



ESTUDOS ARQUEOMÉTRICOS DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS POR MEIO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA E DE TÉCNICAS ANALÍTICAS COMPLEMENTARES

Amanda L. da Silva^{1,2}, Maria Ângela de. B. C. Menezes¹, Lilian Panachuk³

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG

²Museu de História Natural e Jardim Botânico da UFMG
Universidade Federal de Minas Gerais
Rua Gustavo da Silveira, 1035, Belo Horizonte, MG

³Departamento de Antropologia e Arqueologia
Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas
Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG
amandals@mhnjb.ufmg.br

Palavras-Chave: Análise por Ativação Neutrônica, Arqueometria, Cerâmicas Arqueológicas.

RESUMO

A Arqueometria é um campo de estudo multidisciplinar, que abrange as ciências exatas e as ciências naturais, e que utiliza de ferramentas dessas áreas para estudar bens arqueológicos e do patrimônio em geral, com o objetivo de conhecer melhor a história dos povos antigos e preservar o patrimônio cultural. A Análise por Ativação Neutrônica (AAN) é uma das técnicas analíticas que compõem o grande campo das ciências exatas e que é largamente utilizada em estudos arqueométricos, sobretudo na análise de cerâmicas arqueológicas. Assim como a AAN, outras técnicas analíticas nucleares são utilizadas para o estudo do patrimônio, seja como técnicas principais ou como técnicas complementares de estudos arqueométricos. O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão de literatura sobre o uso da AAN e de outras técnicas analíticas para estudo de bens arqueológicos, mostrando como as ciências nucleares podem contribuir para a preservação do patrimônio cultural. Os trabalhos apresentados neste artigo se referem a análises de cerâmicas arqueológicas por meio de quatro técnicas analíticas: AAN, para determinação da composição química elementar; Difratoimetria de Raios X (DRX), para determinação da composição mineralógica; Espectroscopia Mössbauer, para identificar e quantificar fases de Fe²⁺ e Fe³⁺; e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS), para análise morfológica de temperos (aditivos) constituintes da pasta cerâmica. Os resultados da AAN, após tratamento com estatística multivariada, indicam se as cerâmicas foram produzidas com argilas diferentes. Já os resultados de DRX e Mössbauer inferem as faixas de temperatura e a atmosfera de queima do processo de cozimento das cerâmicas. Os resultados de MEV indicam os possíveis tipos de temperos utilizados na pasta cerâmica. A partir da interpretação desses resultados, em conjunto com resultados de análises arqueológicas, é possível ter uma melhor compreensão sobre as técnicas e tecnologias de produção que os povos antigos utilizavam para produzir aquelas cerâmicas, e com isso, contribuir para o resgate da história e da pré-história daquelas sociedades.



1. INTRODUÇÃO

O patrimônio cultural pode ser entendido como o conjunto de bens materiais e imateriais que determina a identidade de um povo e ajuda a contar sua história [1, 2]. Obras de arte, documentos e artefatos arqueológicos são apenas alguns exemplos de bens materiais que compõem o patrimônio cultural.

Nas últimas décadas, houve uma crescente atuação de pesquisadores da área das exatas no estudo de bens arqueológicos [3, 4], dada a importância cultural e histórica do patrimônio arqueológico para as sociedades. Essa forma interdisciplinar de estudo de bens arqueológicos (e do patrimônio em geral), envolvendo a interação entre ciências exatas, naturais e humanas, resulta na arqueometria.

A Arqueometria abrange estudos nos campos da química, física, biologia, ciências da Terra e engenharia, que fornecem suporte para as hipóteses levantadas pelos arqueólogos, auxiliando-os nos estudos sobre os modos de vida de povos antigos, sobretudo pré-históricos [5]. Cerâmicas, material lítico, ossos e metais são os tipos de materiais arqueológicos mais adequados para o estudo arqueométrico, por serem materiais relativamente resistentes às diferentes condições ambientais sob as quais eles permanecem, ao longo de centenas ou milhares de anos nos sítios arqueológicos.

Estudos arqueométricos de cerâmicas arqueológicas, por exemplo, são capazes de revelar rotas migratórias de populações em um território, apresentar possíveis fluxos de comércio entre diferentes sociedades, além de desvendar os modos de fazer cerâmica de um povo. Tudo isso, a partir da determinação da concentração de certos elementos químicos nas cerâmicas, do tratamento desses resultados com estatística multivariada e do diálogo com pesquisadores da Arqueologia [6].

