INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Cerâmicas arqueológicas e Arqueometria. Fase Bacabal: um estudo sobre a
ocupação no sudoeste da Amazônia**

Versão corrigida

PATRICIA RAMOS CARVALHO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Casimiro S. Munita**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Cerâmicas arqueológicas e Arqueometria. Fase Bacabal: um estudo sobre a
ocupação no sudoeste da Amazônia**

Versão corrigida

PATRICIA RAMOS CARVALHO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Casimiro S. Munita

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CNEN - Processo nº 93/2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

CARVALHO, Patricia R. ***Cerâmicas arqueológicas e Arqueometria. Fase Bacabal: um estudo sobre a ocupação no sudoeste da Amazônia.*** 2018. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ramos Carvalho, Patricia Ramos

Cerâmicas arqueológicas e Arqueometria. Fase Bacabal: um estudo sobre a ocupação no sudoeste da Amazônia / Patricia Ramos Ramos Carvalho; orientador Casimiro S. Munita. -- São Paulo, 2019.
153 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Arqueometria. 2. Monte Castelo. 3. Sudoeste da Amazônia. 4. Cerâmica arqueológica. 5. Bacabal. I. S. Munita, Casimiro, orient. II. Título.

Universidade de São Paulo

Janus

ATA DE DEFESA

Aluno: 85131 - 7989462 - 2 / Página 1 de 1

Ata de defesa de Tese do(a) Senhor(a) Patricia Ramos Carvalho no Programa: Tecnologia Nuclear, do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

Aos 24 dias do mês de junho de 2019, no(a) Auditório Prof. Rui Ribeiro Fr realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Patricia Ramos Carvalho, apresentada para a obtenção do título de Doutora intitulada:

"Cerâmicas arqueológicas e arqueometria. Fase Bacabal: um estudo sobre a ocupação no sudoeste da Amazônia"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita	Presidente	IPEN(IPEN)	Não Votante
Eduardo Goes Neves	Titular	MAE - USP	<u>APROVADO</u>
Mário Olímpio de Menezes	Titular	IPEN(IPEN)	<u>APROVADO</u>
Sonia Hatsue Tatumi	Titular	UNIFESP - Externo	<u>APROVADO</u>

Resultado Final: APROVADO

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Paulo Albino Balan Junior, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 24 dias do mês de junho de 2019.

Eduardo Goes Neves

Mário Olímpio de Menezes

Sonia Hatsue Tatumi

Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em _____ e, portanto, o(a) aluno(a) _____ jus ao título de Doutora em Ciências obtido no Programa Tecnologia Nuclear - Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Ao meu avô Benjamin (in memorian), pelo empenho em me educar. Aqui estão os resultados dos seus esforços. Com muita gratidão.

À Pink (in memorian), por ser uma irmãzinha de pelo e uma fonte inesgotável de apoio todas as vezes que o meu nervosismo falava mais alto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jorge e Elizabeth, e a minha irmã, Priscilla, que sempre me apoiaram e auxiliaram durante todos esses anos. Vocês me deram forças para persistir e tiveram paciência perante minhas crises ao longo desta caminhada.

Agradeço ao Prof. Dr. Casimiro Sepúlveda Munita pela orientação e acompanhamento desde minha iniciação científica até a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Góes Neves e ao Carlos Augusto Zimpel Neto pela colaboração, coleta de informações arqueológicas, seleção e fornecimento das amostras.

À Prof. Dra. Sonia Hatsue Tatumi e ao Diego Renan Giglioti Tudela, agradeço por terem permitido e auxiliado a realização das datações por termoluminescência e a análise mineralógica das cerâmicas.

Ao Prof. Dr. Nilo Cano, pela disponibilidade e contribuição nos experimentos de ressonância paramagnética eletrônica.

Agradeço ao Prof. Dr. Mário Olímpio de Menezes, pela ajuda com a análise estatística.

Aos amigos do CRPq pela ajuda, amizade e alegrias vivenciadas durante todo este período.

Agradeço à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN – nº 93/2016) pela concessão da bolsa de estudo e o suporte financeiro para a execução deste trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram a tornar possível a conclusão desse projeto.

Prezado leitor,

Informo, por antecipação, que os erros persistentes às diversas correções são uma homenagem ao implacável aumento da entropia em sistemas fechados.

Patricia Ramos Carvalho

RESUMO

CARVALHO, Patricia R. ***Cerâmicas arqueológicas e Arqueometria. Fase Bacabal: um estudo sobre a ocupação no sudoeste da Amazônia.*** 2018. 153 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

Este trabalho é um estudo interdisciplinar cujo interesse está centrado especificamente nas caracterizações químicas, mineralógicas e físicas de 84 amostras de fragmentos cerâmicos do Sítio Monte Castelo, visando obter informações que permitam melhor conhecer a ocupação humana para o alto rio Guaporé, no âmbito das investigações em curso, sobre a produção da variabilidade cultural no sudoeste amazônico. O estudo arqueométrico se apoiou em quatro técnicas analíticas: a análise por ativação com nêutrons (AAN) para determinação da composição química elementar; a difração de raios X (DRX) para determinação da estrutura mineralógica; a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para determinação da temperatura de queima e a datação por termoluminescência (TL) para verificação e confirmação da contemporaneidade do sítio, com base na comparação com cronologia de referência na literatura. Os estudos de proveniência realizados por AAN foram interpretados por métodos estatísticos multivariados, que possibilitaram a definição de três grupos químicos de cerâmicas, para os quais observaram variações nas datações por TL de alguns fragmentos cerâmicos. Os resultados de datação por TL mostraram que o sambaqui foi ocupado pela cultura produtora da fase cerâmica Bacabal, a cerca de 3000 A.P., estendendo-se até 1500 A.P. A caracterização mineralógica permitiu constatar que os minerais caulinita, illita e smectita são esperados nos sedimentos da região, além de indicar uma faixa de 500-900°C para a temperatura de queima das cerâmicas analisadas. Que pela análise de RPE foi confirmada, onde foi possível observar que as cerâmicas foram queimadas utilizando-se, provavelmente, fogueiras a céu aberto ou buracos no chão onde a temperatura não excedeu 600 ± 50 °C.

Palavras-chave: Arqueometria; Monte Castelo; Sudoeste da Amazônia; Cerâmica arqueológica; Bacabal; Análise por ativação com nêutrons.

ABSTRACT

CARVALHO, Patricia R. ***Pottery and Archaeometry. Bacabal phase: a study about the occupation in the southwest Amazonia.*** 2018. 153 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

This work presents an interdisciplinary study focused on the chemical, mineralogical and physical characterization of 84 pottery fragments from the Monte Castelo archaeological site, with the aim of obtaining information about pottery production and cultural variability of human occupation in the upper Guaporé river, southwest Amazonia. The archeometric study was based on four physical analytical techniques: neutron activation analysis (AAN) for determination of elemental chemical composition, X-ray diffraction (XRD) for determination of mineralogical structure, electron paramagnetic resonance (EPR) for determination of the firing temperature and dating by thermoluminescence (TL) for verification of site chronology. The provenance studies performed by AAN were interpreted by multivariate statistical methods, which allowed the definition of three chemical groups of pottery for variations in the TL dating were observed. The TL dating results of some pottery fragments showed that the shell mound was occupied by the Bacabal ceramic producing culture between around 3000 B.P and 1500 B.P. The mineralogical characterization allowed the verification of kaolinite, illite and smectite in the sediments of the region, besides indicate a range of 500-900 °C for the firing temperature of the analyzed pottery. That it was confirmed by the RPE analysis, where it was possible to observe that the ceramics were burned using probably open pit fires or holes in the ground where the temperature did not exceed 600 ± 50 °C.

Keywords: Archaeometry; Monte Castelo; Amazon southwest; Archaeological pottery; Bacabal; Neutron activation analysis.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 4.1 - Classificação dos nêutrons em grupos segundo sua energia.	48
Tabela 4. 2 - Características nucleares dos radioisótopos determinados por AAN utilizando o método comparativo.	51
Tabela 6.1 - Estratigrafia dos fragmentos cerâmicos analisados.....	78
Tabela 6.2 - Relação das cerâmicas selecionadas para o estudo de DRX de acordo com o grupo formado após a análise estatística multivariada.	81
Tabela 6.3 - Separação das amostras para aplicação do protocolo MAR.....	84
Tabela 7.1 - Resultados do material de referência da IAEA-Soil 7 para controle de qualidade analítico. As unidades estão em $\mu\text{g.g}^{-1}$, quando não indicada.....	91
Tabela 7.2 - Resultados das frações de massa das amostras de fragmentos cerâmicos em $\mu\text{g/g}$, quando não indicado.	92
Tabela 7.3 - Resultados do estudo de valores discrepantes na base de dados das amostras de fragmentos cerâmicos.	95
Tabela 7.4 - Porcentagem da variância explicada para cada componente principal.....	102
Tabela 7.5 - Resultado do procedimento de seleção de variáveis pelo método de Procrustes.....	104
Tabela 7. 6 - Classificação das amostras de cerâmicas do Sambaqui Monte Castelo em grupos químicos relacionando a presença dos minerais encontrados na análise de DRX e as frações de massa de K e Fe por AAN.	109
Tabela 7.7 - Relação das cerâmicas selecionadas para o estudo de DRX de acordo com o grupo formado após a análise estatística multivariada.	110

Tabela 7.8 - Datações por TL de fragmentos cerâmicos do sambaqui Monte Castelo.	125
Tabela 7.9 - Relação dos fragmentos de cerâmica selecionados para a determinação da temperatura de queima de acordo com o grupo formado após a análise estatística multivariada.	126
Tabela 7.10 - Resultado da temperatura de queima para as amostras analisadas.....	135

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 - Mapa com a localização do sambaqui Monte Castelo.....	36
Figura 3.2 - Vista da escavação realizada por Miller em 1980.	38
Figura 3.3 - Representação dos fragmentos de cerâmica de fase Bacabal coletados no sambaqui Monte Castelo.	39
Figura 3.4 - Representação do perfil estratigráfico do sambaqui Monte Castelo.	41
Figura 3.5 - Cerâmicas de fase Bacabal - a) representações zoomórficas e antropomórficas; b) motivos excisos e incisos frequentes; c) Escovados com espigas.....	44
Figura 4.1 - Esquema ilustrando os processos nucleares que ocorrem na AAN.	49
Figura 4.2 - Difração de raios X por um cristal de acordo com a lei de Bragg.....	55
Figura 4.3 - Esquema de representação do modelo de armadilha de elétrons (a) processo de excitação devido à radiação ionizante, (b) equilíbrio metaestável, e (c) processo de estimulação ocasionado pelo aquecimento.	59
Figura 4.4 - Esquema da curva de calibração da leitura TL versus dose para amostra de datação utilizando o método de doses regenerativas.	60
Figura 4.5 - Esquema simplificado do princípio de EPR.	67
Figura 5.1 - Diagrama ilustrativo do método Procrustes para seleção de variáveis.....	77
Figura 7.1 - Dendrograma do agrupamento das amostras utilizando o método de Ward e distância Euclidiana quadrática.	97
Figura 7.2 - Gráfico do número de grupos em função do nível de distância do agrupamento das amostras utilizando o método de Ward e distância Euclidiana quadrática.	98
Figura 7.3 - Dendrograma do agrupamento das amostras utilizando o método de Ward e distância Euclidiana quadrática.	98
Figura 7.4 – Gráfico da frequência entre os índices em função do número de grupos.....	99
Figura 7.5 - Gráfico da função discriminante 1 versus função discriminante 2. A elipse representa um nível de confiança de 95 %.	101
Figura 7.6 - Scores dos três primeiros componentes principais.	103
Figura 7.7 - Scores dos três primeiros componentes principais para os cinco elementos selecionados.....	105
Figura 7.8 - Difratoograma de fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Monte Castelo.....	107

Figura 7.9 - Imagens da análise por microscopia óptica dos grãos de quartzo limpos das amostras selecionadas do Grupo 1.	111
Figura 7.10 - Imagens da análise por microscopia óptica dos grãos de quartzo limpos das amostras selecionadas do Grupo 2.	111
Figura 7.11 - Imagens da análise por microscopia óptica dos grãos de quartzo limpos das amostras selecionadas do Grupo 3.	111
Figura 7.12 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 31 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	112
Figura 7.13 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 40 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	113
Figura 7.14 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 70 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	113
Figura 7.15 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 71 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	114
Figura 7.16 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 84 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	114
Figura 7.17 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 87 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	115
Figura 7.18 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 31 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	115
Figura 7.19 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 40 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	116
Figura 7.20 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 70 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	116
Figura 7.21 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 71 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	117
Figura 7.22 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 84 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	117
Figura 7.23 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 87 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.	118
Figura 7.24 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 31.	118
Figura 7.25 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 40.	119
Figura 7.26 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 70.	119
Figura 7.27 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 71.	120
Figura 7.28 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 84.	120
Figura 7.29 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 87.	121

