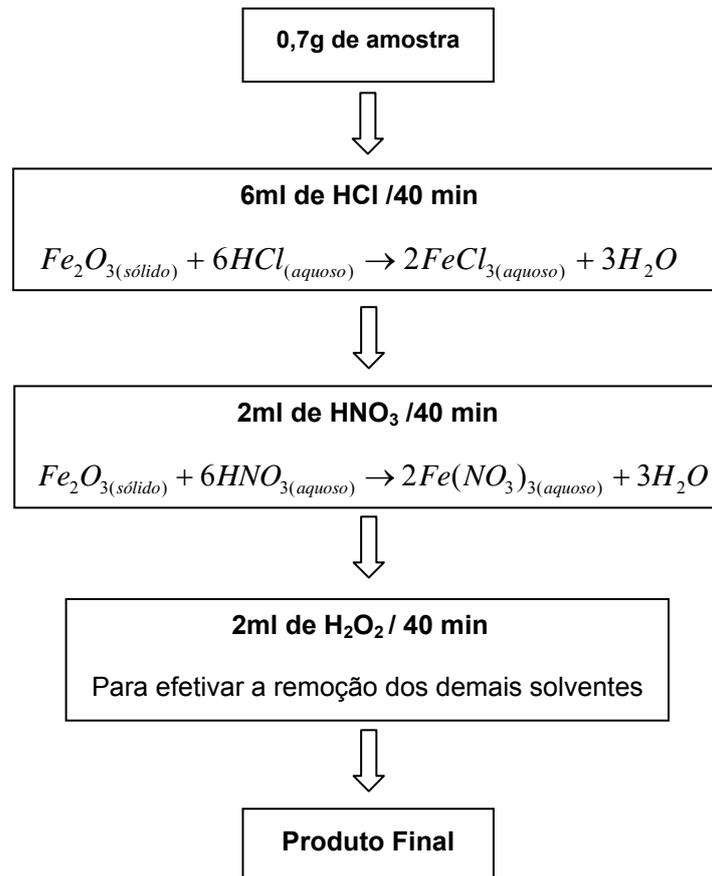
### **4.4 Tratamento químico**

O tratamento químico foi baseado em uma proposta de lixiviação com ácidos desenvolvida por Watanabe *et al.* (2008), e mostrado na Figura 5.3.

O ferro é um elemento encontrado em muitos solos, particularmente em sedimentos e argilas. Os solos brasileiros são muito ricos em minerais ferrosos conseqüentemente muitas cerâmicas arqueológicas encontradas no Brasil contêm

relativamente grandes quantidades ferro (WATANABE *et al.*, 2008). O tratamento químico foi realizado para reduzir ou minimizar a intensidade deste sinal nas amostras, pois os espectros de RPE de algumas espécies paramagnéticas podem ser coincidentes com o sinal do ferro.

Foram submetidas ao tratamento químico as amostras das três partes da cerâmica e os silicatos separadamente. O tratamento químico deve ser aplicado aos silicatos, pois durante a sua separação traços de ferro podem ter ficado nas amostras devido ao método utilizado (separação mecânica). Além disso, muitos silicatos naturais contêm impurezas de ferro em várias centenas de partes por milhão e o sinal de  $Fe^{3+}$  em torno de  $g=2$  frequentemente interfere em outros sinais nesta região (WATANABE *et al.*, 2008).



**Figura 4. 3** - Representação em blocos do tratamento químico. Após cada processo de lixiviação a mistura foi lavada com água deionizada e filtrada e o material retido no filtro submetido ao próximo tratamento.

O tratamento consiste, em fazer inicialmente uma mistura de 0,7 g 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. A mistura é lavada com água deionizada em um filtro, onde se fez vácuo, para aumentar a eficiência da filtração, até que todo o ácido fosse removido. Entretanto a primeira reação pode não ser suficiente para a retirada completa do ferro, então aplica-se o mesmo processo utilizando 2 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) também por 40 min.

Finalmente a amostra é misturada com 2 ml de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por 40 min para a retirada dos demais solventes, e lavada com água deionizada. O restante do material retido no filtro seria o produto final. Neste processo de lixiviação com ácidos o rendimento médio foi de 42 %. Devido à escassez de amostra a quantidade utilizada em alguns casos, como os silicatos, foi menor que a proposta no processo de lixiviação, contudo as proporções e tempos foram mantidos.

#### **4.5 Difração de raios X (DRX)**

A determinação da composição dos silicatos e das argilas foi feito por difração de raios X, utilizando o difratômetro modelo Shimadzu XRD 7000 do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV - UENF), com radiação de cobre CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O equipamento foi operado em 40 kV e 30 mA. A varredura  $2\theta$  de 3° a 75°, foi realizada passo a passo 0,02° / 2s. Os valores das distâncias interplanares foram comparados com os valores tabelados em fichas pelo Joint Comitee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Todas as amostras foram medidas na forma de pó.

#### **4.6 Fluorescência de raios X (FRX)**

A fluorescência de raios X foi realizada utilizando um espectrômetro modelo EDX 700 do Laboratório Engenharia Civil (LECIV-UENF). Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Foram realizadas medidas nas amostras de cerâmica após a retirada dos silicatos, e na amostra de argila da região.

#### 4.7 Ressonância magnética eletrônica (RPE)

As análises por RPE foram realizadas utilizando o espectrômetro ESP 300e do (CBPF), 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 50 mg de amostra, em alguns casos quando esta massa não estava disponível, eram feitas correções, multiplicando os espectros por um fator de correção, tornando-as comparáveis. 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 axial do centro E' de uma amostra padrão de quartzo, cujos fatores são:

$$g_{\perp} = 2,00395 \text{ e } g_{\parallel} = 2,00519.$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

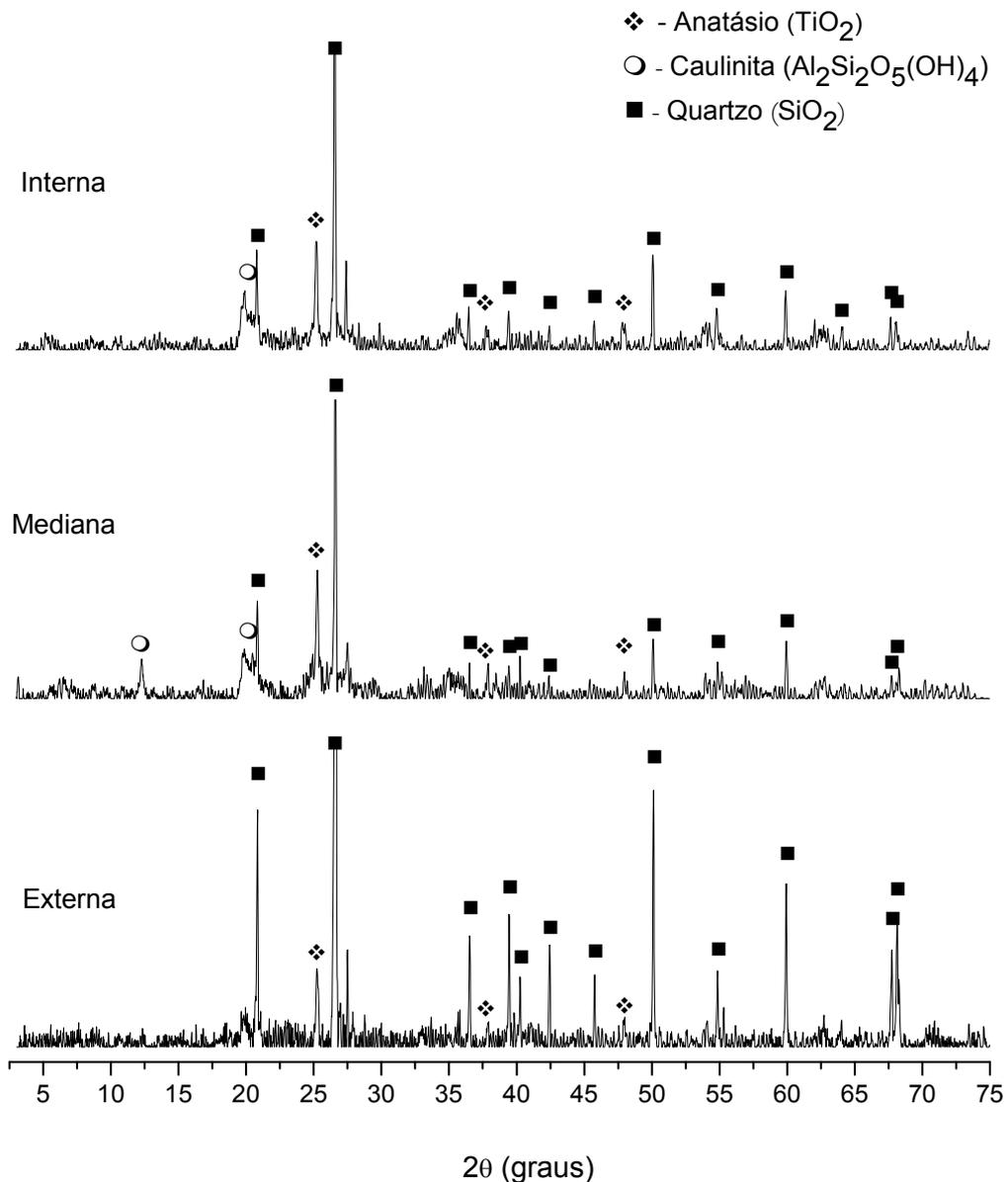
### 1.1 Difração de raios X (DRX): Identificação de fases cristalinas

A tabela 5.2 apresenta as estruturas cristalinas identificadas por DRX com suas respectivas fórmulas químicas e fichas JCPDS.

**Tabela 5. 1:** Estruturas identificadas por DRX.

<b>Estrutura</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Ficha JCPDS</b>
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	21-1272
Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	14-0164
Cristobalita	SiO <sub>2</sub>	39-1425
Espinélio	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21-1152
Mulita	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	15-0776
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	46-1045
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	82-0514

O difratograma da Figura 5.1 mostra as estruturas cristalinas identificadas nas partes interna, mediana e externa da cerâmica com o auxílio das informações obtidas por FRX, apresentadas na Tabela 5.2. Devido à presença de grande quantidade de quartzo na amostra, supostamente acrescentado pelos índios, os difratogramas foram ampliados no eixo Y (sendo o mesmo intervalo entre si) para ressaltar os picos menores, como os referentes às estruturas do anatásio, rutilo e caulinita. Esta última pôde ser observada nas três partes, entretanto, o pico de maior intensidade em  $2\theta = 12,3^\circ$  referente ao plano (0 0 1), é observado apenas na parte mediana; indicando que nesta, a temperatura de queima teria sido menor que nas demais.



**Figura 5. 1** - Difratoograma de raios X das partes da cerâmica ao natural, ressaltando que a figura sofreu uma ampliação no eixo X para tornar mais evidente picos menores como os do anatásio e rutilo.

