



## **Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica aplicada ao estudo da temperatura de queima da cerâmica arqueológica do sítio arqueológico Justino, localizado no baixo São Francisco/Sergipe**

**José Osman dos Santos<sup>1</sup>, Mauro José dos Santos<sup>1</sup>, Joilma Suellen dos Santos Barros<sup>1</sup>, José Espínola da Silva Júnior<sup>1</sup>, Casimiro Sepúlveda Munita<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Coordenação de Física – IFS. e-mail: osmansantos@ig.com.br

<sup>2</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

**Resumo:** O estudo minucioso das características físicas e químicas dos artefatos cerâmicos, associado com as pesquisas históricas e arqueológicas tem permitido a reconstituição dos costumes culturais e modos de vida das comunidades antigas. A aplicação de técnicas analíticas e de caracterização de materiais para estudos das microestruturas dos achados revela os processos de manufatura usadas pelos povos antigos, evidenciando seu nível de desenvolvimento tecnológico. Nesse sentido, o presente estudo objetivou estudar a temperatura de queima de cerâmicas coletadas no sítio arqueológico Justino, localizado na região do Baixo São Francisco, Sergipe, Brasil, por meio da utilização da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A determinação da temperatura de queima de peças cerâmicas encontradas em sítios arqueológicos é de interesse na elucidação do modo pelo qual povos antigos fabricavam seus utensílios. A tecnologia de queima foi estabelecida para amostras cerâmicas do sítio Justino, com base nas alterações observadas na estrutura do espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), após diversos aquecimentos das amostras a partir da temperatura ambiente até temperaturas superiores a 500°C. Dessa forma, o trabalho contribui para a reconstituição das tecnologias de produção cerâmica na pré-história das comunidades que habitaram a região do Baixo Rio São Francisco e para remontagem do quadro geral das populações ceramistas do Nordeste brasileiro.

**Palavras-chave:** Arqueometria, RPE, Temperatura de queima de cerâmica, Xingó

### **1. INTRODUÇÃO**

Na atualidade, a Arqueologia tem utilizado uma série de métodos e técnicas para reconstruir o passado, tais como, aplicações de técnicas eletromagnéticas na prospecção dos sítios, análise ambiental por meio dos registros glaciais, paleobotânica e paleogeologia, métodos de datação relativos e absolutos, modelos de desenvolvimento oriundos de abordagens sociológicas e etnográficas, análise material dos artefatos para caracterização das tecnologias utilizadas, etc (Gebhard, 2003). De fato, análise material dos artefatos tem sido fundamental para construir a representação de uma cultura antiga e conhecer as tecnologias de manufatura e usos dos artefatos, constituindo uma área de conhecimento denominada de Arqueometria (Vandiver, 2001).

De forma geral, os principais aspectos estudados em Arqueometria são as composições químicas, as técnicas de manufatura e as cronologias dos vestígios resgatados nas escavações. Este último aspecto permite localizar, temporalmente, o objeto em uma cultura, enquanto que o primeiro permite determinar a proveniência da matéria-prima, intercâmbios comerciais e sistemas econômicos. As técnicas antigas de manufatura de uma cultura podem ser a base para a discussão do nível de desenvolvimento de uma comunidade. Na maioria dos casos, uma técnica de manufatura altamente desenvolvida surge, apenas, em sistemas sociais complexos, uma vez que experimentos e comunicações entre diferentes artesões resultam em progressos tecnológicos (Schortman & Urban, 2004).

Tendo em vista que os materiais cerâmicos materializam o acúmulo das experiências e conhecimentos humanos em relação aos recursos naturais disponíveis, além de serem os vestígios mais comumente encontrados em escavações arqueológicas, estes vestígios são, conseqüentemente, os mais estudados pelos arqueólogos. Por sua abundância e durabilidade, a cerâmica possui diversas



características macroscópicas de interesse arqueológico. As características macroscópicas tais como decoração da superfície e forma são utilizadas, frequentemente, como indicadores culturais e cronológicos. As propriedades microscópicas tais como textura, composição química e mineralogia podem ser usadas para estudo da tecnologia de fabricação e proveniência dos materiais envolvidos no processo (Velde & Druc, 1999).