Figura 7.30 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 31.	122
Figura 7.31 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 40.	122
Figura 7.32 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 70.	123
Figura 7.33 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 71.	123
Figura 7.34 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 84.	124
Figura 7.35 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 87.	124
Figura 7.36 - Espectro de EPR da amostra CSQCA 31 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g, para as temperaturas de aquecimento.....	127
Figura 7.37 - Espectro de EPR da amostra CSQCA 40 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g, para as temperaturas de aquecimento.....	128
Figura 7.38 - Espectro de EPR da amostra CSQCA 70 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g, para as temperaturas de aquecimento.....	128
Figura 7.39 - Espectro de EPR da amostra CSQCA 84 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g, para as temperaturas de aquecimento.....	129
Figura 7.40 - Espectro de EPR da amostra CSQCA 86 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g, para as temperaturas de aquecimento.....	129
Figura 7.41 - Espectro de EPR da amostra CSQCA 87 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g, para as temperaturas de aquecimento.....	130
Figura 7.42 - Sinal EPR da amostra CSQCA 31.	131
Figura 7.43 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 31.....	132
Figura 7.44 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 40.....	132
Figura 7.45 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 70.....	133

Figura 7.46 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 84.....	133
Figura 7.47 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 86.....	134
Figura 7.48 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 87.....	134

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Justificativa e importância do estudo	22
1.2 Fundamentação teórica.....	23
1.3 Estrutura da Tese.....	29
2 OBJETIVOS.....	31
2.1 Objetivos específicos	32
3 ÁREA DE ESTUDOS E CONTEXTO ARQUEOLÓGICO DO SUDOESTE DA AMAZÔNIA	33
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS ...	45
4.1 Análise por Ativação com Nêutrons	45
4.1.1 Desenvolvimento da técnica de Análise por Ativação com Nêutrons	45
4.1.2 Fundamento teórico da Análise por Ativação com Nêutrons	46
4.1.3 Espectrometria gama.....	50
4.1.4 Determinação das frações de massa	51
4.2 Difração de raios X	53
4.2.1 Fundamento teórico da análise por difração de raios X.....	53
4.3 Datação por Termoluminescência	55
4.3.1 Desenvolvimento da técnica de datação por Termoluminescência	56
4.3.2 Fundamento teórico da datação por Termoluminescência	58
4.3.3 Mecanismo de Emissão Termoluminescente.....	58
4.3.4 Mecanismo da datação Termoluminescente	59
4.3.5 Aplicações da datação Termoluminescente.....	61
4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica	62
4.4.1 Desenvolvimento da técnica de determinação da temperatura de queima por Ressonância Paramagnética Eletrônica	63
4.4.2 Fundamento teórico da determinação da temperatura de queima por Ressonância Paramagnética Eletrônica	64
5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS MÉTODOS ESTATÍSTICOS	69
5.1 Transformação dos dados	69
5.2 Análise de dados discrepantes (<i>outliers</i>)	70
5.3 Análise de agrupamentos	71

5.4 Análise Discriminante	73
5.5 Análise de componentes principais	74
5.6 Estudo de seleção de variáveis: Análise Procrustes	75
6 MATERIAIS E MÉTODOS.....	78
6.1 Amostragem	78
6.2 Procedimento experimental das amostras para AAN.....	79
6.3 Procedimento experimental das amostras para DRX.....	81
6.4 Procedimento experimental das amostras para datação por TL	82
6.5 Procedimento experimental das amostras para a determinação da temperatura de queima por RPE	84
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
7.1 Resultados do estudo da composição química por AAN	86
7.1.2 Transformação dos dados	94
7.1.3 Análise de dados discrepantes (<i>outliers</i>).....	95
7.1.4 Análise de agrupamentos	96
7.1.4.1 Critérios para seleção do número de agrupamentos	96
7.1.5 Análise Discriminante	100
7.1.6 Análise de componentes principais	101
7.1.7 Análise Procrustes	104
7.2 Resultados do estudo da composição mineralógica por DRX.....	106
7.3 Resultados da datação por Termoluminescência.....	109
7.4 Resultados da determinação da temperatura de queima por RPE	126
8 CONCLUSÃO	136
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

1 INTRODUÇÃO

É crescente o interesse de se estudar objetos e/ou vestígios de uma sociedade remota com o objetivo de compreender sua história, estabelecer identidades culturais ou até mesmo reconstruir aspectos econômicos e políticos. Assim sendo, esses vestígios são tomados como uma documentação palpável para o estudo dos modos de vidas de determinadas sociedades e/ou agrupamentos humanos.

Por serem objetos, os artefatos forneceria dados corretos e inquestionáveis sobre as culturas analisadas. Partindo dessa premissa, os artefatos não são mais apenas pistas para serem decodificados, o que permitiria reconstruir o comportamento humano passado, em vez disso, são componentes integrais do passado, que foram formados e, por sua vez, ajudam a moldar o nosso entendimento do comportamento humano passado (JONES, 2004).

Dessa forma, esses objetos, adquirem certa materialidade, e atuam como elementos essenciais para o estudo da cultura material de uma civilização. A cultura material é aqui entendida como o suporte material, físico, concreto da produção e reprodução da vida social. Nesse sentido, os artefatos são considerados sob duplo aspecto: como produtos e como vetores das relações sociais. De um lado, eles são o resultado de certas formas específicas e historicamente determináveis da organização dos homens em sociedade. De outro lado, eles canalizam e dão condições a que se produzam e efetivem, em certas direções, as relações sociais (BEZERRA DE MENESES, 1983).

De forma mais objetiva, a cultura material se configura, dentro das correntes teóricas pós-modernas, como tudo aquilo que é produzido ou modificado pelo homem. Então, é possível afirmar que a cultura material é concebida, materializada e utilizada dentro de determinadas culturas e, por isso, pode ser lida para a compreensão e/ou funcionamento das regras culturais. As leituras são realizadas pela arqueologia. Essa ciência é entendida como o estudo da cultura material que busca compreender as relações sociais e as transformações na sociedade (FUNARI, 2003).

Ao conceituarmos a Arqueologia como a disciplina que investiga a emergência, a manutenção e a transformação dos sistemas socioculturais,

através dos tempos, por meio da cultura material por eles produzida, fica implícito que essa forte identificação tem suas raízes, certamente, no fato de não poder contar mais com os atores sociais em cena. Dessa forma, os vestígios constituem a fonte primária da arqueologia para o acesso ao passado da humanidade, quando não a única, como ocorre na arqueologia pré-histórica. Por essa razão, mais que as demais, a disciplina teve forçosamente que se aparelhar – teórica, metodológica e tecnicamente – para lidar em maior profundidade com os aspectos concretos, tangíveis, da produção humana. Por essa circunstância, inquestionável, tornou-se a disciplina mais qualificada para investigar o rico e complexo domínio material da cultura (LIMA, 2011).

Na etapa analítica, o paradigma histórico-cultural explorou intensamente técnicas para identificar, classificar e interpretar a cultura material, de tal forma que suas rotinas estabelecidas em laboratório acabaram por constituir o núcleo da prática arqueológica: desde a identificação da matéria-prima, sua origem e propriedades; do modo como são produzidos os artefatos; da sua função e dos usos a que eles foram submetidos; à análise dos seus atributos físicos, design e estilo, sua ordenação em tipologias, datações e, eventualmente, dependendo das motivações e inclinações do pesquisador, seriações. Os resultados desses procedimentos técnicos e metodológicos são, em geral, direcionados para a construção de categorias espaço-temporais, como fases e tradições, e para a atribuição dos achados a grupos específicos. Em alguns casos, são inseridos em argumentos e problemas mais amplos, visando alimentar, com os novos dados obtidos, as ‘reconstruções’ do passado (LIMA, 2011).

O modo como os arqueólogos lidam com a cultura material e o contexto arqueológico mudou bastante no decorrer do desenvolvimento da disciplina, onde cada vez mais, tem-se feito uso de técnicas sofisticadas de análise na investigação de bens culturais, apesar das questões básicas continuarem latentes até o presente.

O emprego de técnicas físico-químicas no estudo de objetos e materiais antigos não é recente. Um dos pioneiros neste tipo de abordagem foi Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817), o qual utilizou métodos gravimétricos de análises ao trabalhar com seis moedas gregas e nove romanas, nas quais determinou cobre na forma de precipitado insolúvel. No entanto, apenas a partir

do século XX surge o interesse de abordar de forma interdisciplinar o estudo de objetos arqueológicos, para o qual historiadores da arte, curadores, físicos e químicos estão envolvidos. Um dos grandes incentivadores desta proposta foi Edward W. Forbes (1873 – 1969), o qual criou em 1928 o *Departament for Conservation and Technical Research en el Fogg Art Museum* na Universidade de Harvard, que a partir de 1994 recebeu o nome de *Straus Center for Conservation and Technical Studies*. Os trabalhos realizados nessa instituição foram pioneiros na aplicação de métodos sofisticados de análises em diferentes tipos de objetos de arte e históricos; estudando questões relacionadas a procedência das produções artísticas (BEWER, 1998; MUNITA, 2010).

Contudo, foi a partir de 1958, com o surgimento do periódico científico (*Archaeometry* na Universidade de Oxford) que se inicia o grande salto da interdisciplinaridade entre química, física, matemática, estatística e arqueologia. A revista *Archaeometry* nasce como um boletim do *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art* – RLAHA, da Universidade de Oxford, Londres, cujos fundadores foram Christopher Hawkes e Lord Cherwell, sob a supervisão de E.T. Hall. Assim, foi a partir dessa revista que se começou a usar o termo *Archaeometry*, no português, arqueometria, que atualmente constitui um novo ramo científico, o qual surge como a sistematização de uma área interdisciplinar de estudos que une as ciências exatas à conservação, restauração e estudo do patrimônio cultural e da humanidade (MUNITA, 2010).

Desde a década de 50, um dos principais focos da arqueometria tem sido o estudo de cerâmicas, que são um dos materiais mais produzidos pelos grupos antigos, desde o período neolítico. Devido a sua capacidade de conservarem-se nos mais variados contextos ao longo do tempo, esses materiais são encontrados em quantidades significativas na maioria dos sítios estudados, tornando-se, desta forma, um essencial testemunho arqueológico e principal foco de estudos dessas comunidades, por constituírem uma representação da identidade cultural das mesmas.

A cerâmica é um indicador importante para o estudo de uma sociedade pré-histórica. As etapas básicas de sua produção incluem a aquisição de matéria-prima, seu tratamento inicial, a produção do objeto e suas formas de distribuição e consumo, podendo ainda integrar nessa sequência o uso, o desuso, o desgaste, sua quebra e a reciclagem. Cada uma dessas etapas implicam em uma série de

operações próprias, que devem ser identificadas e analisadas de maneira a compreender a prática cerâmica em sua totalidade. Nesse estudo, deve-se levar em consideração a sequência e a forma de aplicação das técnicas, de maneira que se possa resgatar a prática dos antigos ceramistas. Essa prática irá constituir os modos de preparação dos objetos e, conseqüentemente, como estes comporão as características gerais da cerâmica, segundo determinadas regras no processo de sua produção.

O principal propósito de caracterizar cerâmicas é reconstruir seu ciclo de vida, desde sua produção (identificação dos centros de fabricação, as fontes de matéria prima, o tratamento superficial, o processo de queima, entre outros) até o seu uso final. As análises permitem, por tanto, correlacionar o ciclo de vida ao comportamento dos grupos envolvidos no processo, a fim de tentar reconstruir seu comportamento dentro do contexto arqueológico, no qual as cerâmicas foram produzidas, distribuídas e utilizadas (GLIOZZO e TURBANTI, 2004).

As cerâmicas mais antigas das Américas foram encontradas em contextos tropicais nas terras baixas sul-americanas: em Valdivia, no litoral do Equador; em San Jacinto e Puerto Hormiga, no baixo rio Magdalena, norte da Colômbia; nos sambaquis do litoral amazônico, no Brasil; e também em sambaquis fluviais no baixo rio Amazonas. Nesse último caso, as datas do sambaqui de Taperinha indicam a produção cerâmica há cerca de sete mil anos (BARNETT e HOOPEs, 1995).

No contexto brasileiro, o trabalho dos arqueólogos com as primeiras classificações da cerâmica pré-histórica foi realizado em um período que pode ser limitado entre o século passado e a primeira metade do século XX. Como consequência de estudos sem critérios científico e baseados sobretudo em informações etnográficas e etnohistóricas, observaram-se duas classes distintas de cerâmica pré-histórica no país: de um lado uma cerâmica altamente “sofisticada”, “bem elaborada”, com formas complexas (expressões utilizadas na época) na região da Bacia Amazônica e de outro, para as restantes regiões do país uma cerâmica definida como “mal acabada”, “rude” ou “grotesca”, com formas simples. No entanto, a partir da década de sessenta, com o programa Nacional de Pesquisas Arqueológicas (PRONAPA), que se voltou principalmente ao estudo dos grupos ceramistas, foram estabelecidos parâmetros que identificavam os tipos, fases e tradições ceramistas a partir dos dados

arqueológicos, utilizando-se também correlações etnohistóricas e etnolinguístas. Dessa forma, foram classificadas quatro tradições ceramistas na Bacia Amazônica com distribuição espaço-temporal: Policroma, Hachurada-Zonada, Borda Incisa e Incisa Ponteadada e, na Faixa Costeira, a tradição Tupiguarani, além de outras tradições regionais consideradas menores (NASCIMENTO e LUNA, 1994).