Para conhecer os modos de fazer cerâmica de uma população antiga, a qual ocupou uma localidade que posteriormente se tornou um sítio arqueológico, pode-se partir do estudo da origem da matéria-prima daquelas cerâmicas, da composição da pasta cerâmica e da tecnologia de produção utilizada no fabrico das peças cerâmicas [7]. Para chegar a essas informações, são realizadas análises físico-químicas e morfológicas por meio de técnicas analíticas instrumentais. Dentre essas técnicas, existem as técnicas analíticas nucleares, as quais necessitam de fontes específicas de radiação para a ocorrência do princípio físico envolvido na análise. Um exemplo desse tipo de técnica analítica é a Análise por Ativação Neutrônica (AAN).

A Análise por Ativação Neutrônica é considerada uma técnica quase ideal para estudos arqueométricos, pois necessita de pequena quantidade de amostra - condição necessária para análise de cerâmicas arqueológicas, uma vez que esses bens são protegidos por lei e devem ser preservados de maneira a garantir ao máximo sua integridade física. Além disso, a AAN possibilita realizar a determinação de elementos químicos na ordem de traços (concentração menor que 0,1%), os quais proporcionam as melhores informações para estudos arqueométricos [8, 9], visto que é estatisticamente improvável que cerâmicas produzidas com argilas diferentes tenham concentrações iguais dos mesmos elementos



traços [10]. Essa característica é denominada Assinatura Química, que é definida como o perfil químico de um grupo específico e é de grande relevância para o estudo arqueométrico, sobretudo de sítios arqueológicos com vários agrupamentos de cacos cerâmicos [11].

A AAN ainda possui as vantagens de ser uma técnica multielementar (em uma mesma amostra, diversos elementos são analisados simultaneamente) e não destrutiva, não exigindo que a amostra seja solubilizada, o que ocorre com outras técnicas analíticas para determinação de composição química elementar, como a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Assim como a AAN, outras técnicas analíticas nucleares são utilizadas para o estudo do patrimônio, seja como técnicas principais ou como técnicas complementares de estudos arqueométricos. Dentre essas técnicas, estão a Difratometria de Raios X (DRX), a Espectroscopia Mössbauer e a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS).

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas analíticas para caracterização de estruturas em materiais cristalinos, sendo bastante utilizada na identificação de minerais em materiais de origem geológica, tais como argila. A DRX é utilizada na determinação da composição mineralógica das cerâmicas arqueológicas, já que cerâmicas constituem uma mistura de minerais, os quais são provenientes das argilas e dos temperos (materiais antiplásticos adicionados à argila) e resultantes do processo de queima. Detalhes da tecnologia de produção, como faixas de temperatura de queima, podem ser inferidos a partir da composição mineralógica das cerâmicas [12].

Já a espectroscopia Mössbauer é comumente utilizada para identificar e quantificar as fases de ferro presentes e determinar a razão entre Fe (II) e Fe (III) em amostra de cerâmicas. Cerâmicas de argila contêm entre 1 e 10% de ferro em sua composição, o que é suficiente para a aquisição de espectros Mössbauer. Os resultados fornecem evidências sobre a atmosfera de queima do processo de cozimento das cerâmicas: se foram atmosferas oxidantes ou redutoras. Tais informações podem fornecer indícios sobre o sistema de queima das cerâmicas: se foi com a utilização de sistemas abertos, sem controle da circulação de ar, como fogueiras, ou se foi com a utilização de sistemas fechados, com controle de circulação de ar, como fornos [13].

Por sua vez, a MEV-EDS pode ser utilizada na arqueometria para investigação da presença de temperos em cerâmicas arqueológicas. Temperos constituídos de minerais que também se encontram na argila, como o quartzo da areia, comumente utilizada como tempero, e o quartzo que ocorre naturalmente na argila, podem ser identificados por MEV pela diferença de forma das partículas: partículas de quartzo naturais da argila são maiores e angulares, enquanto partículas de areia são arredondadas [14].



O objetivo deste trabalho é realizar uma revisão de literatura que apresente a atuação e as potencialidades da área nuclear na preservação do patrimônio, sobretudo o arqueológico, por meio da aplicação de técnicas analíticas nucleares em estudos arqueométricos.

2. TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Nesta seção, são apresentados alguns trabalhos já publicados, nos quais estudos arqueométricos de cerâmicas arqueológicas foram realizados utilizando quatro técnicas analíticas nucleares: AAN, DRX, Espectroscopia Mössbauer e MEV-EDS.