Uma vez que o estudo de cerâmicas arqueológicas é essencial no processo de reconstrução da pré-história humana, especialmente para o estabelecimento das relações culturais entre as comunidades, diversas pesquisas referentes aos grupos ceramistas têm sido realizadas no Nordeste do Brasil (Martin, 2005; Martin, 1998; Luna, 2005; Vergne & Fagundes, 2004; Vergne et al., 2002; Guidon et al., 2002; Lage & Moraes, 2005). Estes estudos têm como objetivo a remontagem de um quadro que possibilite a compreensão da dinâmica de ocupação da região no passado, bem como entender os modos de vida das comunidades, as relações entre os grupos pré-históricos que habitaram a região e seu desenvolvimento tecnológico.

Neste contexto, diversos estudos foram e estão sendo realizados na região Nordeste, principalmente, em virtude da construção de obras de engenharia, o que obriga às instituições a realizarem trabalhos de salvamento arqueológico. Um dos principais projetos de salvamento arqueológico, recentemente realizado no Nordeste, foi o Projeto Arqueológico de Xingó – PAX, o qual foi motivado pela construção da última barragem no rio São Francisco, para formação do lago da hidrelétrica de Xingó, localizada entre os estados de Sergipe e Alagoas (Vergne, 1998).

O conjunto cerâmico de Xingó tem grande expressão, pois corresponde a um dos maiores acervos de cerâmicas arqueológicas associadas a sítios de enterramento do Nordeste. As datações realizadas, juntamente com as análises técnicas das cerâmicas, sugerem que os grupos que habitaram a região de Xingó são anteriores à expansão dos grupos ceramistas Tupiguarani e Aratu naquela região. Esta inferência indica que, provavelmente, diversos grupos ceramistas que habitaram a região de Xingó são oriundos de uma cultura arqueológica ainda não determinada (Luna, 2001). Na perspectiva de contribuir para definição da cultura arqueológica de Xingó e conhecer as tecnologias utilizadas pelos grupos ceramistas da região, Santos (2007) apontou diversas técnicas que podem ser utilizadas com o propósito de determinar as idades, composições, temperaturas de queima e outras propriedades dos produtos cerâmicos manufaturados em Xingó no passado.

Para estudo do processo de queima da cerâmica, durante sua manufatura, as transformações sofridas pelos argilominerais podem ser estudadas, pois é conhecido que durante o processo de queima da cerâmica os mesmos apresentam transformações múltiplas em suas estruturas cristalinas. A caulinita, por exemplo, perde a água adsorvida na superfície dos cristais a temperatura abaixo de 100 °C (desidratação da caulinita), e continuando o aquecimento até 518 °C ocorre o processo de desidroxilação da matriz (perda de água interbasal), o que transforma a caulinita em metacaulinita (Frost & Vassallo, 1996). Acima de 800 °C praticamente toda a água é perdida, resultando na nucleação do argilomineral denominado de mulita (Rice, 1987). Através do levantamento da composição mineralógica por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é possível estimar a faixa de temperatura que foi processada a queima da cerâmica, tendo em vista a presença ou não de um dado argilomineral ou alteração no estado de oxidação de alguns elementos que compõem a massa cerâmica.

Na espectroscopia de Ressonância paramagnética eletrônica (EPR), as ondas eletromagnéticas incidem sobre uma amostra e a absorção dessas ondas é observada, somente se um campo magnético estiver presente. Em linhas gerais, o campo é necessário para orientar os centros paramagnéticos, que na maior parte dos exemplos relacionados ao estudo de cerâmicas arqueológicas, são constituídos por íons e moléculas que possuem spins desemparelhados. Assim, à medida que o campo é aplicado os centros paramagnéticos entram em ressonância com uma radiação monocromática com frequência da faixa das microondas. As energias relativas dos estados energéticos que ocorrem as ressonâncias são proporcionais ao campo magnético B aplicado, segundo a equação:

$$E = gm_B B \quad \text{Eq. 01}$$



onde  $m_B$  é o magnéton de Bohr. A separação entre as energias dos estados de spin do elétron é conhecida como separação Zeeman, e a constante de proporcionalidade é chamada de fator de separação espectroscópica  $g$ , ou simplesmente fator  $g$ . Este fator tem valor 2,0023 para elétron livre, mas pode variar, dependendo da molécula na qual o elétron se encontra (Ikeya, 1993).