Apesar do estudo das cerâmicas em termos de tipológicos (cor, forma, tamanho, etc.) terem sido central para a interpretação arqueológica de um local, região e/ou período, a cerâmica pode ser examinada em termos de composição mineral e química, pelas variações nos métodos de produção e de queima e, naturalmente, pela distribuição estratigráfica e regional. Esses dados, juntamente com o conhecimento cauteloso usado das práticas dos ceramistas da aldeia, podem, às vezes, serem úteis para melhor compreender os aspectos sociais, econômicos e políticos de culturas passadas.

Na Amazônia, os contextos mais antigos de produção cerâmica estão sempre associados a sambaquis. O sambaqui Monte Castelo, insere-se em contextos antigos de produção de cerâmica na bacia Amazônica e está localizado na Planície aluvial do rio Branco, a cerca de 20 km de sua confluência com o rio Guaporé (MILLER, 2009). As intervenções realizadas por Miller na década de oitenta, indicaram grande quantidade de fragmentos cerâmicos, artefatos líticos, restos de plantas (incluindo grãos de milho em uma camada de cerca de 4000 anos de idade), além de fauna abundante incluindo caramujos do gênero *Pamacea* que constituem a matriz do sambaqui. Os levantamentos prospectivos realizados por Miller na área do sambaqui demonstram um alto potencial para que este seja um dos mais antigos sistemas de assentamento conhecidos na Amazônia.

Este trabalho é um estudo interdisciplinar, envolvendo a aplicação de quatro técnicas analíticas físicas a fragmentos cerâmicos arqueológicos da Amazônia, provenientes do Sambaqui Monte Castelo, na região do Alto Madeira. As técnicas analíticas utilizadas são a análise por ativação com nêutrons, a difração de raios x, a ressonância paramagnética eletrônica e a datação por termoluminescência.

1.1 Justificativa e importância do estudo

A história dos povos das terras baixas tropicais da Amazônia é mal documentada, o resultado disto reflete no pensamento da Amazônia como uma das últimas fronteiras inexploradas do planeta, um exemplo de natureza virgem, livre da ação humana desde o início dos tempos. A arqueologia do sudoeste amazônico mostra que esse pensamento é enganoso e aponta para uma significativa continuidade das ocupações humanas em tempos recuados, com registros relativamente contínuos de todo o Holoceno.

Dessa forma, os estudos da região do sudoeste da Amazônia podem produzir significativas informações arqueológicas sobre a história dos povos e culturas indígenas das terras baixas.

E, devido a isso, a região do Alto Rio Madeira, há tempos, vem sendo palco de algumas pesquisas arqueológicas. Os primeiros estudos desenvolvidos nesta região remetem à década de 1970 e 1980, pelo arqueólogo Eurico Th. Miller, que forneceu dados de alta significância para a produção de novos conhecimentos sobre a ocupação e os processos de longa duração que marcaram a adaptabilidade humana, durante praticamente todo o Holoceno e assim, apontaram uma série de continuidades para a pesquisa arqueológica da região.

Os levantamentos realizados por Miller demonstraram um altíssimo potencial para a pesquisa no sambaqui Monte Castelo, com vistas a uma abordagem detalhada e que pode fornecer dados relacionados a um dos mais antigos sistemas de assentamento conhecidos na Amazônia.

Atualmente o Laboratório de Arqueologia dos Trópicos – ArqueTrop, coordenado pelo professor Dr. Eduardo Neves retomou, depois de quase uma década sem atividades de pesquisa, as atividades arqueológicas na região do Alto Rio Madeira. Os trabalhos ali desenvolvidos pelo grupo visam, não somente a identificação destes sítios, mas, a compreensão dos agentes que produziram todo o registro arqueológico hoje existente.

No que diz respeito ao sítio Monte Castelo, a reabertura das escavações no Sambaqui foram iniciadas pelo “corte 4”, para o acesso ao perfil estratigráfico evidenciado por Miller naquela área do sítio, com vistas à realização de análises estratigráficas detalhadas, à coleta de amostras para datações e

outras análises laboratoriais arqueométricas que serão extremamente frutíferas em termos de produção de informações sobre a Amazônia pré-histórica.

1.2 Fundamentação teórica

A palavra cerâmica é derivada do grego “*keramos*”, podendo ser traduzida como “*material queimado*” ou “*barro*” e descreve um produto queimado em vez de um material de argila (RICE, 1987). Contudo, popularmente, é compreendida como um material que, durante a sua fabricação, foi queimado para a fabricação de utensílios e objetos de arte manufaturados de argila.

Objetos de cerâmica são utilizados, por milênios em diversas partes do mundo, nas atividades do dia-a-dia e servem para manter produtos ou como potes de cozimento.

Qualquer discussão sobre a história das cerâmicas deve começar com o reconhecimento da argila como sendo um material útil. A argila é certamente um dos materiais mais abundantes, baratos, adaptáveis e disponíveis para exploração humana. Assim, não é difícil de imaginar que as pessoas reconheceram a durabilidade e impermeabilidade da argila “cozinhada” ou “queimada” para a criação de recipientes.

A evidência arqueológica mais antiga para o uso da argila está “entrelaçada” à diversificadas expressões artísticas do período paleolítico da Europa Central e Ocidental. Contudo, a história dos objetos cerâmicos começa com a produção de vasos de barro a cerca de 10.000 a.C. no Japão e cerca de 6.000 a.C. no Oriente Próximo, quando a maioria das técnicas (refinamento e temperamento de argilas; a gama completa de métodos de formação; polimento e pinturas para a decoração; queima de forno com temperaturas controladas e atmosferas; etc.) necessárias para a produção desses vasos, já eram conhecidas. As inovações tecnológicas subsequentes incluíram a produção de cerâmica esmaltada no Oriente Próximo, porcelana na China e Europa e corpos de pedra no mundo islâmico (RICE, 1987; TITE, 2008).

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo dos estudos com cerâmicas, o que permitiu compreender fatores como: tecnologia e produção

cerâmica, uso dos artefatos manufaturados, assim como, seu intercâmbio cultural, entre outros fenômenos sociais.

Uma das maneiras de identificar e classificar estas cerâmicas é por meio da análise dos perfis estratigráficos e de técnicas tipológicas (estudos de decoração, cor, forma, textura, etc.). A aparência/decoração/estilo de uma peça cerâmica é uma representação específica de um determinado contexto do espaço temporal e local, que transmite informações sobre a identidade da sociedade que a produziu e sobre a situação ou localização de onde provém (LATINI et al., 2001).

Entretanto, o problema que surge é que a um primeiro olhar, as cerâmicas fabricadas em diferentes lugares parecem ser muito semelhantes.

O estudo dessas variáveis, associadas aos resultados obtidos por meio das técnicas analíticas, permite inferir acerca da procedência das peças, assim como, permite inferir acerca do processo tecnológico usado por esses grupos antigos. De modo geral, os principais aspectos estudados em arqueometria são: composição química e mineralógica, técnicas de produção e cronologias dos vestígios resgatados. Que, por sua vez, confirmam que a interdisciplinaridade entre as ciências exatas e humanas favorecendo a obtenção de resultados efetivos.

Com o propósito de conhecer a origem da fonte de matéria prima utilizada na fabricação de uma cerâmica, se faz necessária a compreensão de alguns conceitos de química e mineralogia.

As cerâmicas do ponto de vista geológico são formadas a partir de rochas sedimentares, cujo principal componente é a argila, ou seja, aluminos silicatos de composição indefinida. Os principais componentes da argila são Al_2O_3 e SiO_2 , que se encontram presentes em quantidades maiores que 10%. Por outro lado, impurezas menores, tais como os óxidos de Na, Mg, K, Ca, Ti e Fe são encontrados em concentrações que variam de 0,1 a 5%. Entretanto, os elementos terra raras (grupo dos lantanídeos), considerados traço (menores que 0,1%) na argila são “acidentais”, são os que, normalmente, proporcionam a melhor informação em estudos arqueométricos. Esta característica torna, estatisticamente, improvável, que a fração de massa de vários elementos traço na argila de uma determinada localidade coincida, quantitativamente, com a composição de argila de outras localidades. Sendo assim, as propriedades

microscópicas da cerâmica, como a composição química e mineralógica, são capazes de revelar informações seguras a respeito das comunidades antigas. Este é um dos principais motivos pelos quais os investigadores fazem uso de técnicas sofisticadas, para caracterizar cerâmicas (MUNITA, 2010; SCARLETT et al., 2007).

A composição química é importante porque é uma ferramenta que ajuda a entender e a interpretar as propriedades da cerâmica que não se apresentam a simples vista. É uma ferramenta que oferece muitas informações ao arqueólogo. Existem dois aspectos a serem considerados neste tipo de estudos:

- a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos e/ou espécies químicas nas amostras;
- e o agrupamento das espécies químicas encontradas.

Para estudos de proveniência, a análise da composição química do material cerâmico, é um parâmetro analítico de extrema importância, já que reflete as características da composição geoquímica original das argilas, que as constituem, o que confere uma “impressão digital” e distinguem as cerâmicas.

Atualmente, tem-se aplicado técnicas analíticas para a determinação de elementos traço. Entre estas, se destacam a espectrometria de absorção atômica, a fluorescência de raios X, a espectrometria de massas com fonte de plasma de acoplamento indutivo e a análise por ativação com nêutrons. Entre essas técnicas a análise por ativação com nêutrons associada a espectrometria de raios gama de alta resolução, tem sido a mais usada, para a determinação da composição química em amostra de cerâmica, porque apresenta várias vantagens, tais como, alta sensibilidade, precisão e exatidão, características essenciais para detectar pequenas variações na concentração dos elementos químicos contidos nos fragmentos cerâmicos, a nível traço ou ultratraço. Além disso, na análise é utilizada uma massa muito pequena de amostra, o que é extremamente conveniente, tratando-se de material arqueológico (TITE, 2008).

Como consequência da grande quantidade de amostras que necessitam ser analisadas e do número de variáveis determinadas (elementos), a análise estatística multivariada torna-se indispensável para a interpretação dos resultados. A aplicação de métodos estatísticos em resultados experimentais

permite a classificação e a ordenação dos objetos entre si, em função de sua composição química. Para esse fim, tem-se utilizado métodos de análises, tais como: análises de agrupamentos, discriminante, de componentes principais, por meio de redes neurais, entre outros (TOYOTA et al., 2008).

A mineralogia, assim como a química, é importante nos estudos arqueométricos de cerâmicas arqueológicas, pois oferece informações que possibilitam a identificação qualitativa e quantitativa dos minerais presentes na argila dos objetos cerâmicos, os quais podem ser úteis para formar agrupamentos de amostras similares.

Como já mencionado, o recurso mais importante na manufatura de cerâmicas é a argila. Em diversos locais, grandes depósitos de argila são um determinante primário de proveniência. Uma vez que as argilas, podem, algumas vezes, serem usadas em seu estado natural, sem nenhuma modificação. Contudo, tipicamente, a argila tem que ser processada para torná-la adequada para uso, e isto normalmente requer um ou ambos de dois processos:

- a remoção de material da argila;
- e a adição de material a argila.

O processo de remoção de material ou processo de limpeza deve ser utilizado com argilas relativamente grosseiras e rígidas em suas características de manipulação, ou aquela que contêm quantidades de matéria orgânica ou fragmentos de minerais que podem danificar os produtos feitos de argila sobre certas condições de queima (RICE, 1987).

Outras argilas, especialmente aquelas que são extremamente pegajosas e possuem textura fina, devem ser modificadas através de aditivos para torná-las aceitáveis na fabricação de cerâmicas. Estes aditivos são comumente referidos pelos arqueólogos como temperos. O tempero é considerado altamente importante em estudos arqueológicos, devido ao fato dos materiais adicionados serem distintivos de uma cultura particular ou um período de tempo e por isso são utilizados nesse tipo de estudos. Dentre os aditivos

comuns estão a areia, pedra britada, cacos, cauixi¹ e cariapé² (estes últimos são temperos típicos de cerâmicas Amazônicas que eram e continuam sendo adicionados na confecção desses utensílios para melhorar a plasticidade).

Assim sendo, a maioria das propriedades das argilas advém dos argilominerais presentes, os quais se apresentam com variações quanto à cristalinidade e, que, podem estar acompanhados de outros minerais não argilosos tais como quartzo, feldspatos, calcita, hematita, mica, etc. Esses constituintes minerais das cerâmicas incluem os minerais argilosos específicos da rocha original, aqueles que estão presentes na argila, e os eventualmente adicionados como tempero. A identidade desses minerais, combinada com suas propriedades físicas, quantidades e associações são importantes para se determinar fontes de produção cerâmica (HAZENFRATZ, 2014).