2.1. Trabalhos com o uso da Análise por Ativação Neutrônica

Carvalho e colaboradores analisaram um conjunto de 84 cerâmicas de um sítio arqueológico da Amazônia, para determinação de composição química elementar e análise de estatística multivariada por meio de Análise de Componentes Principais, Análise Discriminante e Análise de Agrupamentos. A partir dos resultados dessas análises, foram obtidos três grupos químicos diferentes de cerâmica, indicando a utilização de três tipos diferentes de argila para a produção daquelas cerâmicas. As cerâmicas foram também submetidas a análise de datação, por outra técnica analítica, e os resultados de datação foram semelhantes para as cerâmicas pertencentes ao mesmo grupo e diferentes entre os três grupos, sugerindo que as cerâmicas não haviam sido produzidas em um único período de tempo, mas em três períodos de tempos diferentes [15].

Em outro trabalho, Bray e Minc realizaram estudos de proveniência de cerâmicas Incas por meio de AAN, cujos resultados apresentaram diferentes grupos químicos para as cerâmicas, sugerindo que a produção cerâmica da região de estudo acontecia de maneira descentralizada, porém, as cerâmicas do centro eram produzidas com o mesmo tipo de argila, obedecendo a uma padronização da produção, enquanto que nos interiores as cerâmicas eram produzidas com argilas distintas, parecendo não haver uma preocupação com a seleção das matérias-primas [16].

2.2. Trabalhos com Difractometria de Raios X

Bayazit e colaboradores identificaram os minerais presentes em cerâmicas arqueológicas por meio da difração de raios X e puderam determinar duas faixas distintas de temperatura de queima no processo de cozimento das peças além de indicar que algumas das cerâmicas analisadas haviam sido produzidas a partir de argilas calcárias – condizentes com o contexto geológico da região de escavação das cerâmicas – devido à presença de calcita nos difratogramas e a resultados de outras técnicas complementares [17].

Teoh e colaboradores observaram o mesmo padrão de difração em cerâmicas arqueológicas e em ruínas de antigas habitações, sugerindo que a mesma fonte de argila havia sido utilizada para a produção das vasilhas cerâmicas e das casas. Vale ressaltar que ambos os trabalhos citados envolveram técnicas complementares que auxiliaram na elaboração das conclusões de suas investigações [18].



2.3. Trabalho com Espectroscopia Mössbauer

No estudo de uma cerâmica arqueológica, Manoharan e colaboradores obtiveram um espectro Mössbauer evidenciando a presença de Fe^{2+} , indicativo de uma atmosfera redutora de queima. Submeteram a mesma amostra a uma queima controlada em laboratório, porém em condições oxidantes, e realizou nova análise por espectroscopia Mössbauer da amostra requeimada. O novo espectro apresentou um padrão diferente do anterior, corroborando o resultado da atmosfera redutora de queima da cerâmica original, indicando que a peça fora produzida em um sistema de queima com controle de circulação de ar [19].

2.4. Trabalho com Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Felicíssimo e colaboradores realizaram o estudo de temperos presentes em cerâmicas arqueológicas do Pantanal. Pelas imagens geradas por MEV-EDS foi possível observar estruturas semelhantes a espículas de esponjas aquáticas, constituídas por silício. Uma vez que argilas são materiais constituídos de minerais, chegou-se à conclusão que as esponjas presentes na cerâmica se tratavam de temperos, ou seja, materiais adicionados voluntariamente à argila antes da modelagem da peça cerâmica [20].

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No Brasil, existem alguns grupos de pesquisa da área nuclear dedicados à arqueometria, como o Grupo de Estudos Arqueométricos, coordenado pelo professor Casimiro Munita, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e o Grupo de Física Nuclear Aplicada, coordenado pelo professor Carlos Appoloni, da Universidade Estadual de Londrina. Junto com esses grupos, já bem consolidados, outros grupos menores e pesquisadores de outras instituições são os responsáveis pela produção científica sobre o assunto no país. Porém, trabalhos sobre arqueometria, no Brasil, ainda são pouco vistos em eventos e publicações científicas da área nuclear. Talvez, por falta de conhecimento sobre as potencialidades das Ciências Nucleares para contribuição às Ciências do Patrimônio. Por isso, é importante apresentar os trabalhos já desenvolvidos como forma de divulgação da atuação da área nuclear em estudos do patrimônio.