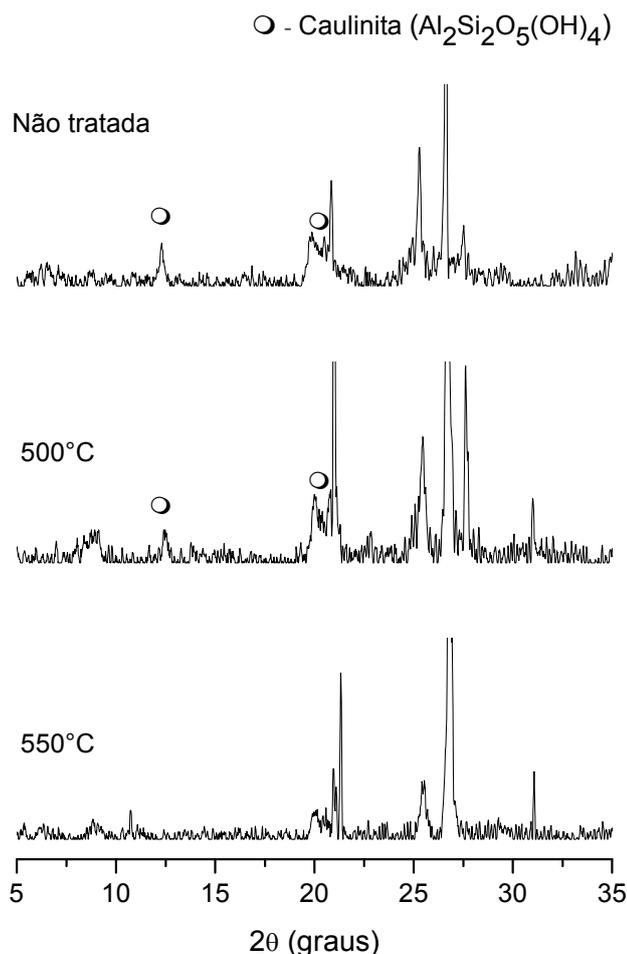
A caulinita representa um estágio avançado de intemperismo do material de origem, geralmente rochas ácidas, como pegmatito (rochas graníticas ricas em feldspato e quartzo) ou de xisto micáceo. O mineral é geralmente formado em regiões tropicais mornas ou subtropicais com alta pluviosidade e boa drenagem do solo, resultando na lixiviação ácida, que remove a maioria dos elementos especialmente bases, como cálcio, ferro, magnésio, sódio e potássio, com exceção de silício e alumínio a partir da origem (Prudence, 2005). Geralmente é rica em alumina, na maioria das vezes em uma proporção de 2 : 1 de sílica. O mineral é

descrito pela fórmula idealizada  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , com uma composição química média de 39,4 % de alumina, 46,6 % de sílica e 13,9 % de água. Quando o intemperismo e lixiviação são extremos, especialmente em regiões tropicais equatoriais, a sílica é removida ainda mais, formando as argilas óxidas-hidróxidas e os depósitos de minerais de alumina elevada, bauxita e gibsita (Prudence, 2005).

Em temperaturas elevadas (acima de aproximadamente 600 °C), depois que a água de hidratação dos argilominerais é perdida, as argilas sofrem grandes alterações em suas estruturas químicas. Quando a caulinita é aquecida acima de aproximadamente 500 °C, a remoção dos grupos  $OH^{1-}$  resulta em um mineral alterado, chamado de metacaulinita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) (Prudence, 2005), como mostra a equação 5.1. Gardolinski *et al.*, (2003) observaram essa transição em caulinita pura, em temperatura igual a 529 °C.



Com base nessas informações foram feitos tratamentos térmicos a 500°C e 550°C na amostra da parte mediana para analisar o comportamento da caulinita com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 5.2, onde se observa que em 500 °C não há variação significativa do pico em  $2\theta = 12,3^\circ$ , entretanto em 550 °C o pico de maior intensidade desaparece primeiro que o pico em  $2\theta = 19,8^\circ$ , que se mantém ainda em 550°C, com um alargamento indicando o início da desidroxilação e a passagem da caulinita para a fase amorfa (metacaulinita) que ocorre entre 500°C e 600°C.



**Figura 5. 2** - Difratogramas de raio X da amostra da parte mediana com tratamento térmico a 500 °C e a 550 °C, cabe ressaltar que o difratograma foi ampliado no eixo Y, para evidenciar os picos da caulinita.

O tratamento térmico da parte mediana da cerâmica além de confirmar a presença de caulinita, limita o aquecimento da parte mediana a temperaturas inferiores a 550 °C, e sugere que a parte interna e a externa foram aquecidas em temperaturas superiores a 550°C, pois não apresentam o pico de maior intensidade da caulinita.

A presença de caulinita é reafirmada também pelo estudo realizado pela Dra. Rosane Toledo na argila da região, que foi cedida para este trabalho, no qual a estrutura da caulinita também foi identificada (TOLEDO, 2003).

A intensificação dos picos de quartzo que são observados em 500 °C e 550 °C é devida à decomposição das matérias orgânicas e dos argilominerais, que são cimentantes envoltórios dos grãos, logo, a partir destas temperaturas os picos

quartzo ficam mais evidentes e intensos, além disso, sua alta cristalinidade e dureza dificultam a homogeneização do diâmetro dos grãos. Em cada varredura de DRX, grãos de tamanhos diversos serão incididos pelo feixe dependendo do posicionamento geométrico da amostra, causando uma variância na intensidade dos picos (R. Toledo, 21/01/ 2010, comunicação pessoal<sup>8</sup>).

Em temperaturas mais elevadas, 900 °C e acima, os minerais argilosos perdem toda a água e sua estrutura treliçada colapsa irreversivelmente. Se a queima for suficientemente longa, os argilominerais se quebram e formam novos silicatos chamados de minerais de alta temperatura, por causa de suas condições de formação. Em cerca de 950 °C o metacaulim divide-se em um produto alterado rico em alumina, espinélio e sílica livre. Esta recristalização é acompanhada por um encolhimento acentuado (Prudence, 2005). A figura 5.3 mostra o difratograma da parte interna aquecida a 1000°C onde se observa a estrutura do espinélio

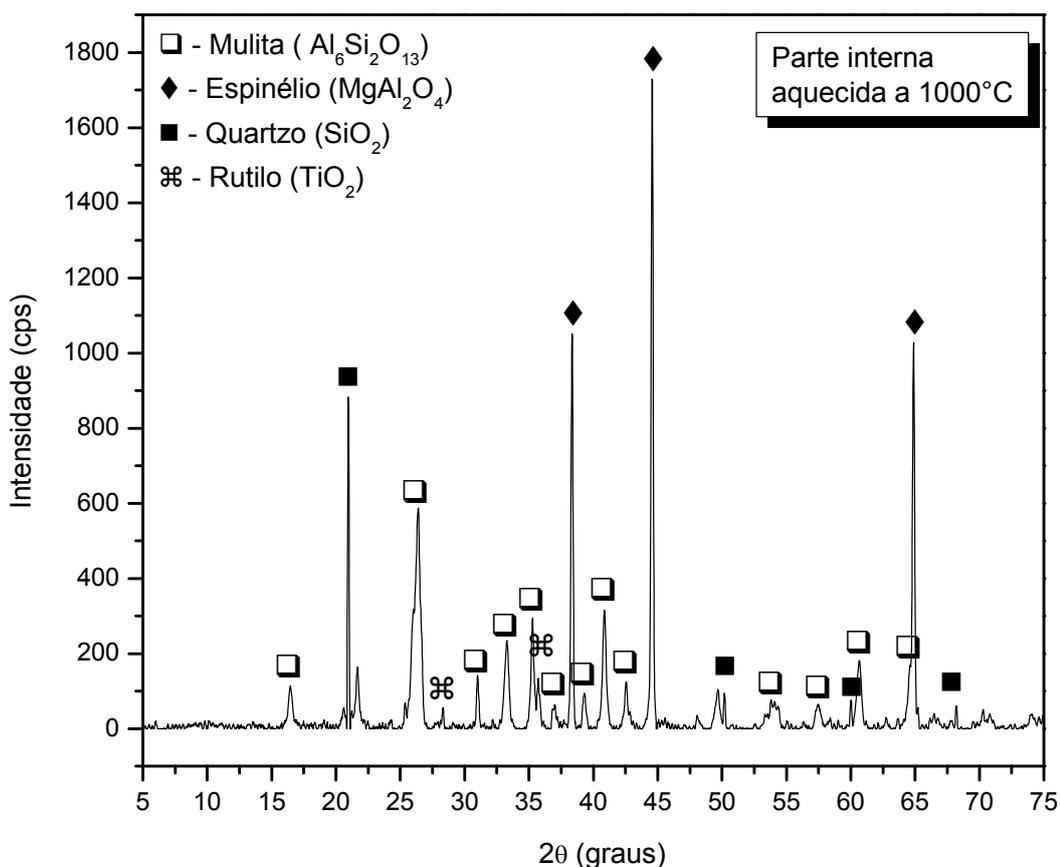


Figura 5. 3 - Difratogramas de raio X da amostra da parte interna com tratamento térmico a 1000 °C

<sup>8</sup> Dra. Rosane Toledo, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Ciências Físicas.



A segunda e a terceira inversão do quartzo, que começa em 867°C e em 1250°C respectivamente, levam à formação da tridimita de  $\beta$ -quartzo e depois à cristobalita a partir da tridimita. Essas reações são muito lentas e envolvem rearranjos importantes das ligações fortes dos tetraedros dos silicatos de oxigênio. Por esse motivo, o grau em que elas ocorrem em um corpo de argila depende de por quanto tempo a temperatura é mantida igual ou superior a estes pontos críticos. A cristobalita estabiliza em 1470 °C, mas nesta temperatura nem toda tridimita ou  $\beta$ -quartzo necessariamente terá sido convertido em cristobalita a menos que a temperatura fosse mantida por tempo suficiente. A maior parte da cristobalita nos corpos cerâmicos cozidos, provavelmente, não provém das mudanças de quartzo, mas de SiO<sub>2</sub> livre, que é liberado quando se forma a mulita a partir da argila em 1050 °C -1100 °C (Prudence, 2005).

## 1.2 Fluorescência de raios X (FRX): Análise Elementar

A fluorescência de raios X é uma técnica capaz de auxiliar a identificação de estruturas cristalinas por DRX, pois conhecendo os elementos constituintes da amostra os minerais possíveis de serem encontrados ficam limitados, tornando a determinação mais precisa.

A análise por FRX foi realizada na amostra de argila e nas amostras de cerâmica após a retirada dos grãos de quartzo, Tabela 5.2. Como consequência, a quantidade de silício pode alterar a real concentração dos demais elementos, uma vez que a proporção de óxido de silício foi alterada de forma heterogênea durante a separação dos grãos de quartzo, impossibilitando o uso desses resultados em uma análise quantitativa. Entretanto, em uma análise qualitativa, a presença de Alumínio e Silício confirma a identificação da estrutura da caulinita na parte mediana da cerâmica através da DRX e de quartzo nas três partes, bem como o Titânio, ainda que em pequenas quantidades, confirmam a presença de Anatásio e Rutilo. Segundo Santos (1989), óxidos de titânio ocorrem em quase todas as argilas, sendo rutilo, ilmenita e anatásio os mais comuns. O último é um dos mais resistentes ao intemperismo, quando sua presença ou alguma porcentagem é assinalada numa argila indica origem sedimentar.