A composição mineralógica dos fragmentos cerâmicos pode ser determinada por meio de difração de raios X. Com base nos difratogramas, identificam-se os componentes cristalinos, característicos dos minerais presentes nas cerâmicas.

Ao lado da composição química e mineralógica, outras características do material podem fornecer informações de cerâmicas, como a temperatura de queima e sua idade.

A estimativa da temperatura de queima utilizada na produção de cerâmica, juntamente com a relação entre a atmosfera de queima e a cor, têm sido temas principais nos estudos teóricos de cerâmica (TITE, 2008).

Quando aplicada temperatura à argila ocorrem alterações das características químicas e físicas. Essas mudanças são todas devido à três variáveis primárias da queima: duração, temperatura e atmosfera, na qual o calor foi aplicado e dissipado (RICE, 1987).

Tratando-se da temperatura de queima de qualquer peça cerâmica, tempo, temperatura e atmosfera devem ser sempre consideradas conjuntamente.

¹ O cauixi (*Tubella reticulata* e *Parnula betesil*) é um espongiário de água doce que se aloja nos galhos e troncos das árvores, de barcos e nos sedimentos de fundo de lagos e rios. O cauixi é formado de SiO₂ amorfa.

² O cariapé, uma casca de árvore (*Bignoniaceae*, *Moquilea*, *Licania utilis* e *Turiuva*), também se constitui de SiO₂ amorfa. Antes de ser adicionada, a casca é calcinada para remoção dos componentes orgânicos não-silicosos (*celulose*), que prejudicam a durabilidade do utensílio. O cariapé é reconhecido pela forma alongada de plaquetas fibrosas dispersas na matriz aluminossilicata da cerâmica.

Não é apropriado discutir (ou inferir) sobre a tecnologia de queima de um objeto antigo por estimar-se apenas de sua temperatura. A duração da queima na temperatura e atmosfera, na qual foi realizada, são informações que não devem ser ignoradas.

A atmosfera da temperatura refere-se à presença de gases, particularmente oxigênio, quando a argila foi queimada e resfriada. Onde há livre circulação de ar e amplo fornecimento de oxigênio para vincular com elementos sobre ou na argila, a atmosfera é dita como oxidante. Por outro lado, uma atmosfera com pouco oxigênio livre é dita como redutora.

O estudo da atmosfera de queima empregada é normalmente feito a partir da cor da cerâmica. Onde, a cerâmica vermelha ou lustre indica uma atmosfera oxidante, enquanto que a cerâmica preta a cinzenta indica uma atmosfera redutora (TITE, 2008).

No que se refere ao tempo e temperatura, a queima de uma cerâmica a “céu aberto” atinge, tipicamente, temperaturas máximas em 20-30 minutos, e esta temperatura é mantida apenas por pouco tempo. Em contraste, queimas realizadas em fornos, tipicamente, levam uma hora ou mais para atingir a temperatura máxima, e sua temperatura é tipicamente mantida por cerca de 30 minutos. Embora a gama de temperaturas atingidas em cozeduras abertas e de forno (variem entre 600 – 950 °C) tendem a sobrepor-se, a entrada de calor para fornos será maior devido ao tempo de disparo mais longo e, portanto, as temperaturas estimadas de queima serão mais elevadas (TITE, 2008).

Vários métodos de análises como termoluminescência, luminescência opticamente estimulada e ressonância paramagnética eletrônica são usados para determinar a temperatura de queima de um fragmento cerâmico, baseando-se, sobretudo, nos estudos da mudança das características físicas que ocorrem quando a argila sofre aquecimento (NUNES, 2009).

Contudo, a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica tem sido a técnica mais utilizada na determinação da temperatura de queima de materiais cerâmicos, por ser um método bem estabelecido para o estudo desses materiais.

O último estudo a ser citado, porém não menos importante, é o estudo do espaço temporal das amostras de cerâmica. Os estudos de datação são de grande importância, pois permitem o estabelecimento e a relação entre as várias culturas, bem como a sua contemporaneidade.

As técnicas de datação arqueológicas, normalmente empregadas, variam quanto aos seus alcances (idade mínima e máxima) e quanto à natureza dos materiais a serem datados; métodos e equipamentos de alta sensibilidade, recentemente desenvolvidos, têm auxiliado pesquisadores na datação dos mais variados materiais descobertos.

No que se refere a materiais cerâmicos, a datação pode ser realizada pelo método da luminescência, fenômeno observado em cristais iônicos (como o quartzo e a calcita) e em alguns vidros, que parte do princípio que esses materiais quando expostos à radiação ionizante, devido à presença de radionuclídeos presentes no solo (^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U) e a radiação cósmica, acumulam cargas em níveis metaestáveis criados no cristal, devido à presença de defeitos na estrutura cristalina e, quando excitados, liberam esta carga em forma de luz (AITKEN, 1999; WATANABE et al., 2005; UMIJI, 2014).

É importante frisar que os diferentes tipos de análises propostos neste texto, fornecem informações essenciais, que, quando correlacionadas, permitem uma melhor caracterização e classificação dos vestígios cerâmicos encontrados nos sítios arqueológicos, acarretando, assim, um estudo interdisciplinar de grande impacto para a reconstrução da história de determinados agrupamentos humanos.

1.3 Estrutura da Tese

Esta tese de doutoramento está estruturada nos seguintes itens, além desta introdução:

- **2 Objetivos:** descreve o que se pretende alcançar com o trabalho.
- **3 Área de estudos e contexto arqueológico do sudoeste da Amazônia:** trata da área de estudo, apresentando um breve histórico sobre a arqueologia Amazônica. A seguir, fala-se mais especificamente sobre o sudoeste da Amazônia, sobre o sambaqui Monte Castelo e a relevância de sua escolha.

- **4 Fundamentos teóricos das técnicas analíticas utilizadas:** discorre sobre os fundamentos e equacionamentos essenciais da análise por ativação com nêutrons, difração de raios x, datação por termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica.
- **5 Fundamentos teóricos dos métodos estatísticos:** discorre sobre os fundamentos teóricos e equacionamentos dos métodos estatísticos multivariados utilizados na interpretação dos resultados obtidos na análise por ativação com nêutrons. Inicialmente, trata-se da transformação de dados e a identificação de dados discrepantes. A seguir, são tratadas a análise de agrupamentos, análise discriminante, análise de componentes principais e a seleção de variáveis.
- **6 Materiais e métodos:** apresenta a metodologia empregada nas técnicas analíticas (análise por ativação com nêutrons, difração de raios x, datação por termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica), bem como a amostragem e os materiais necessários para a obtenção dos resultados.
- **7 Resultados e discussão:** apresenta uma discussão acerca dos resultados experimentais, buscando correlações arqueológicas, sempre que possível.
- **8 Conclusão:** retoma os principais resultados e pontos discutidos, buscando correlações arqueológicas, sempre que possível, no intuito de responder à hipótese geradora desta tese de doutoramento.
- **9 Sugestões para trabalhos futuros:** apresenta recomendações de futuros desenvolvimentos sobre o tema do trabalho

2 OBJETIVOS

Este estudo de doutoramento é o primeiro estudo arqueométrico com material cerâmico arqueológico da Amazônia, proveniente do sambaqui Monte Castelo e é fruto de um projeto de estudo maior da área do sudoeste da Amazônia.

Uma das justificativas deste trabalho foi a necessidade de continuidade do processo investigativo dos fragmentos cerâmicos coletados no sítio Monte Castelo previamente estudado por Eurico Th. Miller e atualmente estudado pelo grupo de pesquisa ArqueTrop, que abordam aspectos arqueológicos como morfologia, tipologia, entre outros.

Neste trabalho, o interesse está centrado, especificamente, nas caracterizações químicas, mineralógicas e físicas do material coletado, visando obter informações que permitam melhor conhecer a ocupação humana para o alto rio Guaporé, no âmbito das investigações em curso sobre a produção da variabilidade cultural no sudoeste amazônico, além de testar as seguintes hipóteses:

- a potencial definição e comparação de grupos químicos de cerâmicas, assim como características tecnológicas evidenciadas em sua microestrutura e temperatura de queima, poderiam indicar a existência de uma sequência de desenvolvimento cultural?
- caso seja constada uma sequência de desenvolvimento cultural, esta última estaria de acordo com o detalhamento cronológico dos dados coletados por Miller na década de 80?

2.1 Objetivos específicos

Para o estudo arqueométrico das amostras de cerâmica foram utilizadas quatro técnicas analíticas físicas com os seguintes objetivos:

- Análise por Ativação com Nêutrons (AAN): determinação da composição química elementar das amostras, visando à possível formação de grupos químicos de cerâmicas.
- Difração de raios X (DRX): determinação da estrutura mineralógica das cerâmicas para correlação com os grupos químicos formados, identificando possíveis diferenciações nas matérias-primas.
- Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE): determinação da temperatura de queima de algumas cerâmicas para detectar possíveis diferenciações tecnológicas no processo de queima, e possível correlação com grupos químicos.
- Datação por Termoluminescência (TL): para verificação e confirmação da contemporaneidade do sítio, e comparação com cronologia de referência na literatura.

3 ÁREA DE ESTUDOS E CONTEXTO ARQUEOLÓGICO DO SUDOESTE DA AMAZÔNIA

A Amazônia tem sido, há muito tempo, foco de um debate a respeito do impacto do ambiente úmido tropical sobre o desenvolvimento das culturas indígenas. Muitos veem a Amazônia como um ambiente pobre para o homem, que inibiu o crescimento populacional e o desenvolvimento cultural, em comparação com as áreas áridas montanhosas e costeiras do oeste da América do Sul. Do mesmo modo, suas culturas pré-históricas têm sido associadas a influências de migrações e invasões provenientes do exterior (ROOSEVELT, 1992).

Contudo, as novas pesquisas revelam evidências de uma longa e substancial sequência de desenvolvimento indígena na Amazônia, muito mais complexa, e menos produto de influências externas, como se pensava.

O desenvolvimento indígena na Amazônia somente foi possível devido ao fato das várzeas amazônicas, locais onde a grande maioria das pessoas permaneceram nos tempos arcaicos, oferecerem alta quantidade de biomassa aproveitável e excelentes recursos para o cultivo de plantas. Dessa forma, o meio ambiente tropical não se constituiu como limitação ao desenvolvimento cultural indígena (SANTOS, 2015).

Isto sugere, ao contrário das interpretações precedentes, que as terras baixas da Grande Amazônia podem ter sido ocupadas muito cedo, sendo o lugar de origem de alguns importantes desenvolvimentos culturais para as Américas.

Apesar da antiguidade de diversas ocorrências arqueológicas, muitas regiões da Amazônia parecem ter presenciado uma ocupação descontínua através do tempo (ARAUJO et al., 2005; NEVES, 2013). No entanto, esse hiato na ocupação da Amazônia ao longo do Holoceno médio, por algum motivo, parece não ser observado no estado de Rondônia – ao menos em sua porção norte, onde a sequência cronológica é mais conhecida (ZIMPEL, 2009; ALMEIDA, 2013).

Em 1978, no relatório realizado pelos arqueólogos Mario Simões e Fernanda Araújo-Costa em decorrência do Programa Nacional de Pesquisas Arqueológicas da Bacia Amazônica – PRONAPABA, foi feita uma listagem dos sítios arqueológicos do extinto território Federal de Rondônia (ao qual o Alto Rio Madeira³ pertence em toda sua extensão); os mesmos indicam a existência de 15 sítios arqueológicos, quase todos localizados na bacia do Guaporé, na fronteira com a Bolívia (MONGELÓ, 2015).

Posteriormente, o arqueólogo Eurico Th. Miller fora incumbido pelo PRONAPABA para realizar pesquisas sistemáticas em Rondônia. Em dois anos de trabalhos de campo, Miller identificou 72 sítios. Nas áreas pertencentes à região do Alto Rio Madeira, dentro do estado de Rondônia (Guajará, Jaci-Paraná, e Porto Velho) Miller contribui com a identificação de 36 sítios arqueológicos, além da denominação de fases e tradições arqueológicas cerâmicas e pré-cerâmicas (SIMÕES, 1983). Em trabalhos subsequentes (MILLER, 1992; MILLER, 2009) refinou a cronologia destes sítios ao apresentar datações radiocarbônicas associadas aos materiais previamente estudados ou alvo de novas pesquisas. A sequência estabelecida por Miller contou com algumas das datações mais antigas para a ocupação da região Amazônica em geral (ca. 13.500 A.P.), além de datas bastante recuadas para a presença de tecnologia cerâmica (ca. 4.000 A.P.).

Na Amazônia, os contextos mais antigos de produção cerâmica estão sempre associados a sambaquis, seja em Taperinha, no baixo Amazonas, com suas datas que chegam a 7.000 A.P., seja nos sítios da fase Mina na costa Atlântica amazônica, datados em até 5.500 A.P., ou na cerâmica Bacabal do sudoeste amazônico, cujas datações recuam a 4.000 A.P (NEVES et al., 2019).