Neste trabalho, a RPE foi utilizada para inferência a respeito da temperatura de queima da cerâmica do sítio arqueológico Justino, escavado durante a obra de construção da Central Hidrelétrica de Xingó, Sergipe. A determinação da temperatura de queima de peças cerâmicas encontradas em sítios arqueológicos é de interesse na elucidação do modo pelo qual povos antigos fabricavam seus utensílios. Em materiais cerâmicos os sinais devido à absorção de microondas estão relacionados essencialmente à espécie paramagnética  $Fe^{3+}$  alto spin,  $S = 5/2$ . Essas espécies são sensíveis ao processo de aquecimento, havendo portanto uma variação no espectro de RPE decorrente da queima do material. A temperatura de queima das cerâmicas pode então ser obtida, efetuando-se sucessivos aquecimentos do material a diferentes temperaturas monitorados por RPE até que o valor de  $g$  sofra uma variação (Bensimon, 1998).

Assim, sob uma perspectiva arqueométrica, neste trabalho os estudos dos vestígios cerâmicos provenientes do Sítio Arqueológico Justino, por meio da RPE, visa contribuir para conhecer o grau de desenvolvimento tecnológico das comunidades antigas que habitaram esta região e para resgate da cultura dos povos que habitaram a região de Xingó por meio de uma abordagem arqueométrica integral à cerâmica.

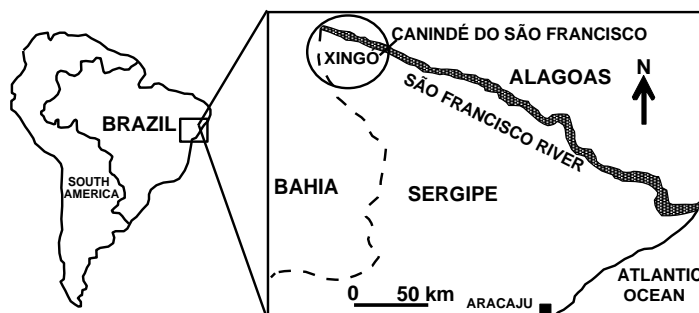
## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Amostras estudadas

As amostras do sítio arqueológico Justino foram coletadas durante o projeto de salvamento arqueológico de Xingó. A área de Xingó compreende parte do pediplano sertanejo, caracterizado pela presença de uma superfície pediplanizada e relevos em colinas e interflúvios tabulares. O trabalho de salvamento de Xingó foi desenvolvido ao longo do rio São Francisco, nos terraços fluviais, os quais foram inundados com a formação do lago da UHE – Xingó (**Figura 2**). Especificamente, a prospecção foi realizada no eixo do rio São Francisco a, aproximadamente, 8 km a jusante da cachoeira dos Veados, área situada entre  $37^{\circ}46'/38^{\circ}14'$  de longitude oeste e  $9^{\circ}30'/9^{\circ}40'$  de latitude sul, totalizando uma área de  $81,40 \text{ km}^2$  (Vergne, 1998).

No total foram resgatados mais de 50.000 achados arqueológicos, incluindo artefatos líticos, cerâmicos, ósseos, malacológicos, estruturas de fogueiras e esqueletos humanos (Vergne, 1998). De acordo com as pesquisas arqueológicas realizadas na área, os esqueletos humanos estão associados a complexos rituais funerários, os quais se referem a 9.000 anos de ocupação da região de Xingó (Vergne, 2004; Luna 2006).

Tendo em vista que a maioria dos dados referentes às ocupações ceramistas da região referem-se, basicamente, às tradições Tupiguarani ou Aratu, as pesquisas arqueológicas de Xingó têm fornecido novas perspectivas em relação ao estudo da penetração, da ocupação e da adaptação dos grupos ceramistas nas margens do São Francisco, uma vez que as cronologias dos sítios ceramistas de Xingó são mais antigas (Luna, 2001, 2006).