Tabela 5. 2: Análise elementar das amostras

Estrutura	Concentração (%)			
	Argila	Cerâmica		
		Parte interna	Parte mediana	Parte externa
SiO <sub>2</sub>	43,726	46,961	46,362	50,474
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,953	40,426	40,900	37,421
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,386	5,572	5,479	4,747
K <sub>2</sub> O	2,397	1,139	2,476	1,212
TiO <sub>2</sub>	1,943	1,737	1,768	1,55
SO <sub>3</sub>	1,724	1,243	1,716	2,001
CaO	0,529	2,628	1,019	2,45
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,141	0,145	0,162	0,056
Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,043	-	-
SrO	-	0,011	-	0,011
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,120	0,091	0,087	-
MnO	0,066	0,043	0,020	-
ZrO <sub>2</sub>	0,015	0,004	0,011	0,007

### 1.3 Espectroscopia por ressonância magnética eletrônica (RPE)

#### 5.3.1. Tratamento térmico da cerâmica com variação de temperatura

Em todos os espectros da cerâmica e da argila são detectadas linhas largas, na região de  $g = 2$  e uma linha de pequena intensidade, na região de  $g = 4$ . Segundo Presciutti *et al.* (2005) em banda X ( $\sim 9,8$  GHz) o espectro de RPE de argila revela duas linhas alargadas, uma em  $g = 4$ , devido ao íon de Fe<sup>3+</sup> em sítio rômico e a outra em  $g = 2$ , em sítio octaédrico. Em cerâmicas e argilas a linha em  $g = 2$  é devido a espécies hidratadas de Fe<sup>3+</sup> que podem ser óxidos Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ou FeOOH em ordenamentos superparamagnéticos (BENSIMON *et al.*, 1999), (BENSIMON *et al.*,

2000). Essa linha é mais evidente nos espectros da argila, obtidos em temperatura ambiente e aquecida a 200 °C.

Nos espectros obtidos em temperatura ambiente, as intensidades das linhas do  $\text{Fe}^{3+}$  nas três partes da cerâmica são aproximadamente iguais, indicando que todas as partes possuem igual concentração desse íon. A parte interna apresenta um espectro mais assimétrico em relação às partes externa e mediana, com o formato típico de uma linha dysoniana, cuja assimetria é proveniente de uma combinação de efeitos de absorção e dispersão. (WEIL *et al.*, 1994). De acordo com a teoria de Dyson (Dyson, 1955, Feher e Kip, 1955), a condução elétrica de um material é proporcional à assimetria da linha de ressonância magnética. A assimetria é dada pela razão  $A/B$ , onde  $A$  é a intensidade da parte positiva da linha e  $B$  é a intensidade da parte negativa da linha. Essa forma de linha é característica de materiais que apresentam condução ou semicondução elétrica, onde razões  $A/B$  acima de 2,5 correspondem a condutores elétricos e razões menores que 2,5 à materiais semicondutores (Alger, 1968).

Os espectros das amostras de cerâmica aquecidas e as fotos das mesmas em cada temperatura são mostrados na Figura 5.4. As variações da área, da largura da linha e da simetria em função da temperatura são mostradas nos gráficos da Figura 5.5, onde se calculou a dispersão das medidas sucessivas de cada amostra em relação à média das mesmas, através do desvio médio padrão. Desta forma o desvio médio percentual para a área foi no máximo 20 %, para a largura da linha o máximo foi de 13 % e para a simetria do sinal o máximo foi de 8 %.

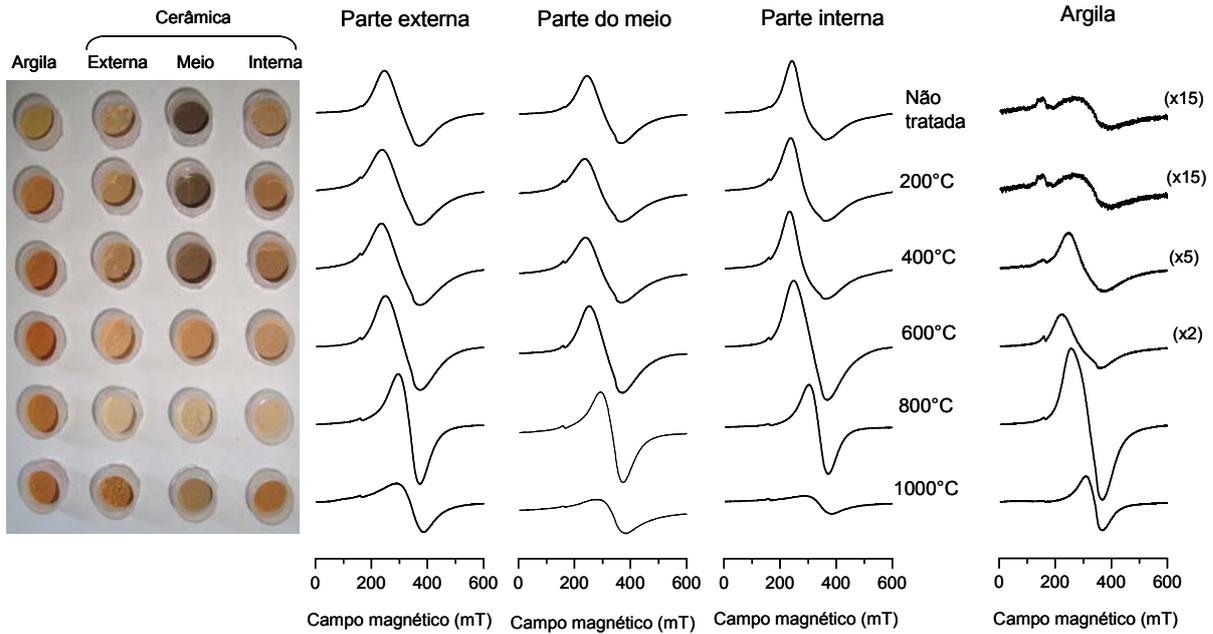


Figura 5. 4 - Fotos da argila e das partes da cerâmica aquecidas (à esquerda) no centro, espectros de RPE das partes da cerâmica e à direita espectros de argila

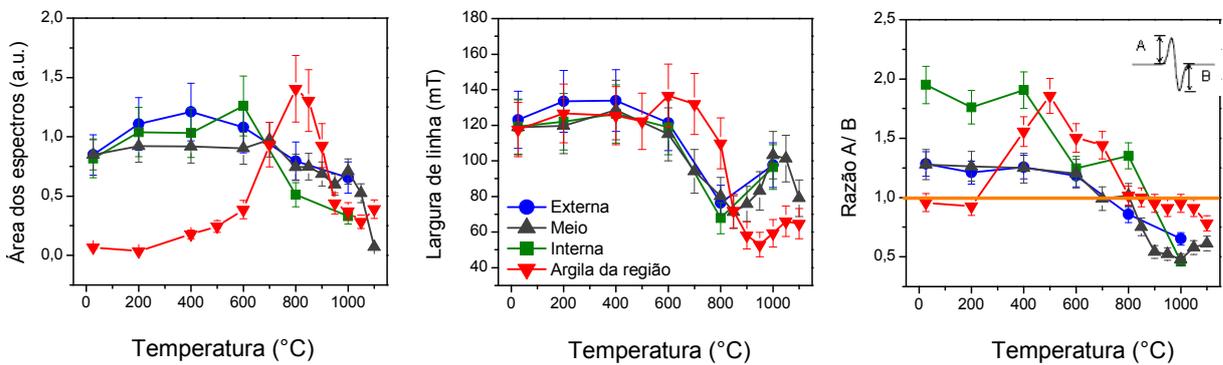


Figura 5. 5 - Gráficos da área, da largura da linha e da simetria dos espectros das amostras de cerâmica e de argila.

A seguir são feitas considerações a cerca do comportamento da argila e das partes da cerâmica de acordo com as faixas de temperaturas de queima:

*Até 400 °C*

Até esta temperatura, a largura da linha a área e a simetria<sup>10</sup> dos espectros das partes da cerâmica não variam significativamente, bem como a coloração das amostras, sugerindo que as mesmas foram aquecidas em temperaturas superiores a 400 °C.

O espectro de argila triplica sua área nesta temperatura sofrendo uma mudança drástica na forma da linha, apresentando uma acentuada assimetria, passando a apresentar uma forma dysoniana semelhante à amostra da parte interna da cerâmica. Entretanto, não é possível estabelecer uma relação direta entre a cerâmica e a argila. Pois as áreas das linhas da cerâmica apresentam intensidades muito maiores que a argila. Significando que todas as partes da cerâmica possuem concentrações muito mais elevadas de  $Fe^{3+}$  que a argila, pois, a oxidação aumenta o número de espécies paramagnéticas intensificando a área dos sinais.

A elevação dessa concentração pode estar relacionada com a temperatura de aquecimento a qual a cerâmica foi submetida durante sua confecção, sendo possível a oxidação do  $Fe^{2+}$  em  $Fe^{3+}$  mesmo nesta temperatura. Na argila essa oxidação é observada no aquecimento a 400 °C, pelo aumento de 200 % da intensidade do espectro de  $Fe^{3+}$ .

*400 °C a 600 °C*

Em 400°C o espectro da parte interna da cerâmica apresenta um máximo de assimetria, onde a razão  $A/B = 1,9$ . Na amostra de argila a assimetria aumenta em 400 °C intensificado sob o tratamento a 500 °C e apresentando o valor máximo da razão  $A/B$  de 1,85. Esse valor está no intervalo obtido nos espectros da parte interna da cerâmica.

*600 °C a 800 °C*

---

<sup>10</sup> O máximo de simetria é atingido quando razão entre a parte superior à linha de base (A) e a parte inferior (B) for  $A/B = 1$ .

As áreas dos espectros das amostras de cerâmica não apresentam variações significativas, se considerado a dispersão das medidas em relação a média. Um dos fatores que influenciam no aumento da área é o aumento na quantidade de espécies paramagnéticas na amostra, sendo o  $\text{Fe}^{3+}$  responsável pelos sinais observados. Portanto, este resultado leva a conclusão de que a cerâmica atingiu nas três partes uma temperatura superior a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante sua produção. Contudo, este resultado é contraditório com o que foi obtido através da DRX.

A largura da linha, medida pico a pico, das três partes da cerâmica possui o mesmo comportamento tendo um estreitamento em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , podendo ser devido a uma redução da distribuição dos sítios ocupados pelo  $\text{Fe}^{3+}$ . Quanto à simetria as três partes possuem um máximo neste intervalo, ou seja,  $A/B = 1$ .

A amostra de argila apresenta um aumento gradual na área dos espectros desde  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que, em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  a área é trinta vezes maior em relação à amostra em temperatura ambiente, corroborando com o previsto na literatura, de que aquecimentos de argila em  $800^{\circ}\text{C}$  causam oxidação de íons de ferro, intensificando os sinais de RPE (PRESCIUTTI *et al.*, 2005). A largura da linha deste sinal sofre um pequeno aumento em  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  tornando a diminuir em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde a simetria atinge seu máximo.