Sambaqui é uma palavra de etimologia Tupi, onde, *Tamba* significa conchas e *Ki* amontoado. Esses amontoados de conchas, também, conhecidos como “*concheros*” ou “*shellmounds*”, são sítios arqueológicos reconhecidos como uma das mais emblemáticas estruturas arqueológicas encontradas no Novo Mundo. Esses sítios podem ser encontrados desde a Califórnia até a costa da Patagônia e podem alcançar dimensões monumentais. Nas terras baixas da América do Sul, sambaquis foram identificados e estudados desde o século XIX,

³ O Rio Madeira corta a porção sudoeste da Amazônia, em um eixo sudoeste nordeste, desde Abunã até encontrar as longas várzeas do Rio Amazonas, em Itacoatiara. Se configura no maior afluente do Rio que nomeia a floresta.

por toda a costa atlântica do Brasil meridional e, em algumas regiões do Brasil, chegam a ter mais de 60 m de altura.

Existem duas vertentes que orientam o estudo dos sambaquis. A primeira, denominada de “naturalista”, considera que os sambaquis são resultados do recuo do mar e da ação do vento exercida sobre as conchas lançadas à praia. Já a vertente “artificialista” afirma que são resultado da ação humana. Com a realização de pesquisas em vários sítios e a descoberta de muitos indícios de atividade humana, a corrente “naturalista” perdeu totalmente a sua força e, a corrente “artificialista”, acabou por predominar e até hoje norteiam as pesquisas, alegando que os sambaquis são construídos basicamente com restos faunísticos, tais como: conchas, ossos de peixes e mamíferos. Ocorrem também frutos e sementes, sendo que determinadas áreas dos sítios foram espaços dedicados ao ritual funerário e lá foram sepultados homens, mulheres e crianças de diferentes idades. Contam igualmente com inúmeros artefatos de pedra e de osso, marcas de estacas e manchas de fogueira, que compõem uma intrincada estratigrafia (BRITO e OLIVEIRA, 2012).

Segundo Miller (2009), normalmente, todo sambaqui é pré-cerâmico ou tem uma etapa primeira pré-cerâmica; e a seguinte, acima, é ceramista. Os sambaquis com uma etapa pré-ceramista, discreta ou destacada, são os que predominam em ambiente fluviolacustre em água doce no Pantanal do Guaporé, Rondônia.

O sambaqui Monte Castelo insere-se nos contextos antigos de produção de cerâmica na bacia amazônica. Está localizado na área da confluência do Igarapé Preto com o Rio Branco, nas proximidades da confluência deste último à margem direita do Rio Guaporé (Figura 3.1). É um dos sítios mais importantes da Bacia Amazônica. Miller o descreve como “um sambaqui de área basal aproximadamente elíptica de 145 x 105 m, parte em sopé de ilha, e um acampamento sazonal ao redor de 17.200 m² em planície de inundação ao lado da depressão lacustre” (MILLER, 2009).

Figura 3.1 - Mapa com a localização do sambaqui Monte Castelo.

Fonte: Autora da tese.

Dentre as intervenções realizadas, através de quatro cortes (Corte 1, 2, 3 e 4), foram encontrados “artefatos completos e fragmentados de cerâmica, como: vasilhame, suportes-de-painel, cachimbos, fragmentos modificados, etc.; artefatos líticos, como: lâminas-de-machado alisadas, plaquetas polidas com borda serrilhada, percutores, polidores, mãos de pilão alongadas e curtas, almofarizes, mós, núcleos, nódulos naturais de laterita corante, etc.; e artefatos em ossos e conchas bivalves” (MILLER, 2009).

A área mais elevada do sítio foi escolhida por Miller para a abertura de uma unidade de escavação de 2 m², nomeada como “Corte 4”. Segundo Miller (2009), a continuidade do Corte 4 sugere um ambiente semi-árido com vários milhares de anos. Esse corte foi executado em camadas de 10 em 10 cm até a profundidade de 800 cm. Do topo a 220 cm com abertura de 2 x 2 m foram encontrados sedimentos com cerâmica, chão de casas, enterramento da fase Bacabal e galeria de tatu. Os 10 - 15 cm abaixo com abertura de 2 x 2 m

expuseram o solo do estrato-guia Sinimbu-Bacabal, que isola o refugio Bacabal seco do refugio Sinimbu úmido, por capilaridade. Os últimos 440 cm com abertura inicial de 2 x 1,5 m e reduções escalonadas progressivas até 1 x 0,5 m nos últimos 100 cm, resultaram da fase Sinimbu, esta última, fundamentalmente constituída pelo componente sambaqui pré-cerâmico do sítio arqueológico (MILLER, 2009). Sob o componente sambaqui ainda foi encontrado um estrato pré-cerâmico, cujos artefatos líticos foram nomeados como fase Cupim, como pode ser observado na Figura 3.2.

A fase Bacabal apresenta elementos decorativos tais como o Zonado Inciso e o Zonado-Hachurado, como podem ser observados na Figura 3.3.

Além dos estudos dos elementos decorativos, Miller realizou uma seriação com base na pasta utilizada para confecção dos artefatos de cerâmica.

O preparo da pasta cerâmica ocorre a partir da argila coletada na fonte de matéria prima/barreiro. Neste processo podem ocorrer tanto a retirada de grãos minerais maiores ou gravetos de madeira que podem vir junto à argila coletada, ou mesmo podem ser adicionados outros elementos não contidos na argila, denominados como “tempero”, resultando em uma pasta com boas características para produção das vasilhas cerâmicas.

No caso da fase Bacabal o estudo do tempero mostra uma divisão em dois macroperíodos, A-B e D-E, com lenta transição pelo período C intermediário. O primeiro macroperíodo está representado por uma pasta sem tempero. A inclusão sutil de cauixi e areia ocorre a partir do início do período C, crescendo ao longo do macroperíodo D-E.

As escavações efetuadas por Miller foram privilegiadas, porque naquele local foi encontrada uma estratigrafia complexa, interpretada como resultado da formação do sítio por sequências de componentes ocupacionais que apresentaram intrigante variabilidade artefactual. Cruzando os dados paleoclimáticos que tinha disponíveis, Miller interpretou as diferenças culturais entre as camadas como variações na utilização do sítio relacionadas a diferentes episódios de ocupação humana naquele local.

Figura 3.2 - Vista da escavação realizada por Miller em 1980.

Fonte: MILLER, E. Th., 2009.

Figura 3.3 - Representação dos fragmentos de cerâmica de fase Bacabal coletados no sambaqui Monte Castelo.

Fonte: Autora da tese.

Ademais, os resultados obtidos pela escavação do “Corte 4” foram memoráveis, apontando para questões como o surgimento e a difusão da tecnologia cerâmica na América do Sul e o desenvolvimento dos mais antigos solos antropogênicos da Amazônia.

As datações realizadas por Miller, no total 22 datações de ^{14}C foram realizadas no sambaqui Monte Castelo, permitem a reconstrução de uma sequência do desenvolvimento cultural que identifica uma longa ocupação pré-cerâmica começando ao menos a cerca de 8.400 A.P com a fase Cupim pré-cerâmica, seguida pela fase Sinimbu pré-cerâmica pantaneira e sambaquiana ao redor de 7.100 A.P., e o repentino aparecimento da fase Bacabal ceramista, também pantaneira e sambaquiana, ao redor ou pouco mais de 4.000 A.P., sucedendo a cerca de 2,6 séculos de semiaridez. Esses resultados apontam a fase Bacabal como a cultura ceramista mais antiga do Sudoeste da Amazônia.

Miller se viu impedido a continuar seu trabalho em Monte Castelo devido a um ataque de malária e, até o presente momento, não retornou as escavações do Corte 4. Contudo, sua experiência preliminar forneceu dados que

apoiam a hipótese de que no sambaqui podem estar depositados exemplares de uma das tecnologias cerâmicas mais antigas do continente, pertencentes à chamada fase Bacabal, e a matriz arqueológica evidenciada nos níveis de base da escavação pode constituir uma das primeiras “terras pretas⁴” conhecidas na Amazônia.

Atualmente o grupo de pesquisa ArqueTrop, coordenado pelo professor Dr. Eduardo Góes Neves, retomou as atividades arqueológicas na região do Alto Rio Madeira, com o objetivo de identificar estes sítios e compreender os agentes que produziram todo o registro arqueológico hoje lá existente.

No que diz respeito ao Monte Castelo, a reabertura das escavações no Sambaqui foram iniciadas pelo “Corte 4”, para o acesso ao perfil estratigráfico evidenciado por Miller, naquela área do sítio, com vistas à realização de análises estratigráficas detalhadas, à coleta de amostras para datações e outras análises laboratoriais arqueométricas frutíferas em termos de produção de informações sobre a Amazônia pré-histórica.

Até o presente momento a reabertura do Corte 4 realizou prospectivas, tradagens e sondagens, de 10 em 10 cm, fazendo com que a unidade de escavação apresente 630 cm de profundidade (Figura 3.4).

A escavação dos primeiros 80 cm foi um dos contextos mais complexos, pois continha considerável quantidade de material cerâmico, material lítico, e artefatos em ossos e conchas bivalves, aparentemente remexidos devido ao trabalho já realizado no passado por Miller. Dessa forma, apesar de realizarem-se cortes de 10 em 10 cm, alguns perfis estratigráficos não foram possíveis de serem bem delimitados. A delimitação estratigráfica sem apresentar interferência, oriunda da prévia escavação realizada por Miller, foi somente iniciada após esses 80 cm.

Como esperado para um sambaqui, as condições de preservação da matéria orgânica permitiram o registro de diversos tipos de vestígios florísticos e faunísticos associados às camadas arqueológicas. Apesar da unidade mais profunda do sítio apresentar 630 cm, apenas foram encontrados sedimentos com cerâmica de fase Bacabal, do topo a 140 cm.

⁴ Terra preta, também conhecida como terra preta de índio, é um tipo de solo escuro, fértil e antropogênico encontrado na região Amazônica.

Figura 3.4 - Representação do perfil estratigráfico do sambaqui Monte Castelo.

Fonte: PUGLIESE Jr, F. A., 2018.

Nessa camada, também foram exumados dois sepultamentos humanos: um adulto e um infantil. O indivíduo adulto não foi completamente recuperado, mas, a partir da sua porção já escavada, foi identificado o sexo (m), em um enterramento direto de um indivíduo completamente articulado. Um crânio de veado com boa parte da galhada, ainda preservada, estava colocado sobre o braço esquerdo e muitos outros artefatos foram encontrados em associação ao esqueleto – como um instrumento de dente de roedor e arranjos circulares de conchas – indicando a realização de um ritual sofisticado para o enterramento daquele indivíduo. A criança foi, da mesma maneira, sepultada articulada e de maneira direta, mas em posição distinta e com outros tipos de artefatos associados (PUGLIESE, 2018).

A escavação cuidadosa desse contexto cerâmico, permitiu evidenciar que também há expressiva variabilidade na indústria lítica, além de alta densidade de macrovestígios de plantas e de fauna, incluindo conchas de gastrópodes inteiras e fragmentadas, ossos de quelônios, cervídeos, roedores, répteis, diversas espécies de peixes e algumas conchas de moluscos bivalves. Há vestígios tanto do consumo destes animais, quanto do uso de partes de seus esqueletos para preparação de utensílios como adornos, espátulas, agulhas e anzóis (ZIMPEL e PUGLIESE, 2016).

Na continuidade das escavações verificou-se que os estratos arqueológicos inferiores do Monte Castelo são marcados por um aumento significativo na presença de endocarpos de palmeiras de diversas espécies. Além disso, constatou-se a existência de uma gama variada de estruturas e feições arqueológicas, onde o material escavado denotava ter sido depositado, pela superposição intensiva de camadas relativamente finas de material malacológico triturado, em contextos de ocupação intensa em que o artefactual cotidiano e o resultado do pisoteamento e da limpeza do local ficaram registrados em um solo muito compacto, composto predominantemente por conchas de Uruá, calcinadas e concrecionadas. Esses solos diferem fortemente das demais camadas onde predomina esse tipo de material malacológico, onde os espécimes são encontrados bem preservados, em camadas inferiores mais queimados e mais fragmentados, em associação comum a outros tipos de vestígios faunísticos, enquanto que em camadas superiores encontram-se quase intactos e parecem

não terem sido expostos ao fogo, como se tivessem sido depositados em poucos eventos construtivos.

De forma geral, a reabertura do sambaqui Monte Castelo permitiu constatar que as camadas Bacabal apresentam alta densidade de evidências cerâmicas em associação a diversos instrumentos líticos e vários tipos de vestígios arqueobotânicos.