**Figura 1** - A área estudada corresponde à parte circulada no mapa (noroeste do estado de Sergipe).



**Figura 2** - Vista aérea da Unidade Hidrelétrica de Xingó (Fonte –Ministério dos transportes).

## 2.2. Preparação de amostras para RPE

Fragmentos cerâmicos foram pulverizados em almofariz de ágata e peneirados até uma fiixa de diâmetro entre 106 – 250  $\mu\text{m}$  para realização das medidas de RPE. Para realização das medidas foram separados lotes de cerca de 55 mg.

Para determinação da temperatura de queima das cerâmicas estudadas, o pó cerâmico foi reaquecido, de 100°C a 600°C, aumentando-se 100°C a cada aquecimento. A temperatura de queima foi determinada seguindo o princípio de que o valor de g, no espectro de RPE, sofre uma mudança assim que a simetria do sítio de Fe(III) se altera ao atingir a temperatura em que o material foi queimado no passado.

## 2.3. Espectroscopia para RPE

As leituras RPE foram realizadas num espectrômetro comercial VARIAN E-4, operando em Banda-X (9,5 GHz). Os parâmetros de operação do espectrômetro para registro dos espectros e, conseqüentemente, inferir a respeito da temperatura de queima da cerâmica foram: 325 mT de campo magnético central, 20 mT de campo de varredura, 5 min de tempo de varredura, 50 mW de potência de microondas, frequência e amplitude de modulação de 100 kHz e 0,25 mT, respectivamente. O espectro foi obtido desde de 0 até 5000 mT. As medidas foram realizadas em colaboração com o grupo de Biomagnetismo da Faculdade de Filosofia das Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, sob a coordenação do Dr. Oswaldo Baffa Filho.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

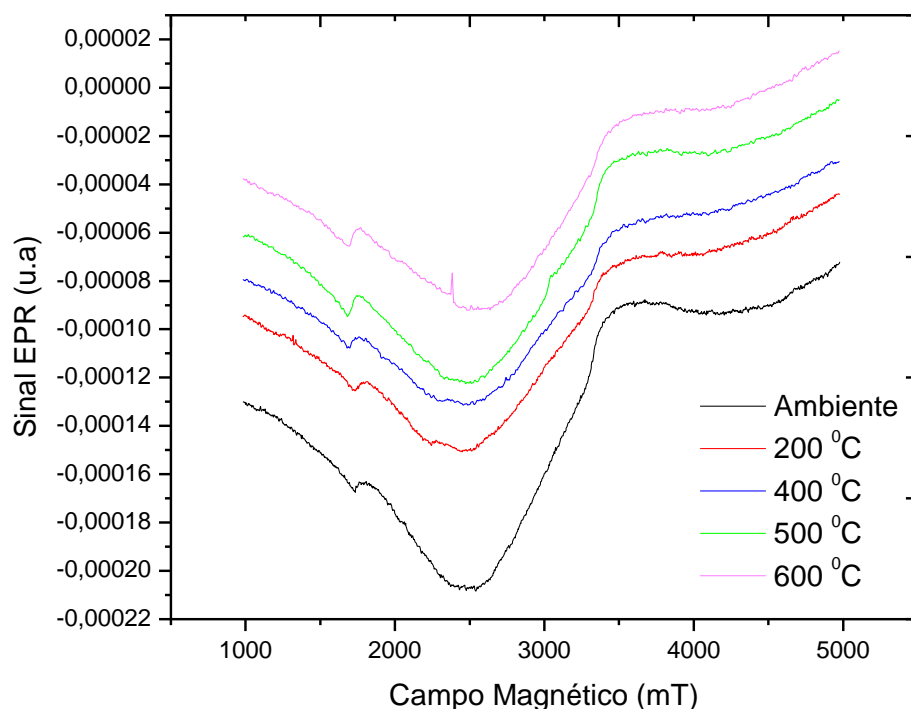
Com o objetivo de estudar alguns aspectos da tecnologia de queima das cerâmicas produzidas pelas comunidades que ocuparam a região de Xingó, neste trabalho alguns fragmentos cerâmicos foram analisados em relação ao seu espectro de absorção RPE.