*A partir de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$*

Tanto a área dos espectros de argila como das partes da cerâmica, diminuem gradualmente com o aumento da temperatura sugerindo a degradação das espécies paramagnéticas. Em ambos os casos a largura da linha aumenta. Entretanto, os espectros das amostras de cerâmica são semelhantes e assimétricos, com  $A/B < 1$ . Na argila essa tendência é observada apenas acima de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

5.3.2. pTratamento térmico da cerâmica com variação de tempo

Concomitantemente com o tratamento térmico com variação de temperatura realizou-se um tratamento térmico com temperatura constante em 800 °C e variação do tempo, para determinar a influência do tempo no aquecimento da cerâmica, cujos resultados são mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7.

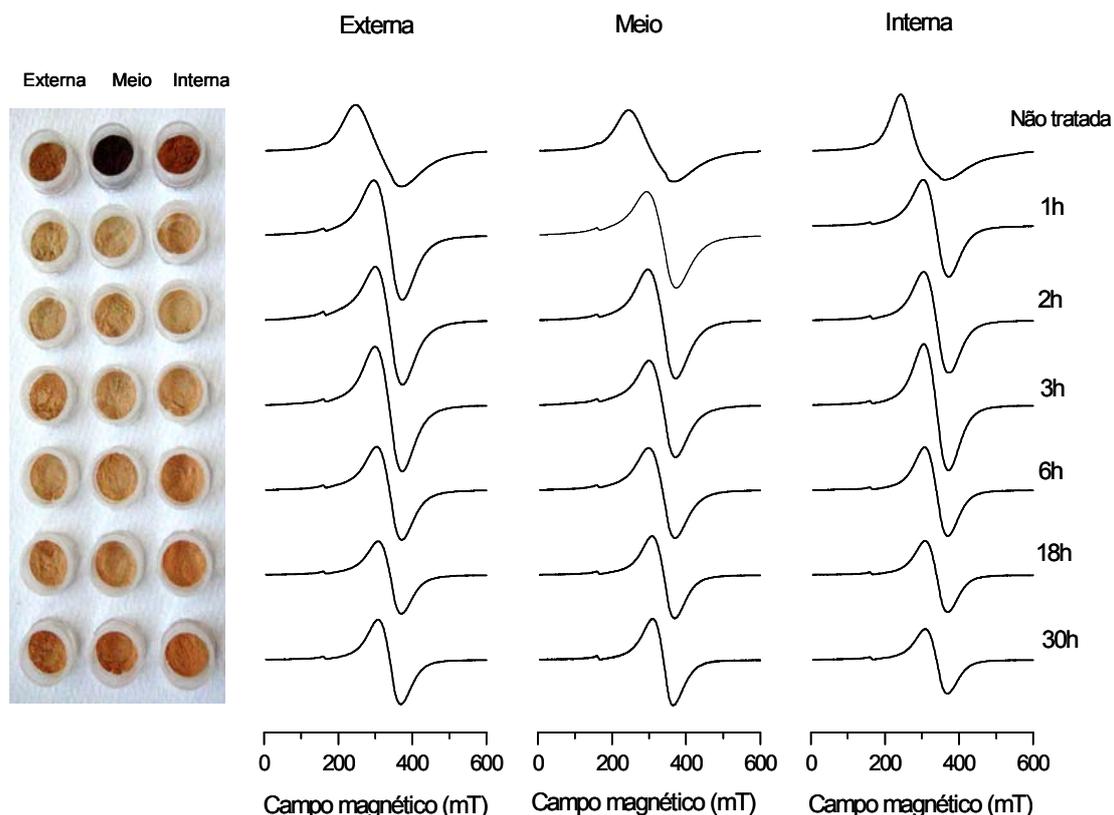


Figura 5. 6 - Fotos das amostras tratadas a 800 °C à esquerda e à direita os espectros com as respectivas temperaturas.

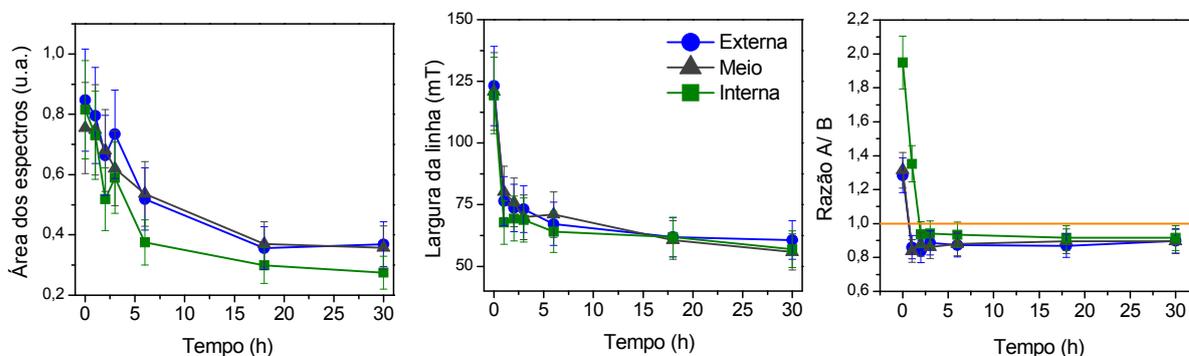
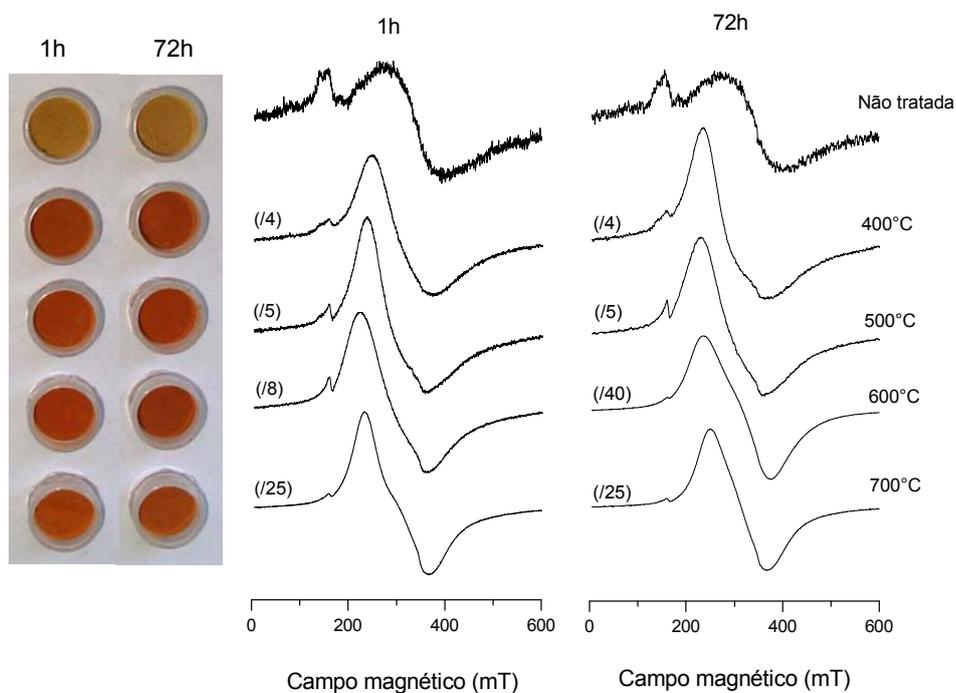


Figura 5. 7 - Gráfico da área dos espectros, da largura da linha e da simetria dos sinais de RPE a 800 °C em função do tempo.

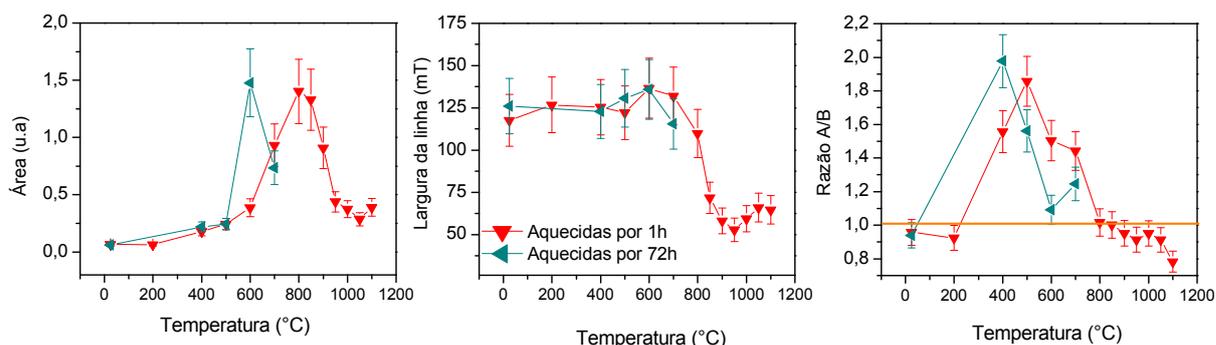
Os tratamentos térmicos com variação de tempo conferem às amostras uma coloração mais clara na primeira hora de aquecimento. A partir de uma hora a área dos sinais tende a diminuir. Com o aumento do tempo, a largura da linha e a simetria dos sinais tornam-se constantes. Logo, conclui-se que em 800 °C o aumento do tempo de reaquecimento das cerâmicas acarreta na decomposição do ferro. Além disso, o fato do sinal do íon  $\text{Fe}^{3+}$  não intensificar com o aumento da duração do tratamento térmico, confirma que nessa temperatura não é mais possível provocar a oxidação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , indicando que este processo já ocorreu na cerâmica, e reforçando a interpretação que todas as partes da cerâmica foram aquecidas em temperaturas superiores a 800 °C, se opondo aos dados obtidos por DRX.

### 5.3.3. Tratamentos térmicos da amostra de argila

Para avaliar a influência do tempo de aquecimento nas transformações pelas quais os sinais de ferro passam durante o aumento da temperatura, executou-se um tratamento térmico na amostra de argila variando o tempo e a temperatura, os resultados são mostrados nas Figuras 5.8 e 5.9.



**Figura 5. 8** - Espectros das amostras de argila não tratada e termicamente tratada com variação de tempo e de temperatura, à esquerda fotos das amostras nas respectivas temperaturas



**Figura 5. 9:** - Gráficos da área, da largura da linha e da simetria dos sinais de RPE da argila em função da temperatura.

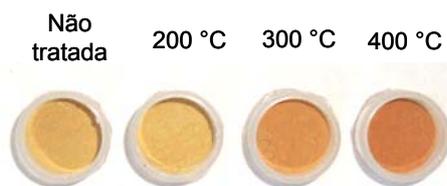
Em ambos os tratamentos térmicos ocorrem à intensificação da linha do  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio cúbico ( $g=2$ ) em relação à linha desse íon em sítio rômboico ( $g=4$ ). Entretanto, até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a área das amostras aquecidas por 72 h se comporta de forma semelhante em relação às aquecidas durante 1h. Bem como a largura da linha em ambos os casos se mantêm constante até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Contudo o sinal da amostra aquecida por 1 h apresenta um máximo de assimetria em  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto que na amostra aquecida por mais tempo, 72 h, este máximo ocorre antes, em  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O aumento drástico da área dos espectros, que é observado nas amostras aquecidas por 1 h em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nas amostras aquecidas por 72 h ocorre em  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostrando que o tempo de aquecimento também influencia na oxidação do ferro, este máximo da área do espectro significa o máximo de eficácia na oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  presente na amostra. Portanto, a oxidação do ferro não pode ser usada como indicadora de tratamento térmico, entretanto neste caso o estudo do sinal do ferro contribui como uma informação importante sobre o tempo de aquecimento da peça.

