

### **ANEXO 3 - Análises Mineralógicas e Químicas de Cerâmica Arqueológicas**

Uma gama variada de análises mineralógicas, químicas e físicas pode ser empreendida no estudo de cerâmicas arqueológicas, no entanto, é necessário um planejamento prévio da aplicação desses métodos em termos de objetivos, tempo previsto, local, custo da análise, exatidão e aplicabilidade dos resultados. Desse modo, pretendeu-se realizar um ensaio com análises arqueométricas em amostras previamente selecionadas a partir de problemas específicos suscitados durante a pesquisa.

O objetivo foi testar, mesmo que em caráter preliminar, as análises macroscópicas<sup>1</sup> efetuadas para o Sítio do Capão. A escolha desse sítio, dentre os quatro sítios aqui abordados em profundidade – as casas do Tatuapé, Morrinhos e Capão e ainda, a Olaria de Itu, deveu-se à variabilidade de cores e texturas das pastas<sup>2</sup>, que apontavam para a presença de matérias primas diferenciadas.

As análises mineralógicas foram efetuadas pelo Prof. Ademo Holf do Laboratório de Metalografia da Universidade Braz Cubas, com o qual travei contato por intermédio da Profa. Dra. Margarida D. Andreatta, orientadora da presente tese e Coordenadora do Núcleo de Arqueologia da Universidade Brás Cubas. A interpretação das imagens foi efetuada com o auxílio da doutoranda Vivian Cristiane Fernandes.

A análise química das pastas foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, no Laboratório de Caracterização Química e Isotópica, coordenado pelo Prof. Dr. Jorge Eduardo Sarkis. O processo de preparação e interpretação das análises foi integralmente acompanhado pela pesquisadora Irene Akemy Tomiyoshi Bona, contando também com o auxílio de outros pesquisadores do IPEN, a saber: Mauricio M. Kakazu, Marcos Antônio Hortelani e Alder S. Pereira.

---

<sup>1</sup> As análises macroscópicas são as realizadas a partir da observação das superfícies e planos de fratura dos fragmentos cerâmicos com o auxílio de uma lupa que proporcionava um aumento de 20X.

<sup>2</sup> Consideramos como pasta a mistura da argila com elementos não-plásticos adicionados (temperos) ou existentes nas jazidas da matéria-prima.

As amostras selecionadas estão apresentadas na **Tabela 1**, adiante. Conforme indicado, todos os fragmentos foram coletados na área da Lixeira, em camadas arqueológicas bastante controladas, garantindo assim, que todas as amostras correspondessem a um mesmo recorte cronológico.

Depois da seleção das referidas amostras, as mesmas foram duplicadas, ou seja, os fragmentos foram divididos pela metade, sendo uma parte enviada para análise mineralógica e a outra metade enviada para a análise química. Esse procedimento possibilitou a comparação dos resultados obtidos por meio de análises diferenciadas de um mesmo material, como explicitado nas considerações finais.

### **Procedimentos das Análises Mineralógicas**

As análises mineralógicas foram efetuadas a partir de imagens geradas no Aparelho Jenatech (marca Carl Zeiss), sendo, portanto, um método de análise não destrutivo.

O tempo de exposição das amostras para obtenção das imagens foi de aproximadamente 7 segundos, sendo utilizados filmes tipo ASA400. Desse modo, foi possível obter informações microscópicas referentes à morfologia e orientação das partículas, assim como de suas composições.

Slide 1

Slide 2

Slide 3

### **Procedimentos das Análises Químicas<sup>3</sup>**

O objetivo desta análise foi determinar a composição química da pasta.

As amostras foram limpas, trituradas, homogeneizadas e digeridas com ácidos. A solução resultante foi analisada pelas técnicas de espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado (ICP-OES) e espectrometria de absorção atômica (AAS), dependendo da concentração do elemento analisado.

Retirou-se a camada superficial para eliminar alterações elementares após o enterramento e a pintura do fragmento cerâmico. As etapas de limpeza foram:

1. Retirada de pintura e contaminação da superfície com furadeira elétrica e disco de carbetto de tungstênio.
2. Limpeza pelo método ultra-sônico em água desmineralizada por 30min.
3. Enxágüe pelo método ultra-sônico em álcool p.a. (para análise) por 30 min.
4. Novo enxágüe pelo método ultra-sônico em acetona p.a. por 30 min.
5. Secagem em estufa a 105<sup>o</sup>.C por 18 h.
6. Resfriamento à temperatura ambiente em dessecador.

Após o resfriamento, as amostras foram trituradas e homogeneizadas em almofariz de ágata por 20min. As amostras em pó permaneceram no dessecador até a digestão ácida.

A digestão ácida foi efetuada em duas etapas: a primeira com forno de micro ondas para abertura da amostra. Posteriormente, na segunda etapa, as soluções foram evaporadas em béquer de teflon aberto, para eliminação do ácido fluorídrico.