Conforme apresentado neste artigo, a partir de trabalhos sobre arqueometria, que vem sendo desenvolvidos por diversos pesquisadores do Brasil e de outros países, é possível notar como as técnicas analíticas nucleares podem auxiliar nos estudos sobre bens arqueológicos, trazendo informações complementares (e muitas vezes definidoras) para estudos que tenham como objetivo a preservação do patrimônio cultural. Trabalhos como esses propiciam um melhor entendimento sobre a cultura de outros povos, ancestrais nossos ou não, e contribuem para o resgate da história e da pré-história da humanidade.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL. [Constituição (1988)]. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Brasília, DF. Disponível em: http://portal.iphan.gov.br/uploads/legislacao/constituicao_federal_art_216.pdf. Acesso em: 29 set. 2022.
- [2] C. Ávila, *Imagens de Minas - Patrimônio Cultural Imaterial*, Editora ADP, Belo Horizonte, (2012).
- [3] D. L. A. Faria, Espectroscopia Raman e a Ciência do Patrimônio: aspectos gerais e panorama atual na América do Sul, *Cadernos do LEPAARQ*, V. 15, pp. 344-365 (2018).
- [4] C. R. Appoloni; P. S. Parreira, Doze anos de atividades em arte e arqueometria no laboratório de física nuclear aplicada da Universidade Estadual de Londrina. *Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação*, V. 1, n. 6, pp. 301-304 (2007).
- [5] A. M. Pollard; C. Heron, *Archaeological Chemistry*, 2 ed., RSC Publishing (2008).
- [6] C. S. Munita; N. Batalla; A. F. Costa; J. F. Barros; A. L. Nogueira; P. R. Carvalho; P. R. Carvalho, Explorando problemas arqueológicos com técnicas físico-químicas: a trajetória do Grupo de Estudos Arqueométricos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humana*, V. 15, n. 3, pp 1-19 (2020).
- [7] P. M. RICE, *Pottery Analysis: A Sourcebook*, 2 ed., The University of Chicago Press (2005).
- [8] IAEA. Nuclear techniques for Cultural Heritage Research. *IAEA Radiation Technology Series*, n. 2 (2011).
- [9] M. Â. B. C. Menezes; R. Pereira; C. Jaćimović, Spatial distribution of neutron flux in geological larger sample analysis at CDTN/CNEN, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 306, pp. 611-616 (2015).
- [10] A. S. Gilbert; G. Harbottle, The New Netherland/New York Ceramic Chemistry Archive: Compositional Analysis of Bricks by ICP. *Materials Research Society*, V. 185, pp. 9-22 (1991).
- [11] D. Fillières; E. G. Harbottle; E.V. Sayre, Neutron Activation Study of Figurines, Pottery, and Workshop Materials from the Athenian Agora, Greece, *Journal of Field Archaeology*, V. 10, pp. 55-69 (1983).
- [12] R. Hazenfratz, Nêutrons, radiação e arqueologia: estudo de caso multianalítico de cerâmicas da tradição borda incisa na Amazônia Central., Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, Brasil, 2014.
- [13] U. Wagner; R. Gebhard; W. Hausler; T. Hutzelmann; J. Riederer; I. Shimada; J. Sosa; F. E. Wagner, Reducing firing of an early pottery making kiln at Batan Grande, Peru: A Mössbauer study, *Hyperfine Interactions*, V. 122, pp. 163-170 (1999).



- [14] L. Maritan, Ceramic Materials. In: C. Nicosia; G. Stoops (Org.). *Archaeological Soil and Sediment Micromorphology*, John Wiley and Sons Ltd, pp. 205-212 (2017).
- [15] P. R. Carvalho; C. S. Munita; E. G. Neves; C. A. A. Zimpel, Preliminary assessment of the provenance of ancient pottery through instrumental neutron activation analysis at the Monte Castelo site, Rondônia, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 324, pp.1053–1058 (2020).
- [16] T. L. Bray; L. Minc, Imperial Inca-style pottery from Ecuador: Insights into provenance and production using INAA and ceramic petrography. *Journal of Archaeological Science: Reports*, V. 34, part A, pp. 1-11 (2020).
- [17] M. Bayazit; I. Isik; S. Cereci; A. Issi; E. Genc, FT-IR Spectroscopic analysis of potsherds excavated from the first settlement layer of Kuriki Mound, Turkey. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, V. 22, pp. 103-111 (2013).
- [18] M. L. Teoh; S. B. McClure; E. Podrug, Macroscopic, petrographic and XRD analysis of Middle Neolithic *figulina* pottery from central Dalmatia. *Journal of Archaeological Science*, V. 50, pp. 350-358 (2014).
- [19] C. Manoharan; R. Venkatachalapathy; S. Dhanapandian; K. Deenadayalan, FTIR and Mössbauer spectroscopy applied to study of archaeological artefacts from Maligaimedu, Tamil Nadu, India. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, V. 45, pp. 860-865 (2007).
- [20] M. P. Felicissimo; J. L. Peixoto; C. Bittencourt; R. Tomasi; L. Houssiau; J. Pireaux; U. P. Rodrigues-Filho, SEM, EPR and ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil. *Journal of Archaeological Science*, V. 37, pp. 2179-2187 (2010).