O fato dos espectros da cerâmica não apresentarem alterações com o aquecimento, não necessariamente indicam que foram aquecidas acima de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mas que foram aquecidas em temperatura menor por um tempo prolongado. Essa conclusão é reforçada pela presença de caulinita observada na amostra da parte mediana.

Quanto a coloração das amostras, observa-se que a da argila não se altera, independentemente do tempo de tratamento. Comparando a coloração das

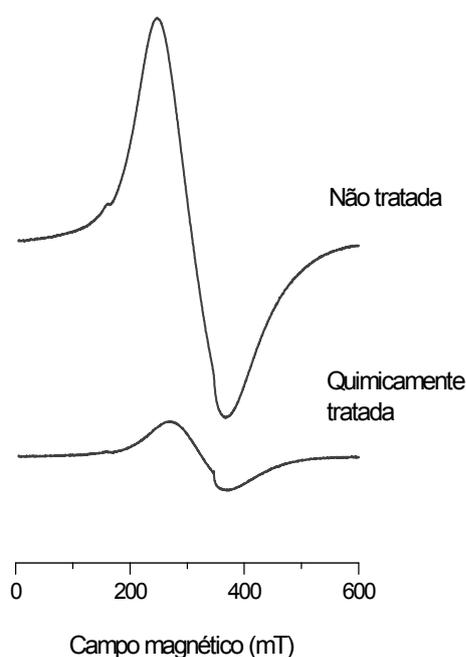
amostras de argila aquecidas por 1h em temperaturas menores, nota-se que em 300 °C a amostra de argila assume um tom alaranjado e em 400 °C um tom de vermelho, semelhante ao das amostras de cerâmica em temperatura ambiente e até 400 °C (Figura 5.10). Estes resultados mostram que a coloração pode ser usada como referência da temperatura de queima das cerâmicas assim como proposto por Tani *et al.* (1997) para ferramentas arqueológicas feitas de pedra.



**Figura 5. 10** - Amostra de argila não tratada e com tratamentos térmicos por 1 h.

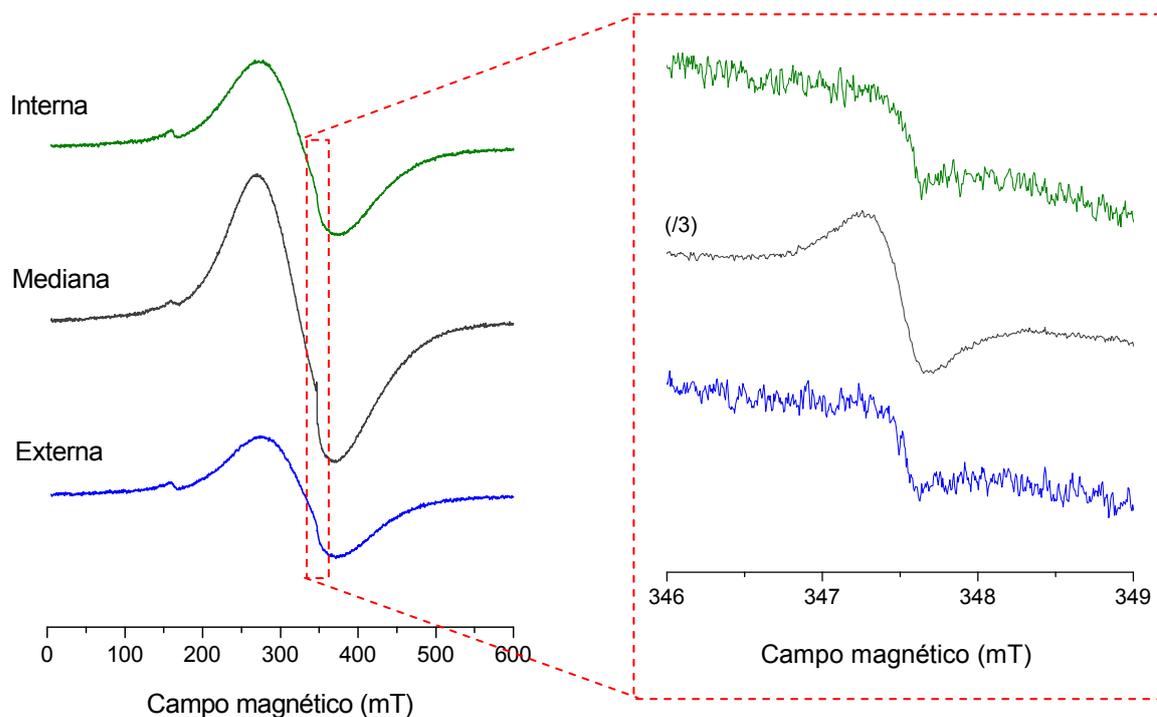
#### 5.3.4. Tratamento químico das amostras de cerâmica sem os silicatos

As amostras de silicato das três partes da cerâmica foram tratadas quimicamente para reduzir o sinal do ferro. A Figura 5.11 mostra a comparação da parte mediana da cerâmica tratada e não tratada quimicamente. O tratamento químico apresentou eficiência de cerca de 80 %.



**Figura 5. 11** - Espectros das amostras da parte mediana não tratada e quimicamente tratada

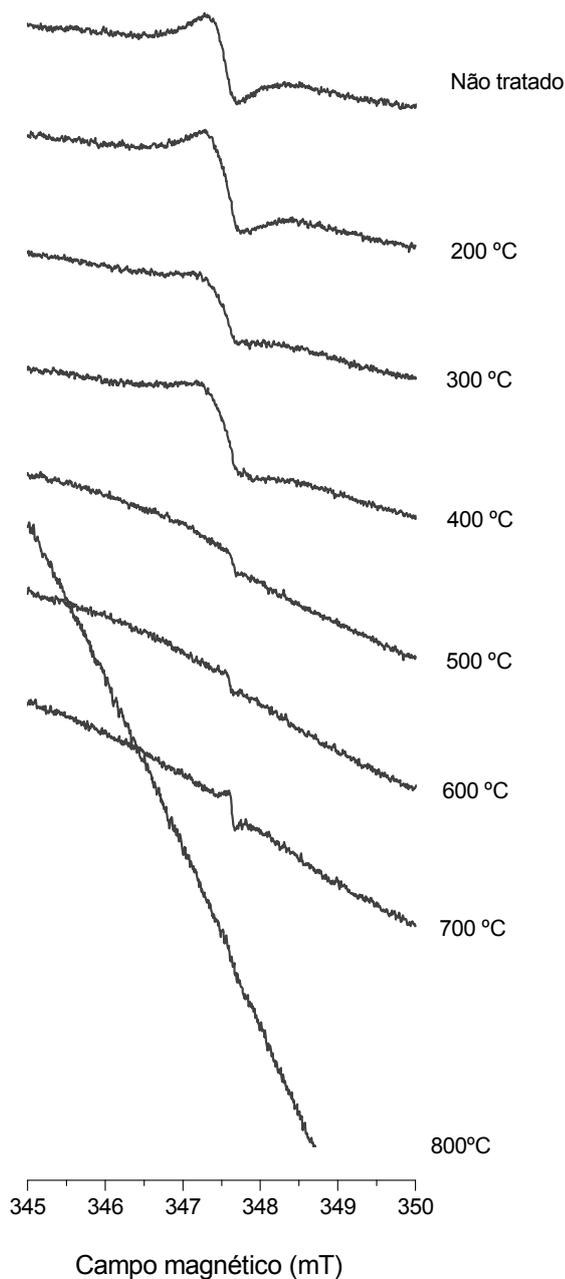
O tratamento químico nas demais partes é mostrado na Figura 5.12a, embora o sinal não tenha sido totalmente eliminado é possível observar um sinal menor em torno de  $g \approx 2$ . Fazendo uma ampliação da região de campo entre 346 e 349 mT observam-se os sinais que estavam encobertos pelos sinal do ferro (Figura 5.12b).



**Figura 5. 12** - a) Comparação das três partes da cerâmica com tratamento químico em temperatura ambiente. b) Espectros ampliados das três partes da cerâmica com tratamento químico.

Os sinais de ressonância presentes na parte interna e externa são os mesmos, em torno de  $g \approx 2,003$ . Este sinal, ainda não identificado, foi observado em cerâmicas arqueológicas em temperatura ambiente por Bartol e Ikeya (1997). O sinal da parte mediana é diferente do encontrado nas demais partes, possui um fator de separação espectroscópica  $g = 2,0067 \pm 0,002$ , estimado por simulação tendo como referência uma amostra padrão de quartzo.

A amostra da parte mediana foi submetida a tratamentos térmicos para analisar o comportamento do seu sinal com o aumento da temperatura, os resultados são mostrados na Figura 5.13.

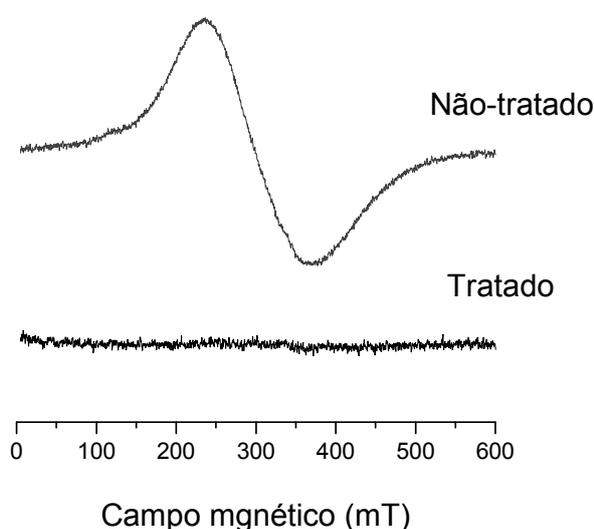


**Figura 5. 13** - Espectros da parte mediana das cerâmicas com tratamento químico e térmico.

O sinal em  $g = 2,0067 \pm 0,0015$  observado apenas na parte mediana da cerâmica se extingue em temperatura maior ou igual a 500 °C sugerindo que esta seja a temperatura máxima atingida pela parte mediana durante a queima. A partir de 500°C o sinal em torno de  $g = 2,003$  fica evidente apenas nas partes interna e externa, este sinal desaparece por completo em 800 °C, indicando que a temperatura máxima atingida durante a queima nessas partes estivesse entre 500°C e 800°C.

### 5.3.5. Tratamento químico dos silicatos das partes da cerâmica

Os silicatos (identificados como sendo quartzo) passaram por tratamento químico, pois, devido à separação ter sido mecânica havia resíduos de ferro nas amostras. A Figura 5.14, mostra a eficiência de 100 % do método de lixiviação com ácidos no quartzo. O fato de todo sinal do ferro ter sido removido mostra que o mesmo não está presente na estrutura do quartzo como uma espécie de substituição isomórfica, mas apenas devido ao método de separação mecânica.