Em estudos anteriores, Santos (2009) identificou com base em estudos de difração de raio-x e análise térmica diferencial que a temperatura de queima da cerâmica pode ser determinada pela presença ou não de determinados minerais, tendo em vista as diversas transições das fases cristalográficas assumidas por estes minerais em função da temperatura. Nesse estudo, verificou-se que em virtude das presenças dos picos da caulinita em alguns difratogramas obtidos, foi possível inferir que os artefatos cerâmicos do sítio Justino foram queimados em temperatura inferior a 550 °C.

As temperaturas de queima das cerâmicas arqueológicas dependem do período histórico e da tecnologia utilizada em sua manufatura. Neste trabalho, para verificação das temperaturas de queimas das cerâmicas de Xingó utilizou-se uma adaptação do procedimento descrito por (Bensimon, 1998). Antes da obtenção dos espectros RPE as amostras foram recozidas a diferentes temperaturas: 100°C, 200°C, 400°C, 500°C e 600°C por 1h em forno.

Na Figura 3 são apresentados os espectros RPE do experimento desenvolvido para determinação da temperatura de queima da cerâmica Xingoana. Uma vez que a espécie paramagnética  $Fe^{3+}$  alto spin,  $S = 5/2$ , presente nas cerâmicas, é sensível ao processo de aquecimento, havendo, portanto, uma variação no espectro de RPE decorrente da queima do material, monitorou-se o pico correspondente a esta espécie, até que o valor de  $g \approx 2$  alterasse, após os sucessivos aquecimentos, no sentido de identificar a temperatura de queima da cerâmica analisada. O espectro na Figura 3, é dominado por um largo sinal em  $g=2$  característico de  $Fe(III)$ ,  $S = 5/2$ , atribuído ao óxido de ferro.

A temperatura de queima foi determinada seguindo o princípio de que o valor de  $g$ , no espectro de RPE, sofre uma mudança assim que a simetria do sítio de  $Fe(III)$  se altera ao atingir a temperatura em que o material foi queimado no passado. Foi observado uma mudança significativa no espectro de RPE quando a amostra foi recozida a cerca de 600°C, podendo-se inferir que a temperatura de queima da cerâmica Xingoana era inferior a 550°C, confirmando o resultado obtido em trabalhos anteriores por DRX (Santos, 2009).



**Figura 3.** Espectros de RPE de fragmento de cerâmica encontrado no sítio Justino.



Esse resultado combinado com a constatação que amostras apresentam bastante fragilidade, quando sujeitos aos esforços mecânicos leva a inferir que a manufatura da cerâmica estudada sofreram uma queima incompleta, em atmosfera parcialmente oxidante. As observações da seção transversal destes fragmentos mostram variações policromáticas bastante acentuadas, as quais reforçam as afirmações anteriores. Esta condição de queima, de uma forma geral, é encontrada em queimas processadas em fogueira a céu aberto.

## 6. CONCLUSÕES

O estudo da temperatura de queima, realizada por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), uma adaptação do ensaio realizado por Felicissimo et al (2010), permitiu inferir que a temperatura de queima da cerâmica xingoana foi inferior a 600 °C, uma vez que a espécie paramagnética  $Fe^{3+}$ , com  $g \approx 2$ , alterou nessa faixa após recozimento. Assim, infere-se que a temperatura de queima foi abaixo de 600 °C, com atmosfera aberta, característica de queima em fogueira a céu aberto, corroborando com os resultados obtidos por DRX para amostras de outro sítio arqueológico da região. Assim, os resultados arqueométricos observados nesse trabalho apresentam elementos para entender o processo de padronização da produção cerâmica das comunidades que habitaram a região de Xingó, e contribui para definição da cultura ceramista xingoana.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Prof. Dr. Osvaldo Baffa Filho pela cessão do laboratório para realização das medidas de RPE e ao CNPq pelo financiamento parcial do trabalho.