---

<sup>3</sup> Os procedimentos efetuados nas análises químicas foram descritos pela pesquisadora do IPEN, Irene Akemy Tomiyoshi Bona.

Vale destacar que a digestão ácida com aquecimento em forno de micro onda é um sistema fechado. O método usado é um método padrão para digestão de argila no forno de micro onda, modelo MARS 5 produzido pela CEM.

O procedimento utilizado nesta etapa do processo foi:

- a. Pesagem de 0,200g da amostra em pó.
- b. Colocação do pó em béquer de Teflon.
- c. Digestão ácida com 5mL de ácido fluorídrico concentrado, 4mL de ácido nítrico concentrado e 1mL de ácido clorídrico concentrado.
- d. Aquecimento a 180<sup>o</sup>C e pressão de 180 psi por 30 min.
- e. Abertura em capela com ventilação forçada após o equilíbrio com a temperatura ambiente.

Para eliminar a presença de ácido fluorídrico, as amostras foram evaporadas em sistema aberto com aquecimento em placa de aquecimento. As etapas deste procedimento são descritas a seguir:

1. Transferência da solução ácida digerida no forno de micro ondas para béquer de Teflon
2. Adição de 10mL de ácido fluorídrico concentrado e 4mL de ácido perclórico concentrado
3. Aquecimento a 180<sup>o</sup>C até próximo a secura.
4. Resfriamento da solução até a temperatura ambiente.
5. Adição 4mL de ácido perclórico concentrado.
6. Novo aquecimento da amostra a 180<sup>o</sup>C até próximo a secura.
7. Novo resfriamento até a temperatura ambiente
8. Adição de 10mL de ácido nítrico 20% purificado pela técnica de sub-ebulição.
9. Aquecimento lento até 80<sup>o</sup>C.
10. Posteriormente foram resfriadas e os volumes completos com ácido nítrico purificado 2%, até que massa final fosse 30g.

As soluções foram diluídas de acordo com as técnicas utilizadas para a análise dos elementos. As concentrações dos elementos químicos analisados são apresentadas na **Tabela 2**, a seguir.

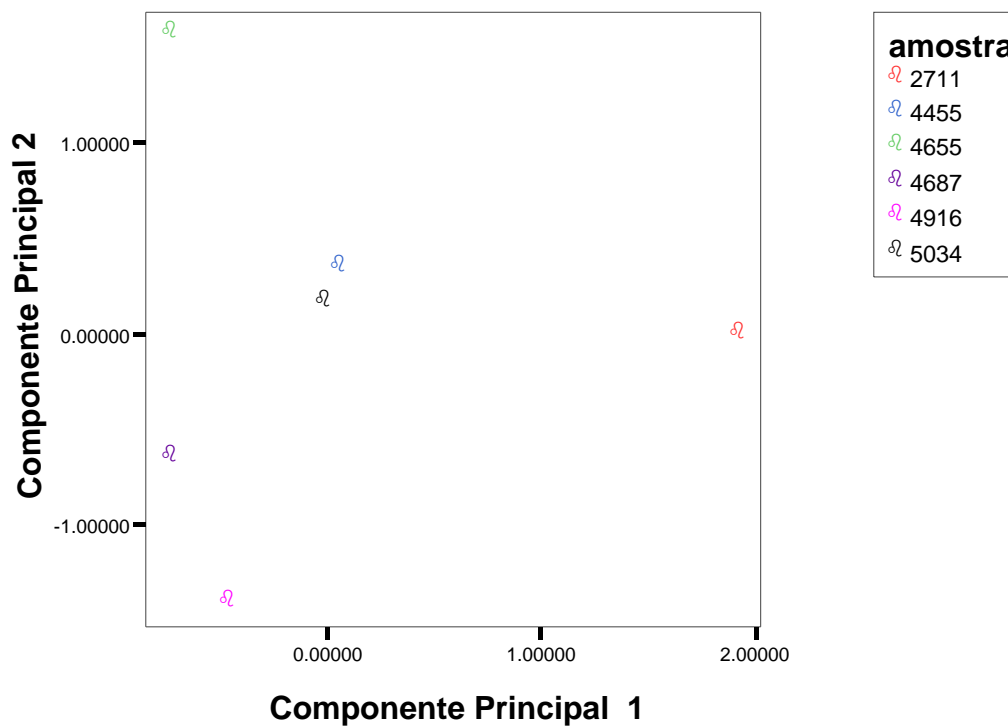
Tabela 2. Valores de concentração em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  dos elementos químicos analisados e as respectivas técnicas utilizadas.