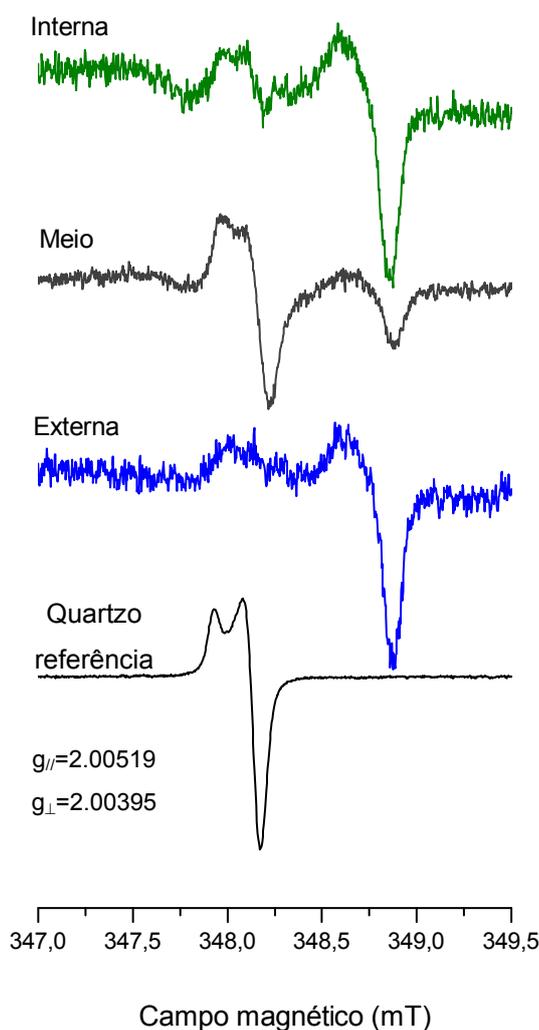


**Figura 5. 14** - Amostra de quartzo presente na cerâmica antes e depois do tratamento químico

Após a redução do sinal proveniente do ferro e ampliação do espectro, um sinal axial, ficou evidente nas partes interna e do meio (Figura 5.15). Este sinal é devido ao centro paramagnético  $E'$  ( $\equiv Si\cdot$ ), quando um elétron é aprisionado em uma vacância de oxigênio (BENSIMON *et al*, 2000). Este é nitidamente observável na parte mediana, e presente em pequena quantidade na parte interna. Chen *et al.* (1997) estudaram esse sinal e observaram que em aquecimentos a 250 °C a partir de 50 min, o sinal se mantém constante, mas se o tempo for fixo em 60 min, o sinal desaparece completamente em cerca de 500 °C.

Os parâmetros discutidos anteriormente indicam que o aquecimento da peça ocorreu em tempo longo. Sabendo que em temperaturas inferiores a 500 °C apenas o tempo de aquecimento, ainda que longo, não é capaz de destruir o centro

paramagnético E'. A suposição de que a temperatura efetiva na parte mediana foi inferior a 500 °C se confirma com a presença deste centro. Sabe-se que a parte interna foi aquecida a uma temperatura superior a 500 °C devido à ausência de caulinita, entretanto, o fato de a parte interna apresentar um resquício do sinal axial E' indica que a temperatura efetiva nesta parte foi próxima de 500 °C. E a parte externa certamente recebeu mais calor atingindo uma temperatura superior a das partes interna e externa.



**Figura 5. 15** - Amostra de quartzo presente nas três partes da cerâmica com tratamento químico e sinal de referência de quartzo.

Além do centro paramagnético E', observa-se um sinal ainda não identificado em campo mais alto, que pode ser devido a radicais orgânicos, pois apresenta um aumento no sinal nas partes onde a temperatura provavelmente foi mais alta.

## 6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados na cerâmica arqueológica revelaram cinco sinais nos espectros de RPE, quatro provenientes de radicais livres e um do íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Através da difração e da espectroscopia de raios X, foram identificadas as estruturas cristalinas do anatásio, caulinita, quartzo e rutilo no difratograma da amostra sem tratamentos térmicos, nas amostras tratadas termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  identificou-se a estrutura da cristobalita, espinélio, mulita e quartzo; a presença de espinélio comprova a identificação dos picos em  $2\theta = 12,3^\circ$  e  $19,8^\circ$  como sendo pertencente a caulinita. Analisando os comportamentos dos sinais de ressonância e das estruturas sob tratamentos térmicos, foi possível estimar a faixa de temperatura de aquecimento a qual a peça cerâmica foi submetida.

A partir dos espectros de RPE da amostra de argila, estudados em função do tempo e da temperatura de aquecimento, conclui-se que a área do sinal do íon  $\text{Fe}^{3+}$  em sítio octaédrico, neste caso, não pode ser usada como referência de tratamentos térmicos, pois o sinal é gerado a partir da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , que pode ocorrer tanto em temperaturas altas em um tempo curto, como em temperaturas baixas por um tempo mais longo; porém neste caso, onde se sabe que a temperatura de aquecimento não ultrapassou  $800^\circ\text{C}$ , a invariância da área do sinal do ferro sugere que o aquecimento ocorreu por um tempo longo.

A Tabela 6.1 mostra os resultados e resume as informações obtidas a partir de cada um dos parâmetros.

**Tabela 6. 1** - Parâmetros utilizados para identificar aquecimentos nas cerâmicas.

Partes da cerâmica	Parâmetros					
	Estrutura da caulinita	Coloração das amostras	Sinal isotrópico em $g \approx 2,003$	Sinal axial do quartzo	Sinal isotrópico em $g \approx 2,0067$	Temperatura de queima
<b>Interna</b>	$T > 500^\circ\text{C}$	$T \geq 400^\circ\text{C}$	$T < 800^\circ\text{C}$	$T > 500^\circ\text{C}$	$T \geq 500^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$
<b>Mediana</b>	$T \leq 500^\circ\text{C}$	$T \geq 400^\circ\text{C}$	$T < 800^\circ\text{C}$	$T < 500^\circ\text{C}$	$T < 500^\circ\text{C}$	$400^\circ\text{C} \leq T < 500^\circ\text{C}$
<b>Externa</b>	$T > 500^\circ\text{C}$	$T \geq 400^\circ\text{C}$	$T < 800^\circ\text{C}$	$T > 500^\circ\text{C}$	$T \geq 500^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$

Sugere-se, portanto que a temperatura a qual a peça foi aquecida durante a sua preparação seria entre 500 °C e 800 °C durante um tempo longo, entretanto de acordo com as informações obtidas através dos parâmetros utilizados a temperatura efetiva pode ter sido diferente em cada parte da cerâmica. A parte mediana teria sido aquecida em temperaturas entre 400 °C e 500 °C, enquanto a parte externa e interna entre 500 °C e 800 °C. Contudo a presença, ainda que pequena, do sinal axial do quartzo na parte interna indica que a temperatura atingida embora seja maior que a da parte mediana é também próxima desta e certamente menor que a da parte externa sugerindo que a peça foi aquecida de uma forma que houvesse fonte de calor também na parte superior da peça. Além disso, a coloração da parte interna da cerâmica é semelhante a da parte externa, em tom avermelhado, reforçando esta suposição. O tom avermelhado das partes interna e externa da cerâmica indicam ainda que a peça fosse aquecida em ambiente oxidante.

Com base nestas informações, sugere-se uma forma de aquecimento onde a peça tenha sido colocada em um arranjo cônico de madeira com fogo por todos os lados, permitindo a entrada de ar pelos espaços entre as madeiras, como mostra a Figura 6.1. Este tipo de arranjo é descrito pela literatura que trata de cerâmica indígena atual (Lima, 1987) como sendo muito comum entre as tribos oleiras da América do Sul.



**Figura 6. 1** - Arranjo proposto como possível método de queima da cerâmica arqueológica estudada.

---

Neste trabalho estimaram-se os intervalos de temperatura de aquecimento de cada parte de um fragmento cerâmico bem como a temperatura na qual a peça inteira teria sido aquecida, através das técnicas de difração de raios X e ressonância paramagnética eletrônica que se mostraram muito eficientes no estudo da história térmica deste fragmento cerâmico arqueológico. Com base nas informações obtidas propôs-se um possível procedimento de queima para esta peça cerâmica. Entretanto, para descrever os métodos utilizados pelos índios Goitacá é preciso analisar um número maior de fragmentos com variações de características físicas como coloração e espessura.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo da cultura dos índios Goitacá, no que diz respeito às suas tecnologias, não pode ser feito apenas a partir dos resultados obtidos para uma única peça do conjunto de materiais cerâmicos, possivelmente pertencentes a esta civilização, pois, este possui uma grande variedade de padrões de coloração e espessura. Buscando a continuidade deste trabalho foram adquiridos 13 fragmentos de padrões distintos, nos quais serão feitos os mesmos procedimentos aplicados neste estudo, objetivando identificar parâmetros que permitam a estimativa da temperatura de queima da peça de origem, para que se possa então, relacionar os resultados obtidos para cada fragmento, e analisar a possibilidade de agrupá-las em conjuntos de acordo com seu processo de confecção, que pode estar relacionado com a sua finalidade. Além disso, pretende-se estudar mais aprofundadamente a amostra de argila da região, e confeccionar artefatos cerâmicos a partir do método proposto neste trabalho, visando à comprovação do mesmo. Pretende-se ainda aplicar outras técnicas de análises como, por exemplo, a espectroscopia Mössbauer.

---

---

**REFERÊNCIAS**

ABRAGAM, A., BLEANEY, B., (1986). **Electron paramagnetic resonance of transition ions**. Oxford University Press. 911p.

ALGER, R.S. (1968). **Electron Paramagnetic Resonance: *Techniques and applications***. Interscience Publishers. p.308-326

ALVES, M.G., Teixeira, S. (2008). **Patrimônio natural e cultural de Campos dos Goytacazes**. Campos dos Goytacazes: EDUENF. 32p.

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

BARTOLL, J., IKEYA, M. (1997). **ESR dating of pottery: a trial**. *Applied Radiation and Isotopes*. 48: 981-984.

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

BENSIMON, Y., *et al.*(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 of electron spin 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.

CHEN, Y., *et al.*(1997). **Investigation of the potential use of ESR signal in quartz for palaeothermometry**. *Quaternary Science Review*.16: 495-499.

COURTY, M.A., GOLDBERG, P. R. (1989). **Soils and micromorphology in archaeology**. Cambridge: Cambridge University Press.

Damiani, J.C., *et al.* (2001). **Coração negro em revestimentos cerâmicos: principais causas e possíveis soluções**. *Cerâmica Industrial*, 6 (2):12-16.

DIAS JUNIOR, O.F. (1996). **Pesquisas arqueológicas no sítio do Caju RJ-MP-8 (Campos dos Goytacazes)**. In *Jornada de Trabalho do Laboratório de análise de processo civilizatório. I. Memória: contribuições para a sua preservação. Região Norte Fluminense*: 65-69.

DYSON, F.J. (1955). **Electron spin resonance absorption in metl II. Theory of electron diffusion and skin effect**. *Phys. Rev.* 98: 349- 359

EISBERG, R., RESNICK, R. (1979). **Física Quântica - Átomos, moléculas, sólidos e núcleos e partículas**. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. Rio de Janeiro: Campus. 928p.