## REFERÊNCIAS

- BENSIMON, Y.; DEROIDE, B.; CLAVEL, S.; ZANCHETTA, J. Electron spin resonance and dilatometric studies of ancient ceramics applied to the determination of firing temperature. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 37, 4367- 4372, 1998.
- FELICISSIMO, M. P.; PEIXOTO, J. L.; BITTENCOURT, C.; TOMASI, R.; HOUSSIAU, L.; PIREAUX, J.; RODRIGUES-FILHO, U. P. SEM, EPR, ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil. **Journal of Archaeological Science**, 37(9), 2179-2187, 2010.
- FROST, R. L.; VASSALLO, A. M. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. **Clays and Clay Minerals**, 44 (5), 635 – 651, 1996.
- GEBHARD, R. Materials analysis in Archaeology. **Hyperfine Interactions**, 150 1-5, 2003.
- GUIDON, N.; SALVIA, E.S.L.; MARANCA, S.; WATANABE, S.; AYTA, W.E.F. Some evidence of date of first humans to arrive in Brazil. **Journal of Archaeological Science**, 29, 1 – 6, 2002.
- IKEYA, M. *New applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore, World Scientific, 1993.
- LAGE, M.C.S.M.; MORAES, B.C. *A utilização da química como indicador de uma ocupação humana pré-histórica no PARNA Serra da Capivara*. CLIO – Série Arqueológica, 17, 23 – 26, 2005.
- LUNA, S. C. A. *As pesquisas arqueológicas sobre cerâmica no Nordeste do Brasil*. Revista Canindé, 8, 167 – 207, 2006.
- LUNA, S. C. A. *As Populações Ceramistas Pré – Históricas no Baixo São Francisco*. Recife, 2001. Tese de Doutorado, Departamento de História – Universidade Federal de Pernambuco.
- LUNA, S.C.A. *Os grupos pré-históricos do Baixo São Francisco*. CLIO – Série Arqueológica, 2, 4 – 41, 2005.



MARTIN, G. *As pinturas rupestres do Sítio Alcobaça, Buíque, no contexto da Tradição Agreste*. CLIO – Série Arqueológica, 18, 27 -50, 2005.

MARTIN, G. *O povoamento Pré-histórico do Vale do São Francisco*. CLIO – Série Arqueológica, 1, 9 – 41, 1998.

RICE, P. M. *Pottery Analysis: a Sourcebook*. University of Chicago Press, Chicago, pp 90 – 93, 1987.

SANTOS, J. O., MUNITA, C. S. *Estudos Arqueométricos de Sítios Arqueológicos do Baixo São Francisco*. 1. ed. São Cristóvão: Publicação do Museu de Arqueologia de

SANTOS, J.O, MUNITA, C.S., TOYOTA, R. G., VERGNE, C., SILVA, R. S., OLIVEIRA, P. M. S. The archaeometry study of chemical and mineralogical composition of pottery from Brazil's Northeast. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 281(2), 189-192, 2009.

SCHORTMAN, E. M., URBAN, P. A. *Modeling the roles of craft production in ancient political economies*. *Journal of Archaeological Research*, 12 (2) 185 – 226, 2004.

VANDIVER, P. *The role of materials research in ceramics and archaeology*. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 373 – 385, 2001.

VELDE, B., DRUC, I. C. *Archaeological Ceramic Materials: Origin and Utilization*. Berlin: Springer, 1999.

VERGNE, C. *Arqueologia do Baixo São Francisco: estruturas funerárias do Sítio Justino – região de Xingó, Canindé do São Francisco, Sergipe*. São Paulo, 2004. Tese de doutorado, Museu de Arqueologia e Etnologia – Universidade de São Paulo.

VERGNE, M.C.S. *Relatório Final do Projeto de Salvamento Arqueológico de Xingó*. São Cristóvão, Universidade Federal de Sergipe/CHESF, 1998. (PAX)

VERGNE, M.C.S., CARVALHO, O.A., QUEIROZ, A.N. *Estruturas funerárias do Sítio Justino: distribuição no espaço e no tempo*. *Revista Canindé*, 4, 251 – 273, 2002.

VERGNE, M.C.S., FAGUNDES, M. *Atributos tecnológicos da indústria lítica do Sítio Barragem (Decapagem 01 a 06), Xingó - Alagoas*. *Revista Canindé*, 4, 9 – 53, 2004.