Além disso, as cerâmicas de fase Bacabal, coletadas na reabertura do sambaqui, apresentam superfícies alisadas, com algumas técnicas podendo ser diferenciadas a partir dos sinais de utilização de utensílios moles (como bambu e cabaça) ou duros (como, seixos, sementes e conchas). O tratamento de superfície também apresenta exemplares polidos, mas os tipos mais recorrentes de acabamento são aqueles com aplicação da barbotina e do engobo vermelho. O exciso e o inciso foram os tipos mais recorrentes de decoração plástica utilizados e não ocorrem tipos com decoração por motivos pintados. Por outro lado, as decorações plásticas são fartamente encontradas, com os tipos mais frequentes caracterizados pela presença de motivos formados por excisões em ziguezague, criando áreas triangulares preenchidas por incisões finas paralelas. São comuns as excisões largas, retas e paralelas e diferentes tipos de incisões (largas, finas, escalonadas) e ponteados, assim como dois tipos de escovado (por sabugo e por espiga). É comumente encontrada a ocorrência de asas aplicadas, das mais simples às mais estilizadas, por vezes zoomorfas ou antropomorfas. As formas dos potes são simples, com bases planas a côncavas e bordas com contorno simples. O diâmetro das bordas e a espessura das paredes indicam que os potes tinham as mais variadas dimensões, desde pequenos potes para servir até panelas maiores para o preparo de alimentos (PUGLIESE, 2018), como pode ser observado na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Cerâmicas de fase Bacabal - a) representações zoomórficas e antropomórficas; b) motivos excisos e incisos frequentes; c) Escovados com espigas.

Fonte: PUGLIESE Jr, F. A., 2018.

As análises arqueológicas realizadas com os materiais cerâmicos revelam que os utensílios eram produzidos a partir de uma pasta com antiplástico composto primordialmente por cauixi, misturado a areia fina, e somente alguns fragmentos nas camadas mais antigas apresentam também concha moída. A técnica de confecção dos potes é a acordelada e ocorrem apliques modelados. Cerâmicas Bacabal usualmente têm pasta muito homogênea, cuja estrutura indica queima a altas temperaturas (ZIMPEL e PUGLIESE, 2016).

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

Nas seções subsequentes, são apresentados os princípios físicos e equacionamentos funcionais para o entendimento das técnicas analíticas utilizadas para o estudo das cerâmicas do sambaqui Monte Castelo.

4.1 Análise por Ativação com Nêutrons

A Análise por ativação com nêutrons é utilizada para caracterizar a composição química elementar de um material (SPEAKMAN e GLASCOCK, 2007), uma vez que permite determinações elementares qualitativa e quantitativa. Além disso, este método analítico vem sendo utilizado pelo Grupo de Estudos Arqueométricos do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN desde 1998 (MUNITA e CARVALHO, 2015).

4.1.1 Desenvolvimento da técnica de Análise por Ativação com Nêutrons

Os primeiros trabalhos utilizando a análise por ativação com nêutrons surgiram em 1936, quando George C. de Hevesy (1885-1966) juntamente a sua aluna, Hilde Levi (1909-2003), observaram que ao expor uma amostra contendo elementos terra raras a um fluxo de nêutrons, ela se tornava altamente radioativa, e poderia revelar informações quantitativas e qualitativas da amostra quando medida a radiatividade. Contudo, o método foi considerado apenas curioso até a década de quarenta, quando foram construídos os primeiros reatores nucleares e, em 1943, Hevesy e Levi receberam o Prêmio Nobel de Química pelo desenvolvimento do método de análise e pelo uso de traçadores radioativos. A partir destes acontecimentos, AAN foi reconhecida como um método analítico de alta sensibilidade (COSTA, 2007; TUDELA, 2013).

Com o desenvolvimento de reatores nucleares com fluxos de nêutrons mais elevados e a construção de detectores de NaI (cintilação) na década de cinquenta, a AAN passou a ser aplicada com exatidão e sensibilidade na determinação de elementos traços. Além disso, o desenvolvimento de detectores de Ge(Li) de alta resolução nos anos sessenta; a construção dos computadores e detectores de germânio mais eficientes; e a automação que se seguiram nos anos setenta e oitenta, contribuíram para o aprimoramento da técnica (COSTA, 2007).

Atualmente, a AAN encontra grande aplicação em diversas áreas do campo científico, como o estudo de nutrientes em alimentos (PARENGAM et al., 2010), nas áreas biológicas (AVINO et al., 2011), forense (SEDDA e ROSSI, 2011), biomonitoramento (SEO et al., 2012) e grandemente na área geológica e arqueológica (HAZENFTRATZ et al., 2012).

No que se refere a área geológica e arqueológica, muitos estudos de caracterização química empregam a análise por ativação com nêutrons, como técnica analítica nuclear para determinar as frações de massa em diversas matrizes de interesse, devido a suas muitas vantagens. Como por exemplo, ser um método não destrutivo; requerer pequenas quantidades de amostras; ser um método de análise multielementar, podendo determinar de 40 até 50 elementos por amostra; possuir alta sensibilidade e precisão; permitir análises qualitativas e quantitativas de elementos em níveis macro, micro e traço em vários tipos de amostras; etc. (BODE, 1996; GLASCOCK et al., 2004; POLLARD et al., 2007; VERMA, 2007).

4.1.2 Fundamento teórico da Análise por Ativação com Nêutrons

A análise por ativação com nêutrons consiste no bombardeamento dos elementos em uma amostra com partículas subatômicas para a produção de isótopos radioativos artificiais, que são identificados e medidos quantitativamente.

Como o próprio nome da técnica sugere, as partículas nucleares utilizadas para ativar as amostras na AAN são os nêutrons. A descoberta desta partícula se deve a James Chadwick (1891-1974), que em 1932 publicou suas observações em um artigo intitulado como *Possible Existence of a Neutron* (CHADWICK, 1932). Após essa descoberta, diversos trabalhos foram realizados,

permitindo caracterizar o nêutron como uma partícula de massa igual a $1,675 \cdot 10^{-27}$ kg, desprovida de carga líquida, constituinte dos núcleos de todos os elementos existentes na natureza.

O princípio fundamental da AAN consiste na interação dos nêutrons com a matéria. Atualmente, sabe-se que quando um feixe de nêutrons atravessa qualquer tipo de material, ocorre uma interação entre os nêutrons incidentes e os núcleos dos elementos constituintes do material atingido.

Esta interação pode ocorrer de diversas formas: a forma mais simples de interação é o espalhamento inelástico, no qual, o nêutron em seu caminho se aproxima a uma certa distância dos núcleos e é desviado de sua direção original, continuando a se mover em uma direção distinta, com modificação de sua energia cinética.

No entanto, quando o nêutron se aproxima suficientemente do núcleo, ele pode ser capturado pela ação das forças nucleares, penetrando-o e formando um “núcleo composto” em estado excitado (MUNITA et al., 2017).

O núcleo composto formado é muito instável e em um tempo muito pequeno, da ordem de 10^{-12} e 10^{-16} segundos, se decompõe emitindo seu excesso de energia, como na equação abaixo:

A reação de decomposição ou desintegração produz uma reação nuclear correspondente, cujo tipo de reação (captura de nêutrons, transmutação, dispersão inelástica, ou fissão) depende, essencialmente, da energia cinética do nêutron incidente ou do núcleo bombardeado (IAEA, 2003).

Os nêutrons são classificados em relação à sua energia, como pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Classificação dos nêutrons em grupos segundo sua energia.

Nome do grupo	Energia ou limite de energia
Nêutrons Térmicos	0,025 eV
Nêutrons Epitérmicos	0,2 eV
Nêutrons Cádnicos	0,4 eV
Nêutrons Epicádnicos	1 - 10 eV
Nêutrons de ressonância	10 - 500 eV
Nêutrons Médios	500 eV - 0,5 eV
Nêutrons Rápidos	0,5 - 20 eV
Nêutrons Ultra-rápidos	> 20 Ev

Fonte: TRAVESSI, A., 1975.

Neste trabalho foram utilizados nêutrons térmicos para a irradiação das amostras. Nessas condições, um dos eventos com maior probabilidade de ocorrer é a reação de captura de nêutrons.

Nessas reações, o núcleo bombardeado (A_ZX) captura um nêutron (${}_0^1n$) produzindo um núcleo composto em estado excitado (${}^{A+1}_ZX^*$), com número de massa maior devido à sua interação com o nêutron. Esse núcleo sofre uma desexcitação, quase instantânea, emitindo um ou mais raios gamas prontos (*prompt gamma*). Em seguida, é formado um radioisótopo (${}^{A+1}_{Z+1}X$), que decairá para um estado mais estável (${}^{A+1}_{Z+1}X$) por emissão de partículas, geralmente β^- , e radiação gama de decaimento específica para cada núcleo. Dessa forma, a equação da reação de captura é dada por:

Os processos característicos durante a reação de captura de nêutrons são ilustrados na Figura 4.1.

Este tipo de reação nuclear possui utilidade analítica na AAN uma vez que, conduz à formação de um produto radioativo específico para cada reação nuclear que depende do núcleo bombardeado. Além disso, a energia específica da radiação gama de decaimento é usada para determinar os elementos presentes na amostra, enquanto a quantificação é feita pela medida da quantidade de emissões gama que são detectadas em um intervalo de tempo (contagens por segundo). Ou seja, na AAN cada núcleo radioativo é

perfeitamente identificado pelo tipo e energia das radiações emitidas e pelo seu período de semidesintegração, características únicas para cada núcleo (MUNITA et al., 2017).

Figura 4. 1 - Esquema ilustrando os processos nucleares que ocorrem na AAN.

Fonte: MUNITA et al, 2017.

Contudo, as possibilidades práticas do emprego da AAN dependem, essencialmente, da disponibilidade de meios de produção de nêutrons adequados para a irradiação das amostras a serem analisadas.

Os nêutrons livres para a irradiação são produzidos unicamente mediante reações nucleares. Os equipamentos experimentais produtores de nêutrons variam enormemente em todos os aspectos: complexidade, custo, tamanho, fluxo de nêutrons ministrado, energia dos mesmos, etc. e vão desde o reator nuclear a uma simples fonte de nêutrons de laboratório (KRANE, 1988; POLLARD et al., 2007).

De todos os equipamentos produtores de nêutrons existentes, os mais empregados em análise por ativação são os reatores nucleares, seja pelo fluxo elevado de nêutrons que fornecem, seja pela facilidade para irradiar amostras de tamanho volumoso e, finalmente, pelo amplo espectro de energia de nêutrons que é possível obter nos mesmos (TRAVESSI, 1975).

O reator nuclear se baseia na fissão nuclear de certos átomos pesados, capazes de sofrerem uma reação nuclear de fissão. Nesta reação, se produz uma média de 2 – 3 nêutrons, por núcleo fissionado, que, por sua vez, produzem novas fissões capazes de gerar uma reação em cadeia, que

convenientemente controlada, mantém o reator nuclear em funcionamento, com alto fluxo de nêutrons excedente, os quais podem ser utilizados para irradiação de amostras. O processo de fissão nuclear pode ser produzido com nêutrons térmicos ou com nêutrons rápidos, indistintamente (TRAVERSI, 1975; BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY, 2008).

O material fissionável com nêutrons térmicos mais importante existente na natureza é o ^{235}U , que tem abundância isotópica de 0,72%. Tanto o urânio natural, como o urânio enriquecido artificialmente em ^{235}U são empregados nos reatores como combustíveis nucleares (GLASCOCK e NEFF, 2003).

4.1.3 Espectrometria gama

Para a identificação e quantificação da composição química elementar da amostra o método mais adequado é a espectrometria gama, que consiste na detecção da radiação gama de decaimento.

Na espectrometria gama, as emissões gama de decaimento do radioisótopo produzido são detectadas por meio da interação com o material que constitui o detector. Materiais de cristais semicondutores são os principais tipos de detectores utilizados na AAN. Detectores do tipo HPGe (*High Pure Germanium*) são os mais indicados e utilizados para a detecção e resolução (COSTA, 2007).

No detector, a radiação gama interage com o cristal gerando pulsos, devido à ionização causada no cristal, que são amplificados, coletados e armazenados pelos analisadores multicanais na forma de espectros de energia. A interpretação do espectro é feita através de *softwares* específicos, que localizam os picos dos raios-gama, determinam suas energias e calculam suas áreas (que são proporcionais às atividades) para então, efetuar o cálculo da fração de massa dos elementos presente na amostra (TUDELA, 2013).

A energia do raio gama emitido é característica para cada radioisótopo, que aliada a meia-vida possibilita a identificação e quantificação dos elementos. A Tabela 4.2 apresenta algumas características dos radioisótopos que foram determinados por AAN neste projeto.

Tabela 4. 2 - Características nucleares dos radioisótopos determinados por AAN utilizando o método comparativo.