FEHER, G., KIP, A.F. (1955). **Electron spin resonance absorption in metals. I. Experimental**. *Physical Review*. 98 (2): 337 – 348.

GARDOLINSKI, J.E. MARTINS FILHO, H.P. WYPYCH, F. (2003). **Comportamento térmico da caulinita hidratada**. *Química. Nova*. 26 (1): 30-35.

JANHAVI, P., JOSHI, BHAT, S.V. (2004). **On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra**. *Journal of Magnetic Resonance*. 168. 284–287

JESCHKE, G. (2009). **EPR theory**. Notas de curso proferido no Departamento de Física da USP, São Carlos-SP, maio 2009

JESCHKE, G. **Structure determination II (NMR, EPR)**. Notas de curso proferido 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.

LAMEGO, A.R. (1945). **O homem e o brejo**. Rio de Janeiro: Serviço gráfico de IBGE. p.32-53.

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.

Departamento nacional de infra - estrutura de transportes (DNIT). (2002). Mapa rodoviário do Rio de Janeiro

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

PRESCIUTTI, F., *et al.* (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 Physical Chemistry B*.109: 22147-22158.

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

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

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

SANTOS, H.S. *et al.*, (2006). **Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras**. *Cerâmica*. (52). 125- 137.

TANI, A., *et al.* (1997). **ESR Study of Thermal History and Dating of a Stone Tool.** *Appl. Magn. Reson.* (13): 561-569.

TODOR, D.N. (1976). **Thermal analysis of minerals.** Inglaterra: Abacus Press. 256p

TOLEDO, R. (2003). **Técnicas fototérmicas 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 – UENF, 325p.

VELRAJ, G., *et al.* (2009). **Estimation of firing temperature of some archaeological pottery shreds excavated recently in Tamilnadu, India.** *Spectrochimica Acta Part A:* 730 – 733.

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. p.1261–1265.

WEIL, J.A., BOLTON, J.R., WERTZ, J. E. (1994). **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and Practical Applications.** Canada: Wiley-Interscience publications.568p.

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

APÊNDICE A – FICHAS JCPDS UTILIZADAS

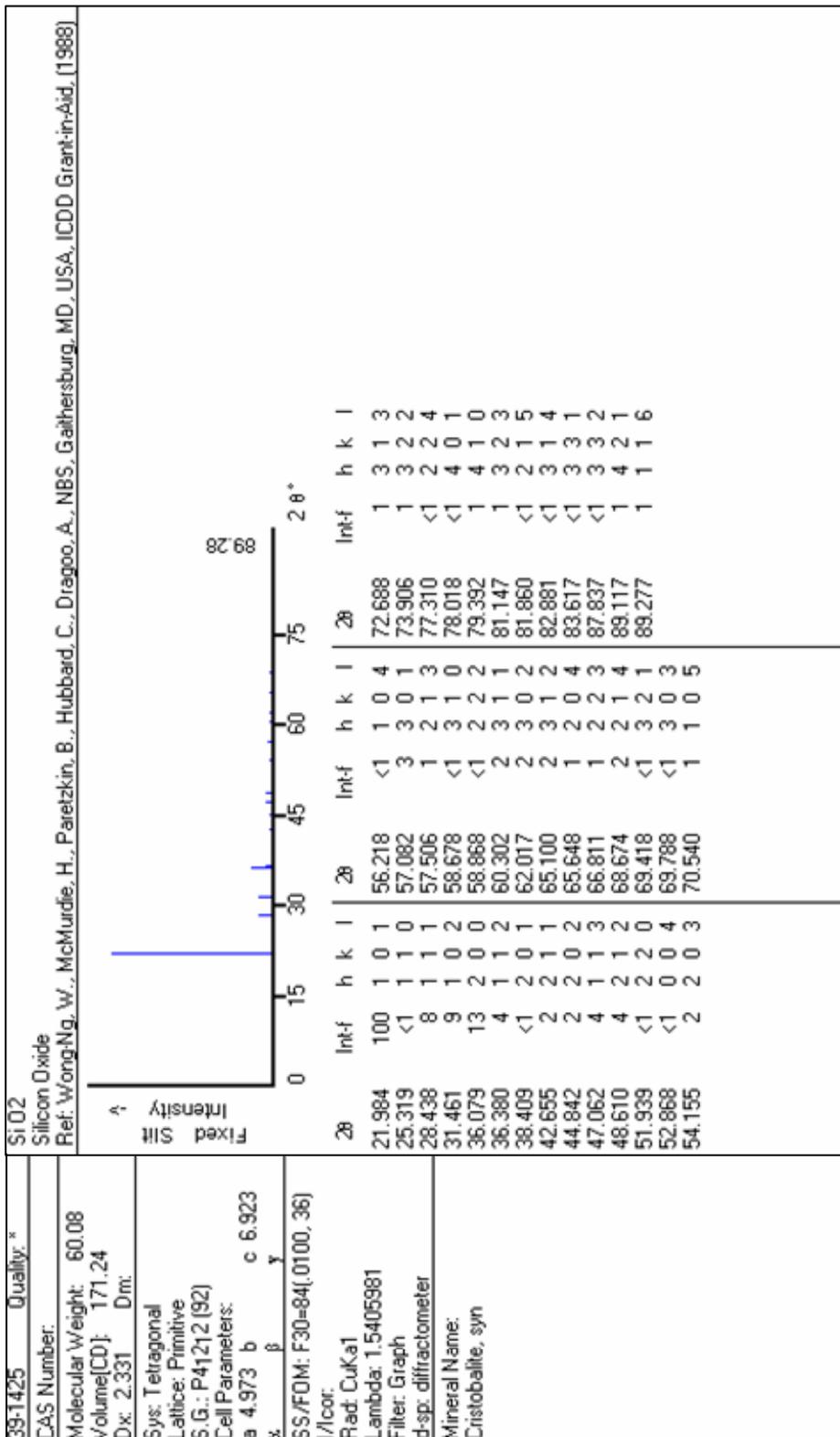
A1 - Anatásio

21-1272	Quality: *	TiO <sub>2</sub>														
CAS Number:		Titanium Oxide														
Molecular Weight: 79.90		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)														
Volume[CD]: 136.31																
Dx: 3.893	Dm:															
Sys: Tetragonal																
Lattice: Body-centered																
S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)																
Cell Parameters:																
a 3.785	b		c 9.513													
α	β		γ													
SS/FOM: F30=74(.0116, 35)																
I/Icor: 3.3																
Rad:		2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
Lambda:		25.281	100	1	0	1	76.017	4	3	0	1	112.83	<2	3	0	7
Filter:		36.946	10	1	0	3	80.725	<2	0	0	8	113.85	2	3	2	5
d-sp:		37.800	20	0	0	4	82.136	2	3	0	3	114.90	2	4	1	1
Mineral Name:		38.575	10	1	1	2	82.659	6	2	2	4	118.43	4	2	1	9
Anatase, syn		48.049	35	2	0	0	83.147	4	3	1	2	120.09	2	2	2	8
		53.890	20	1	0	5	93.217	2	2	1	7	121.72	<2	4	1	3
		55.060	20	2	1	1	94.178	4	3	0	5	122.33	2	4	0	4
		62.119	4	2	1	3	95.139	4	3	2	1	131.02	2	4	2	0
		62.688	14	2	0	4	98.315	2	1	0	9	135.99	<2	3	2	7
		68.760	6	1	1	6	99.801	2	2	0	8	137.38	4	4	1	5
		70.309	6	2	2	0	101.21	2	3	2	3	143.87	2	3	0	9
		74.029	<2	1	0	7	107.44	4	3	1	6	150.02	4	4	2	4
		75.029	10	2	1	5	108.95	4	4	0	0	152.62	2	0	0	12

A2- Caulinita

14-0164	Quality: I	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>														
CAS Number:		Aluminum Silicate Hydroxide														
Molecular Weight: 258.16		Ref: Goodyear, Duffin, Mineral. Mag., 32, 902 (1961)														
Volume[CD]: 330.43																
Dx: 2.595 Dm: 2.645																
Sys: Anorthic																
Lattice: End-centered																
S.G.: C1																
Cell Parameters:																
a 5.155 b 8.959 c 7.407																
α 91.68 β 104.9 γ 89.94																
SS/FOM: F30=35(0.022, 38)																
I/Cor:																
Rad: CuKα		2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
Lambda: 1.5418		12.334	100	0	0	1	39.984	20	1	3	2	50.373	20	2	2	3
Filter:		19.810	35	0	2	0	40.283	5	0	4	0	51.007	25	0	0	4
d-sp: other		20.323	60	1	1	0	40.643	10	2	2	1	53.546	25	2	2	2
Mineral Name:		21.207	45	1	1	1	41.049	20	1	3	2	54.266	25	1	5	0
Kaolinite-1A		21.451	35	1	1	1	41.265	20	2	0	1	54.546	25	1	5	1
		23.101	40	0	2	1	41.523	5	2	2	0	54.971	40	2	4	0
		23.739	25	0	2	1	41.968	10	0	4	1	55.294	40	2	4	0
		24.857	80	0	0	2	42.339	20	0	2	3	55.439	10	0	4	3
		26.033	5	1	1	1	42.695	10	0	4	1	55.695	40	3	1	2
		26.378	35	1	1	1	43.188	10	2	2	2	56.289	30	3	1	0
		28.263	20	1	1	2	43.472	5	0	2	3	56.781	70	1	3	3
		28.709	20	1	1	2	43.826	20	2	2	2	57.283	30	0	4	3
		32.484	20	0	2	2	45.377	35	2	0	3	57.794	10	1	5	2
		34.938	35	2	0	1	45.618	35	1	3	2	58.113	60	1	3	4
		35.121	25	1	3	0	45.935	20	2	2	1	58.681	10	2	4	1
		35.379	35	1	3	1	46.483	20	2	2	1	59.471	30	2	2	4
		35.611	10	1	1	2	46.814	35	1	3	2	59.810	40	1	1	4
		35.965	45	2	0	0	47.279	20	0	4	2	60.153	40	2	0	3
		37.685	25	0	0	3	47.674	5b	1	1	3	61.164	5	3	1	1
		38.319	40	2	0	2	47.914	25	1	3	3	61.569	5	2	4	3
		38.472	40	1	3	1	48.650	20	0	4	2	62.304	90b	3	3	1
		39.045	5	1	1	3	49.353	25	1	3	3					
		39.258	35	1	3	1	49.554	35	2	2	3					