técnica	Amostra elemento	4455_1 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	4655_1 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	4687_2 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	4916_2 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	5034_2 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )
ICP-OES	Al	82020	72853	78005	80710	99821
ICP-MS	Ba	304	378	372	487	417
ICP-OES	Ca	3093	621.4	1085	1699	2293
ICP-MS	Ce	102	124	70	54	86
ICP-MS	Co	5	5	3	3	6
ICP-OES	Cr	87,14	62,92	57,48	53,99	75,95
ICP-OES	Cu	36,19	21,84	13,54	23,53	27,07
AAS	Fe	12425	28044	10784	9942	21931
ICP-MS	Gd	5.51	8.21	4.28	2.69	5.58
AAS	K	8757	12428	9937	20940	13024
ICP-MS	La	45	64	39	28	46
ICP-OES	Mg	1773	806,6	1899	1300	4952
ICP-MS	Mn	107	96	102	70	202
AAS	Na	1200	903	750	4425	896
ICP-MS	Nb	106	75	85	106	11
ICP-MS	Nd	40	56	30	21	37
ICP-MS	Ni	31.9	11.8	18.3	13.4	31.9
ICP-MS	P	290	451	474	2118	372
ICP-MS	Pb	46	34	32	52	40
ICP-MS	Pr	9	14	7	5	9
ICP-MS	Rb	45	78	53	103	88
ICP-MS	Sc	9.4	7.2	7.3	0.1	3.8
ICP-MS	Sm	5.7	9.2	4.1	2.4	5.4
ICP-MS	Sr	41.1	28.7	35.5	61.1	43.2
ICP-MS	Th	14.0	19.4	16.0	15.7	17.2
ICP-OES	Ti	8200	6918	7098	6175	7926
ICP-MS	U	1.2	1.7	0.8	8.0	1.4
ICP-MS	V	94.9	103.8	54.4	57.6	87.3
ICP-MS	Y	5.4	5.7	4.2	2.3	6.8
ICP-MS	Yb	0.1	0.3	0.0	-0.4	0.5
ICP-MS	Zn	57.3	44.7	34.5	37.1	64.2



Slide 4

Após a transformação de variáveis para logaritmo da concentração, verificou-se, a partir da análise de componentes principais – do software "Statistical Package for the Social Sciences", SPSS versão 11.0. (SPSS) –, que as pastas das amostras analisadas são diferentes. As pastas semelhantes são das amostras 4455 e 5034.



A amostra 2711 é o padrão de solo, Montana Soil, produzido pela National Institute of Standards and Technology – NIST.

## Considerações Finais

As análises mineralógicas e químicas corroboraram as hipóteses geradas pelas análises macroscópicas.

Assim, a análise mineralógica confirmou o predomínio de partículas de mica nas superfícies externas, ou seja, a mica está associada a uma escolha estética, essas partículas são bem distribuídas dotando o vasilhame de um aspecto brilhante.

Outro resultado interessante foi que a peça 4455, com superfície interna brunida, apresentou grafite, mostrando a utilização desse elemento para acabamento do vasilhame, mesma ação verificada na análise da cerâmica de produção local/regional do Sítio Taboão (TOMIYAMA, 2002).

Do mesmo modo, foi confirmada, na análise mineralógica, a presença de partículas de uma argila diferenciada com contorno delimitado, correspondendo à adição de caco-moído durante o preparo da pasta.

Os grãos de quartzo apresentaram-se arredondados, indicando que os mesmos não foram triturados e adicionados como tempero, mas que, possivelmente, faziam parte das fontes de matérias-primas utilizadas. Ademais, os locais onde foram coletadas essas argilas estariam longe de uma fonte primária, o que acarretou a perda, por atrito, de suas arestas originais.

As assinaturas químicas dessas pastas comprovaram que, das cinco amostras, apenas duas apresentam semelhanças, tornando plausível a hipótese de que, a cerâmica utilizada no sítio do Capão teria origem em locais diferentes, não se tratando de uma “indústria”, ou seja, de artefatos produzidos *in loco*. Os resultados das análises corroboram a idéia de que esta casa deve ter sido suprida de artefatos cerâmicos advindos de diferentes unidades de produção oleira que deveriam funcionar nos arredores de São Paulo de Piratininga, sugerindo rotas de comércio e

troca significativamente mais intensas do que propõe a literatura analítica. Curiosamente, essa atividade raramente aparece nas fontes textuais, sendo-lhe dada pouca significação, possivelmente por estar associada a camadas da sociedade também pouquíssimo contempladas na documentação.

A hipótese de uma produção oleira no próprio sítio do Capão, apesar de não descartada, não foi atestada em toda a extensa área submetida a investigação, não tendo sido encontrados implementos e/ou resíduos de produção cerâmica (parâmetros colocados por Arnold (1985), como indicativos de produção local).

Para concluir, as análises empreendidas mostraram-se extremamente satisfatórias. Enquanto a análise mineralógica possibilitou o acesso a detalhes relativos ao processo produtivo, a análise química mostrou dados refinados sobre a composição das argilas. Vale destacar que, embora tenha sido corroborada a idéia, para o Sítio do Capão, de que argilas com texturas e colorações diferentes têm composições diferenciadas, esses atributos visuais também podem ter sido influenciados pelo processo de queima do vasilhame, fato que torna imprescindível a realização de testes arqueométricos.