Elemento	Raioisótopo	Meia Vida ($t_{1/2}$)	E_γ (keV)
Ce	^{141}Ce	32,50 d	145,4
Co	^{60}Co	5,24 a	1332,5
Cr	^{51}Cr	27,80 d	320,1
Cs	^{134}Cs	2,07 a	795,8
Eu	^{152}Eu	12,20 a	1407,5
Fe	^{59}Fe	45,10 d	1098,6
Hf	^{181}Hf	44,60 d	482,2
K	^{42}K	12,52 h	1524,7
La	^{140}La	40,27 h	1595,4
Lu	^{177}Lu	6,75 d	208,4
Na	^{24}Na	15,00 h	1368,4
Nd	^{147}Nd	11,06 d	531,0
Rb	^{86}Rb	18,66 d	1076,6
Sc	^{46}Sc	83,90 d	889,4
Sm	^{153}Sm	47,10 h	103,2
Ta	^{182}Ta	115,10 d	1221,6
Tb	^{160}Tb	73,00 d	879,4
Th	$^{233}\text{Pa}^1$	27,00 d	311,8
U	$^{239}\text{Np}^2$	2,35 d	228,2
Yb	^{175}Yb	101,00 h	396,1
Zn	^{65}Zn	245,00 d	1115,4

^1Th é determinado por meio da reação $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$.

^2U é determinado por meio da reação $^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$.

Fonte: Autora da tese.

4.1.4 Determinação das frações de massa

O cálculo ou determinação das frações de massa dos elementos presentes em uma amostra pode ser realizado de duas formas:

- pelo método absoluto e/ou
- pelo método comparativo.

Neste trabalho foi utilizado o método comparativo, o qual consiste em irradiar simultaneamente com as amostras desconhecidas um padrão de frações de massa conhecidas dos elementos investigados, seguida por medição da atividade induzida no padrão e na amostra, com o mesmo detector e nas mesmas

condições geométricas para ambas amostras e para o conjunto amostra-detector (MUNITA et al., 2017; RIBEIRIO, 2013; VALLINOTO, 2013).

Nestas condições, todos os parâmetros nucleares e de irradiação que intervêm no processo, são análogos para a amostra e o padrão (comparador ou *standard*), independentemente de seus valores absolutos.

Dessa forma, a fração de massa do elemento de interesse (C_a), na amostra, pode ser calculada por:

$$C_a = \frac{(A_p m_p C_p) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_a m_a} \quad (1)$$

onde:

C_a = fração de massa do elemento de interesse na amostra;

C_p = fração de massa do elemento de interesse no padrão;

A_a = atividade do elemento de interesse na amostra;

A_p = atividade do elemento de interesse no padrão;

m_a = massa da amostra;

m_p = massa do padrão;

λ = constante de decaimento do radioisótopo ($\lambda = 0,693/t_{1/2}$), sendo $t_{1/2}$ = meia-vida;

t_a = tempo de decaimento da amostra;

t_p = tempo de decaimento do padrão.

O método de análise por ativação com nêutrons utilizando o método comparativo é o mais utilizado e geralmente aceito por todos os autores, devido à independência das constantes nucleares do núcleo bombardeado e do produto de reação (MUNITA et al., 2017).

4.2 Difração de raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, como na engenharia e ciências de materiais (VENTIERI et al., 2017), engenharias metalúrgica (PARDAL et al., 2010), química e de minas (MARIANI et al., 2013), geociências (QUEIROZ et al., 2011), além da caracterização geoquímica de cerâmicas arqueológicas (BARIA et al., 2015).

No que se refere a essa última aplicação, é a técnica mais adequada para a determinação dos minerais principais e acessórios, pois as cerâmicas contêm uma mistura de minerais argilosos, aditivos antiplásticos e seus produtos de transformação, durante o processo de queima. A difração de raios X produz informação sobre a composição mineral desses objetos, cuja interpretação, apesar de ser incipiente na região da Amazônia, é importante para o entendimento das culturas antigas, pois fornece detalhes do processo de produção das cerâmicas, como temperaturas e atmosfera de queima (STANJEK e HÄUSLER, 2004).

4.2.1 Fundamento teórico da análise por difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é um método utilizado para determinar as fases cristalinas presentes nos materiais utilizando uma fonte de raios X, que ao interagirem com os elétrons dos átomos, sofrem espalhamento coerente.

A produção da radiação X ocorre de duas formas distintas: na primeira os raios X são gerados, quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada, ou seja, ocorre quando um elemento é bombardeado com um feixe de elétrons de alta energia, sendo estes desacelerados pelos elétrons atômicos do elemento alvo, onde é obtido um espectro de radiação contínua, também chamados de raios X de frenamento ou de *Bremsstrahlung*. Na segunda, uma partícula ou um fóton incidente atinge o elétron da camada de valência do átomo, com energia cinética superior à energia de ligação do elétron atômico, podendo ocorrer a ejeção do elétron ligado de sua posição, deixando

uma vacância e promovendo o átomo a um estado energético excitado. Uma forma do átomo excitado atingir a estabilidade energética é pela transição eletrônica, na qual um elétron dos orbitais mais externos preenche a vacância previamente gerada. A diferença de energia do estado final e inicial do elétron transferido, pode ser emitida na forma de um fóton de raio X. Estes tipos de raios X são chamados de raios X característicos (JENKINS e SNYDER, 1996).

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados, sendo este espalhamento coerente ou incoerente. No primeiro, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No segundo, a onda espalhada não tem direção definida, não mantém a fase, nem a energia. Trata-se de uma colisão inelástica.

Para que ocorra a difração, a onda eletromagnética incidente deve ser da ordem da grandeza das distâncias interatômicas e ser espalhada pela matéria, de forma coerente, ou seja, sem que haja perda de energia no processo de colisão e, portanto, é consequência das interações de interferência entre duas ou mais ondas.

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário considerar a diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente (Figura 4.2). Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja,

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\Theta \quad (2)$$

onde, n é um número inteiro (ordem de difração), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar que depende dos índices de Miller (hkl) da estrutura cristalina e Θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Figura 4.2 - Difração de raios X por um cristal de acordo com a lei de Bragg.

Fonte: JENKINS, R., 1974.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem com as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital). Assim, os padrões de raios X podem ser usados para caracterizar materiais e esta é a base do método da difratometria de raios X.

4.3 Datação por Termoluminescência

A datação por luminescência é um método de análise que pode ser observado em cristais iônicos (como o quartzo, a calcita e o feldspato) e em alguns vidros (CHIAVARI et al., 2001). Ela parte do princípio que esses materiais quando expostos à radiação ionizante, devido à presença de radionuclídeos presentes no solo (^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U) e da radiação cósmica, acumulam energia em níveis metaestáveis, criados no cristal, decorrentes de defeitos na estrutura cristalina e, quando excitados, liberam esta energia em forma de luz (AITKEN, 1999; WATANABE et al., 2005; UMIJI, 2014).

Na termoluminescência (TL) a emissão de luz por um material ocorre pela excitação através do aquecimento, enquanto que na luminescência

opticamente estimulada (LOE), a emissão da luz é estimulada pela luz visível (WATANABE *et al.*, 2005).

A intensidade de luz emitida será proporcional à quantidade de estados metaestáveis, criados na rede que será, por sua vez, proporcional ao tempo em que o cristal ficou submetido às radiações ionizantes. Assim sendo, é possível calcular a idade da amostra (AITKEN, 1999; WATANABE *et al.*, 2005).

4.3.1 Desenvolvimento da técnica de datação por Termoluminescência

A datação por Termoluminescência foi desenvolvida por Martin Aitken no início de 1960, como um meio de obter a idade de materiais cerâmicos encontrados em sítios arqueológicos. Isso só seria possível, pois os grãos de quartzo e feldspato, encontrados em peças de cerâmica ou outros tipos de argila queimada agem como dosímetros, ou seja, eles são capazes de registrar a quantidade de radiação a que foram expostos (WINTLE, 2008). No caso da cerâmica, esta dose de radiação é aquela recebida pelos grãos, desde a sua queima. Uma vez que o aquecimento apaga o sinal TL anterior (AITKEN, 1999).

Assim nasceu a base do método de datação: combinando a dose encontrada nos grãos a partir de medições de TL e a taxa de dose obtida a partir de medições das frações de massa dos isótopos radioativos, no objeto de cerâmica e no sedimento que o rodeia, é obtida uma idade que representa a última queima (ou aquecimento) deste material (WINTLE, 2008).

Apesar da datação por TL ter sido anunciada oficialmente nas revistas *Nature* (AITKEN *et al.*, 1964) e *Science* (MAZESS e ZIMMERMAN, 1966), os principais artigos relacionados à esta técnica, na década de 1960, foram publicados na *Arqueometry*. O primeiro artigo publicado nessa revista (TITE e WAINE, 1962) foi uma revisão de dois trabalhos anteriores, um na Suíça de Houtermans e, outro nos EUA por Daniels. Tite e Waine (1962) atribuíram a estes dois cientistas a possibilidade de aplicar termoluminescência como um método de datação, devido à relação de proporcionalidade entre a quantidade de luz emitida e o tempo decorrido desde a última queima ou aquecimento.

Já no final dos anos 1960, era óbvio que datação por TL iria proporcionar um excelente método de determinar idades de objetos de cerâmica e verificar a autenticidade dos mesmos.

Durante os 10 anos após a sua proposta, a datação por TL em sedimentos foi raramente aplicada aos sedimentos de contextos arqueológicos (CHAWLA e SINGHVI, 1989). A principal razão foi devido à presença no sinal de TL de um componente: a exposição à luz solar, que não podia ser removido, o que por sua vez, gerava uma incerteza na determinação da magnitude deste sinal.

Huntley, em 1985, mudou para sempre a datação de sedimentos, demonstrando que o sinal mais apropriado para datar sedimentos seria aquele no qual um procedimento estimulasse os elétrons da mesma maneira como se tivessem sido estimulados na natureza, isto é, pela luz (HUNTLEY et al., 1985). Essa constatação levou ao desenvolvimento de datação utilizando luminescência opticamente estimulada (LOE) (HUNTLEY et al., 1985).

Ao longo desses mais de cinquenta anos, a datação por luminescência desempenhou e continuará a desempenhar, um papel importante no fornecimento de uma cronologia para a evolução e dispersão humana e respostas a perguntas relacionadas.

Atualmente as técnicas de datação por luminescência são aplicadas aos mais diversos tipos de materiais encontrados nos sítios arqueológicos. Contudo, os materiais queimados (objetos de cerâmica, argila queimada, etc.) ainda continuam sendo datados pela TL, mesmo diante dos avanços das pesquisas envolvendo datação de materiais queimados aplicando LOE pelo protocolo chamado *Single Aliquot Regeneration* (SAR) (WINTLE, 2008). Isso ocorre devido ao fato dessa técnica ser bem estabelecida e, ao longo de mais de cinquenta anos desde seu desenvolvimento, os diversos estudos aplicando esta técnica, comprovam a importância e confiabilidade do método, onde a incerteza na determinação da idade é entre $\pm 3\%$ e $\pm 10\%$ (CASTAING et al., 2004). Por este motivo este trabalho vai concentrar maior atenção em discutir o método de datação por termoluminescência.

4.3.2 Fundamento teórico da datação por Termoluminescência

A termoluminescência (TL) ou luminescência termicamente estimulada é um fenômeno de emissão de luz apresentado, em geral, por cristais isolantes (como quartzo, calcita, fluorita, entre outros) que ocorre em condições de aumento de temperatura, quando uma amostra desse material foi previamente irradiada com algum tipo de radiação ionizante.

Ou seja, para a emissão de TL, três ingredientes são fundamentais:

- o material deve ser um isolante ou semicondutor;
- o material deve ter absorvido energia devido à exposição à radiação;
- a emissão luminescente é liberada quando se aquece o material.

Assim sendo, um material termoluminescente não emitirá luz quando reaquecido após seu resfriamento, a menos que seja reexposto à radiação.

4.3.3 Mecanismo de Emissão Termoluminescente

A emissão de TL é, atualmente, explicada usando o modelo teórico de bandas de energias. E o modelo mais simples para a curva de emissão de TL é aquele que considera uma armadilha de elétrons, representado na Figura 4.3.

Quando o cristal recebe uma energia suficientemente intensa, como a de uma radiação ionizante, os elétrons que se encontram na banda de valência (BV) adquirem energia e são promovidos à banda de condução (BC), deixando vazios na BV. Esse vazio, deixado pela promoção dos elétrons à BC, será tratado com o nome de buraco ou lacuna. Caso o cristal não seja estimulado, os elétrons armadilhados e lacunas não receberão energia suficiente para serem desarmadilhados e permanecerão nesse estado, chamado de “estado metaestável”, por cerca de milhares de anos, considerando as armadilhas mais profundas. No entanto, quando uma energia é fornecida ao cristal, os elétrons armadilhados são excitados à banda de condução, podendo ser recapturados pelas armadilhas, retornar a banda de valência, ou então, vir a se recombinar com

lacunas. Este último caso ocorre acompanhado da emissão de luz (AITKEN, 1999; WATANABE et al., 2005; UMIJI, 2014).

Figura 4.3 - Esquema de representação do modelo de armadilha de elétrons - (a) processo de excitação devido à radiação ionizante, (b) equilíbrio metaestável, e (c) processo de estimulação ocasionado pelo aquecimento.

Fonte: AZEVEDO, R., 2011.