A3 - Cristobalita



A4- Espinélio

21-1152	Quality: *	Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CAS Number:	1302-67-6	Magnesium Aluminum Oxide
Molecular Weight:	142.27	Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 25 (1971)
Volume[CD]:	528.12	
Dx:	3.579	
Dm:		
Sys:	Cubic	
Lattice:	Face-centered	
S.G.:	Fd3m (227)	
Cell Parameters:		
a	8.083	
b		
c		
SS/FOM:	F29=58(.0151, 33)	
l/ cor:	1.70	
Rad:	CuKα1	
Lambda:	1.5405	
Filter:		
d-sp:		
Mineral Name:		
Spinel, syn		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
19.029	35	1	1	1	77.323	8	5	3	3	116.91	6	8	4	0
31.271	40	2	2	0	78.403	2	6	2	2	120.50	2	9	1	1
36.852	100	3	1	1	82.642	6	4	4	4	121.69	<2	8	4	2
38.524	4	2	2	2	85.759	2	5	5	1	126.76	<2	6	6	4
44.832	65	4	0	0	90.974	6	6	4	2	130.73	8	9	3	1
55.658	10	4	2	2	94.096	12	7	3	1	138.06	18	8	4	4
59.370	45	5	1	1	99.344	8	8	0	0	142.98	<2	7	7	1
65.241	55	4	4	0	107.90	2	6	6	0	152.68	2	10	2	0
68.640	4	5	3	1	111.22	8	7	5	1	160.64	12	9	5	1
74.130	4	6	2	0	112.31	2	6	6	2					

A5 - Mulita

15-0776	Quality: I	Al6 Si2 O13																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
CAS Number:		Aluminum Silicate																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Molecular Weight: 426.05		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 3 (1964)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Volume[CD]: 167.35																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Dx: 3.171 Dm: 3.000																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Sys: Orthorhombic		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>16.432</td><td>50</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>53.883</td><td>14</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td><td>71.904</td><td>3</td><td>3</td><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>23.554</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>54.093</td><td>10</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>72.647</td><td>4</td><td>5</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>25.971</td><td>95</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>57.561</td><td>20</td><td>0</td><td>4</td><td>1</td><td>73.901</td><td>7</td><td>0</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>26.267</td><td>100</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>58.412</td><td>12</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td><td>74.191</td><td>13</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>30.960</td><td>20</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>58.994</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td><td>1</td><td>74.580</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>33.228</td><td>40</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>59.763</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>75.162</td><td>12</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>35.278</td><td>50</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>60.711</td><td>35</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>75.555</td><td>&lt;2</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>36.993</td><td>14</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>61.492</td><td>&lt;2</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td><td>76.836</td><td>6</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>37.554</td><td>&lt;2</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>62.674</td><td>&lt;2</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>77.182</td><td>2</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>38.992</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td><td>63.054</td><td>&lt;2</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>78.311</td><td>2</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>39.276</td><td>20</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>63.661</td><td>8</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>78.835</td><td>&lt;2</td><td>2</td><td>6</td><td>0</td></tr> <tr><td>40.874</td><td>60</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>64.571</td><td>18</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>80.480</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>42.590</td><td>25</td><td>2</td><td>3</td><td>0</td><td>65.494</td><td>4</td><td>2</td><td>5</td><td>0</td><td>81.046</td><td>3</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>42.908</td><td>8</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>66.514</td><td>8</td><td>5</td><td>2</td><td>0</td><td>84.493</td><td>&lt;2</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>46.059</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>67.130</td><td>&lt;2</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>87.002</td><td>1</td><td>2</td><td>6</td><td>1</td></tr> <tr><td>47.227</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>69.616</td><td>6<sub>u</sub></td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>88.569</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>48.184</td><td>8</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>69.806</td><td>u</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>89.090</td><td>5</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>48.845</td><td>&lt;2</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>70.442</td><td>12</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td><td>93.817</td><td>&lt;2</td><td>2</td><td>7</td><td>0</td></tr> <tr><td>49.468</td><td>10</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>70.844</td><td>5<sub>u</sub></td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>98.446</td><td>4</td><td>1</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>50.812</td><td>&lt;2</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td><td>70.991</td><td>u</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td><td>98.958</td><td>4</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>53.462</td><td>6</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>71.576</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>99.868</td><td>8</td><td>3</td><td>7</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>												2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	16.432	50	1	1	0	53.883	14	3	2	1	71.904	3	3	5	0	23.554	8	2	0	0	54.093	10	4	2	0	72.647	4	5	3	0	25.971	95	1	2	0	57.561	20	0	4	1	73.901	7	0	6	0	26.267	100	2	1	0	58.412	12	4	0	1	74.191	13	2	5	1	30.960	20	0	0	1	58.994	2	1	4	1	74.580	6	2	2	2	33.228	40	2	2	0	59.763	2	4	1	1	75.162	12	5	2	1	35.278	50	1	1	1	60.711	35	3	3	1	75.555	<2	6	0	0	36.993	14	1	3	0	61.492	<2	1	5	0	76.836	6	1	3	2	37.554	<2	3	1	0	62.674	<2	5	1	0	77.182	2	3	1	2	38.992	4	0	2	1	63.054	<2	2	4	1	78.311	2	4	4	1	39.276	20	2	0	1	63.661	8	4	2	1	78.835	<2	2	6	0	40.874	60	1	2	1	64.571	18	0	0	2	80.480	4	2	3	2	42.590	25	2	3	0	65.494	4	2	5	0	81.046	3	5	3	1	42.908	8	3	2	0	66.514	8	5	2	0	84.493	<2	4	0	2	46.059	2	2	2	1	67.130	<2	1	1	2	87.002	1	2	6	1	47.227	2	0	4	0	69.616	6 <sub>u</sub>	2	0	2	88.569	4	2	4	2	48.184	8	4	0	0	69.806	u	4	4	0	89.090	5	4	2	2	48.845	<2	1	4	0	70.442	12	1	5	1	93.817	<2	2	7	0	49.468	10	3	1	1	70.844	5 <sub>u</sub>	1	2	2	98.446	4	1	7	1	50.812	<2	3	3	0	70.991	u	2	1	2	98.958	4	2	5	2	53.462	6	2	4	0	71.576	4	5	1	1	99.868	8	3	7	0
2θ	Int-f													h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
16.432	50													1	1	0	53.883	14	3	2	1	71.904	3	3	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
23.554	8													2	0	0	54.093	10	4	2	0	72.647	4	5	3	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
25.971	95													1	2	0	57.561	20	0	4	1	73.901	7	0	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
26.267	100	2	1	0	58.412	12	4	0	1	74.191	13	2	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
30.960	20	0	0	1	58.994	2	1	4	1	74.580	6	2	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
33.228	40	2	2	0	59.763	2	4	1	1	75.162	12	5	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
35.278	50	1	1	1	60.711	35	3	3	1	75.555	<2	6	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
36.993	14	1	3	0	61.492	<2	1	5	0	76.836	6	1	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
37.554	<2	3	1	0	62.674	<2	5	1	0	77.182	2	3	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
38.992	4	0	2	1	63.054	<2	2	4	1	78.311	2	4	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
39.276	20	2	0	1	63.661	8	4	2	1	78.835	<2	2	6	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
40.874	60	1	2	1	64.571	18	0	0	2	80.480	4	2	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
42.590	25	2	3	0	65.494	4	2	5	0	81.046	3	5	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
42.908	8	3	2	0	66.514	8	5	2	0	84.493	<2	4	0	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
46.059	2	2	2	1	67.130	<2	1	1	2	87.002	1	2	6	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
47.227	2	0	4	0	69.616	6 <sub>u</sub>	2	0	2	88.569	4	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
48.184	8	4	0	0	69.806	u	4	4	0	89.090	5	4	2	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
48.845	<2	1	4	0	70.442	12	1	5	1	93.817	<2	2	7	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
49.468	10	3	1	1	70.844	5 <sub>u</sub>	1	2	2	98.446	4	1	7	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
50.812	<2	3	3	0	70.991	u	2	1	2	98.958	4	2	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
53.462	6	2	4	0	71.576	4	5	1	1	99.868	8	3	7	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cell Parameters: a 7.545 b 7.689 c 2.884																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
SS/FOM: F30=60(.0135, 37)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
I/cor:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Rad: CuKα1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Lambda: 1.54056																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Filter: Ni																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
d-sp:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Mineral Name:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Mullite, syn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							

A6 – Quartzo

46-1045	Quality: *	SiO2
CAS Number:		Silicon Oxide
Molecular Weight:	60.08	Ref. Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, [1993]
Volume(CD):	113.01	
Dx: 2.649	Dm: 2.660	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P321 (154)		
Cell Parameters:		
a 4.913	b c 5.405	
$\alpha$	$\beta$ $\gamma$	
SS/FOM: F30=539(.0018, 31)		
I/Cor: 3.41		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Ge		
d-sp. diffractometer		
Mineral Name:		
Quartz, syn		

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
20.860	16	1	0	0	77.673	1	2	2	0	114.05	<1	3	2	2
26.639	100	1	0	1	79.882	2	2	1	3	114.46	2	4	0	3
36.543	9	1	1	0	80.044	<1	2	2	1	114.63	2	4	1	1
39.464	8	1	0	2	81.171	2	1	1	4	115.88	<1	2	2	4
40.299	4	1	1	1	81.489	2	3	1	0	117.53	<1	0	0	6
42.449	6	2	0	0	83.838	1	3	1	1	118.30	<1	2	1	5
45.792	4	2	0	1	84.955	<1	2	0	4	120.11	1	3	1	4
50.138	13	1	1	2	87.437	<1	3	0	3	121.84	<1	1	0	6
50.621	<1	0	0	3	90.828	2	3	1	2	122.60	<1	4	1	2
54.873	4	2	0	2	92.785	<1	4	0	0	127.24	<1	3	0	5
55.323	2	1	0	3	94.648	1	1	0	5	131.19	<1	1	1	6
57.234	<1	2	1	0	95.115	<1	4	0	1	132.75	<1	5	0	1
59.958	9	2	1	1	96.235	1	2	1	4	134.28	<1	4	0	4
64.034	2	1	1	3	98.747	1	2	2	3	136.41	1	2	0	6
65.784	<1	3	0	0	102.22	<1	1	1	5	137.88	2	4	1	3
67.742	6	2	1	2	102.56	<1	3	1	3	140.31	<1	3	3	0
68.142	7	2	0	3	103.87	<1	3	0	4	143.24	3	5	0	2
68.316	5	3	0	1	104.19	<1	3	2	0	144.11	<1	3	3	1
73.466	2	1	0	4	106.58	<1	3	2	1					
75.658	3	3	0	2	112.11	<1	4	1	0					

A7- Rutilo

82-0514	Quality: C	TiO <sub>2</sub>														
CAS Number:		Titanium Oxide														
Molecular Weight: 79.90		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)														
Volume[CD]: 61.51		Ref: Lacks, D.J., Gordon, R.G., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 2889 (1993)														
Dx: 4.314 Dm:																
Sys: Tetragonal																
Lattice: Primitive																
S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)																
Cell Parameters:																
a 4.508 b c 3.027																
α β γ																
l/coor: 3.43																
Rad: CuKα1																
Lambda: 1.54060																
Filter:		2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
d-sp: calculated		27.967	999 *	1	1	0	61.186	68	0	0	2	76.061	2	3	2	0
ICSD #: 074532		35.699	458	1	0	1	65.413	55	3	1	0	79.047	8	2	1	2
Mineral Name:		39.966	65	2	0	0	66.213	5	2	2	1	83.605	26	3	2	1
Rutile		41.088	172	1	1	1	68.582	76	1	1	2	86.232	16	4	0	0
		44.925	56	2	1	0	69.821	137	3	0	1	89.151	41	2	2	2
		54.653	452	2	1	1	73.348	7	3	1	1	89.581	8	4	1	0
		57.801	123	2	2	0	75.618	16	2	0	2					