4.3.4 Mecanismo da datação Termoluminescente

O método da datação arqueológica por termoluminescência, como mencionado anteriormente, é um dos mais importantes métodos físicos usados na datação de materiais não orgânicos. Nesse método, a idade da amostra é calculada pela razão entre a dose acumulada (D_{ac}), isto, é a quantidade de energia absorvida devido à exposição à radiação ionizante e a taxa de dose anual (D_{an}), conforme a equação 3 (AITKEN, 1999).

$$Idade = \frac{D_{ac}}{D_{an}} \quad (3)$$

Os principais métodos para estimar a dose acumulada são: o método de doses adicionais e o método de doses regenerativas (AITKEN, 1985; WINTLE, 1972).

Nestes métodos, a dose acumulada é estimada comparando o sinal TL natural da amostra com o sinal TL de doses conhecidas, que são

fornecidas às amostras através de irradiações laboratoriais. Estes métodos podem ser aplicados em múltiplas alíquotas, uma única alíquota ou um único grão de amostra, sendo a forma mais usual a de múltiplas alíquotas (WINTLE, 2008).

No presente trabalho utilizou-se o método de doses regenerativas para determinação da dose acumulada.

Nesse método, são utilizadas múltiplas alíquotas, em uma dessas alíquotas é realizada a leitura TL referente à dose natural. Com o restante da amostra efetua-se um tratamento térmico, conhecido como “*annealing*”, para apagar todo o sinal TL natural, de modo a reproduzir a idade zero da amostra, e com isso, a distribuição dos portadores de carga na amostra, logo após a zeragem.

O sinal TL de uma alíquota desta amostra zerada é medido para verificar a intensidade luminescente, de modo a garantir o total “zeramento” do sinal TL. Em seguida, o restante da amostra zerado é dividido em alíquotas, que serão irradiadas com diferentes valores de dose de radiação, a fim de se obter a curva de calibração. A Figura 4.4 mostra o esquema da curva de calibração.

A partir do valor da leitura TL natural (TL_n) calcula-se a dose acumulada (D_{ac}), pela interpolação, utilizando a equação obtida na curva de calibração. A Figura 4.4 demonstra, visualmente, o procedimento.

Figura 4.4 - Esquema da curva de calibração da leitura TL versus dose para amostra de datação utilizando o método de doses regenerativas.

Fonte: ROCCA, R., 2012.

A taxa anual de dose anual (D_{an}) da amostra arqueológica é originada da irradiação contínua de raios cósmicos e dos radionuclídeos presentes no solo e na própria peça cerâmica. Contudo, o teor de umidade da amostra também deve ser estudado, pois a água atenua os efeitos da radiação ionizante (AITKEN, 1985).

A D_{an} é obtida a partir das concentrações de urânio, tório e potássio do solo e do próprio material, os quais podem ser convertidos em taxa de dose através de tabela citada em Aitken (1998), ou a partir da determinação da TL acumulada em dosímetros enterrados no local de estudo por dois a seis meses (WATANABE et al., 2005; UMIJI, 2014).

O ^{238}U e o ^{232}Th são os elementos radioativos originários das séries radioativas de urânio e de tório, respectivamente. As energias das partículas alfa, beta e gama emitidas em cada série são conhecidas, assim, a dose de radiação por ano pode ser calculada através da determinação dos teores de ^{238}U e ^{232}Th . O ^{40}K é igualmente radioativo. Conhecendo a porcentagem de K_2O , determina-se a contribuição desse elemento à dose anual (WATANABE et al., 2005).

Assim sendo, tanto as doses anuais de ^{238}U e ^{232}Th como de ^{40}K , podem ser computadas partindo do princípio de que a radiação natural pode variar de um local para outro, dependendo da concentração de material radioativo, no entanto, a taxa de dose anual se mantém constante com o tempo pelo fato desses elementos possuírem meia-vida muito longa (WATANABE et al., 2005; UMIJI, 2014).

4.3.5 Aplicações da datação Termoluminescente

A faixa de tempo coberta pela datação por TL, para os diferentes tipos de amostra, é de algumas dezenas à cerca de um milhão de anos. Além disso, esta técnica, diferentemente da datação por radiocarbono, apresenta a vantagem de suas amostras serem diretamente ligadas à cronologia arqueológica e as incertezas da associação podem ser evitadas. Devido a isso, a datação por TL tem sido amplamente utilizada em estudos arqueológicos com uma multiplicidade de aplicações (AITKEN, 1999).

Contudo, o impacto inicial da aplicação de TL foi na datação de cerâmicas arqueológicas, constituindo um passo revolucionário comparável com a de radiocarbono.

O preparo de objetos cerâmicos arqueológicos envolve o aquecimento, em temperatura acima de 500°C a 600°C, de um molde de argila. Essa queima elimina totalmente a TL anteriormente existente na argila e estabelece o zero do relógio arqueológico. Ademais, esses materiais são compostos de certos minerais, que, como mencionado anteriormente, apresentam propriedades dosimétricas, sendo capazes de registrar a quantidade de radiação a que foram expostos e por esta característica, são utilizados na datação arqueológica. A idade da cerâmica refere-se, portanto, ao período de tempo iniciado na queima do molde de argila até a medida de sua TL (WATANABE et al., 2005).

O grande impacto causado pela datação de cerâmicas arqueológicas ocorreu, devido ao fato das cerâmicas serem o principal foco de estudos arqueológicos, uma vez que são encontradas com frequência nos sítios, por serem duráveis e resistentes às variações climáticas, além da capacidade de fornecerem informações sobre muitos aspectos do passado, incluindo a cronologia aproximada, evitando associações.

4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Artefatos de cerâmica estão entre as inovações tecnológicas mais antigas e mais significativas da história da realização humana. O estudo de sua produção, estilo e utilização, tem promovido tanto o desenvolvimento de cronologias, quanto a compreensão das sociedades antigas (MANGUEIRA et al., 2011).

Estes artefatos apresentam uma enorme variedade de composições, métodos de produção, formas, e decorações, que foram condicionadas culturalmente e, estes estilos particulares refletem tradições que podem, hoje, ser rastreadas, através de estudos arqueométricos, de forma a contribuir com dados arqueológicos existentes.

Dentre as informações que podem ser obtidas pelos estudos arqueométricos de cerâmicas arqueológicas, a metodologia utilizada em sua manufatura, como por exemplo, a temperatura de queima é um aspecto de grande importância, pois as temperaturas de queima de cerâmicas arqueológicas dependem do período da história e da tecnologia utilizada (DOBOSZ e KRZYMINIEWSKI, 2007). Além disso, a temperatura de queima de uma cerâmica proporciona a base para o entendimento da tecnologia empregada pelos povos antigos na fabricação destes utensílios.

Vários métodos de análises como TL, LOE e RPE são usados para determinar a temperatura de queima de um fragmento cerâmico, baseando-se, sobretudo, nos estudos da mudança das características físicas que ocorrem quando a argila sofre aquecimento (NUNES, 2009).

Contudo, a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem sido a técnica mais utilizada na determinação da temperatura de queima de materiais cerâmicos, por ser um método bem estabelecido para esse tipo de material.

RPE é um processo físico envolvendo o spin eletrônico dentro de um campo magnético. O princípio da aplicação desta técnica é baseado na medida do campo magnético, no qual centros paramagnéticos entram em ressonância com radiação monocromática, com frequência na faixa das microondas.

4.4.1 Desenvolvimento da técnica de determinação da temperatura de queima por Ressonância Paramagnética Eletrônica

Desde o trabalho pioneiro de Shepard (1937) e Matson (1939), técnicas de identificação da temperatura de queima de artefatos cerâmicos foram multiplicadas, refinadas e seu estudo tornou-se tão importante quanto os estudos de decoração ou morfologia.

No entanto, Gosselain (1992) afirma que as pesquisas arqueométricas que contêm informações a respeito da temperatura de queima exploram indevidamente este recurso. Na grande maioria dos casos, as temperaturas

identificadas não fazem parte de qualquer raciocínio arqueológico, mas são simplesmente citadas como informação tecnológica suplementar.

Esse problema é oriundo da dificuldade de definir claramente o completo significado destas temperaturas de queima de acordo com o raciocínio arqueológico.

Porém, quando a abordagem arqueométrica vai além da mera identificação de temperaturas de queima e considera parâmetros como atmosfera de queima ou taxa de aquecimento, o estudo proporciona informações valiosas, para inferir sobre como as peças cerâmicas foram feitas e sobre os métodos utilizados pelos artesãos para controlar esses parâmetros. Essas informações são de grande impacto no estudo arqueométrico, uma vez que, controlar tais procedimentos não determina apenas a possibilidade de produção de produtos manufaturados, como também o de gerar as inovações necessárias para melhorar a qualidade dos mesmo (GOSSELAIN, 1992).

É devido a esses motivos, que atualmente, a identificação da temperatura de queima de artefatos cerâmicos se tornou um recurso padrão em programas de pesquisas arqueométricas. Dentre as técnicas mais utilizadas para esse fim, encontra-se a ressonância paramagnética eletrônica, ou ressonância de spin eletrônico (RPE). Sua origem remonta a 1944 com os trabalhos de Yevgeny Zavoisky, da Kazan State University, e Brebis Bleaney, da Universidade de Oxford (IKEYA, 1993). Os diversos estudos, aplicando a ressonância paramagnética eletrônica na determinação da temperatura de queima de materiais cerâmicos, fez com que esta técnica, atualmente, esteja bem estabelecida para o estudo de materiais que possuam pares de elétrons desemparelhados.

4.4.2 Fundamento teórico da determinação da temperatura de queima por Ressonância Paramagnética Eletrônica

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica é um tipo de espectroscopia que envolve a absorção de energia de uma fonte de microondas por uma amostra colocada em um campo magnético externo (TOMINAGA, 1993). Sendo assim, o fenômeno de RPE pode ser observado, em princípio, para qualquer sistema de elétrons que possui um spin resultante não nulo, ou seja,

elétrons desemparelhados, uma vez que estes sistemas podem interagir com o campo magnético (BAFFA, 1984).

A técnica de RPE se baseia no desdobramento de níveis de energia correspondentes ao spin, mediante a aplicação de um campo magnético $\vec{H}$ (TOMINAGA, 1993).

O sistema mais simples para estudar os princípios da RPE é o caso de um elétron colocado em um campo magnético; este sistema possui dois níveis de energia e spin eletrônico $S = 1/2$. Na ausência de campo magnético os níveis de energia são degenerados, mas são desdobrados na presença deste (TOMINAGA, 1993). Então, sobre a ação de um campo magnético externo, a direção do spin, inicialmente em direção aleatória, alinha-se conforme a direção do campo magnético, ficando o spin paralelo ao campo ou contrário a este.

De acordo com a física clássica o momento magnético $\vec{\mu}$ interage com o campo magnético $\vec{H}$ apresentando uma energia de interação E contínua:

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (4)$$

Na mecânica quântica esta energia possui valores bem definidos, isto é, E é quantizado. Por isso a equação 4 pode ser trocada por um Hamiltoniano de interação, dado por:

$$\hat{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (5)$$

Sabendo que o momento magnético correspondente ao spin do elétron é dado por:

$$\vec{\mu} = - g \cdot \beta \cdot \vec{S} \quad (6)$$

onde β é o magnéton de Bohr, que é uma constante física e a unidade natural para expressar o momento de dipolo magnético de um elétron [$\mu_B = e\hbar/(2m_e)$]; $\vec{S}$ é o spin eletrônico; e g é o ou fator de desdobramento espectroscópico (ou fator de Landé), cujo valor é característico da espécie.

Pode-se substituir a equação 5 na equação 6, obtendo:

$$\hat{H} = g \cdot \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (7)$$

Esta Hamiltoniana descreve o efeito Zeemann, ou seja, descreve a energia necessária para a mudança de estado do spin sob um campo magnético externo e depende do campo magnético H e da energia do momento magnético. Sua solução fornece as possíveis energias para o sistema. Para um campo magnético H_0 na direção z tem-se:

$$E = g \cdot \beta \cdot H \cdot M_s \quad (8)$$

onde M_s é o número quântico magnético e s indica que, como os spins são quantizados, tomam algumas orientações permitidas em relação ao campo magnético, correspondentes às energias distintas.

Para o caso do sistema de dois níveis de energia, onde $S = 1/2$, as energias obtidas como solução para a equação são:

$$E_+ \left(M_s = +\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot H \quad (9)$$

$$E_- \left(M_s = -\frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot H \quad (10)$$

Pode-se induzir transições fornecendo ao sistema uma quantidade de energia $\Delta E = g\beta H$. Assim, se para o sistema for fornecido energia através de uma fonte de microondas de frequência ν , a condição para a transição espectroscópica será dada por:

$$E_- - E_+ = h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H_0 \quad (11)$$

onde h é a constante de Plank.

Se variarmos o valor de H_0 , pode-se encontrar o campo de ressonância e conseqüentemente o fator g , que indica a posição do espectro em função ao campo magnético, já que:

$$g = \frac{h\nu}{\beta} \cdot \frac{1}{H_0} \quad (12)$$

A absorção de energia gera um espectro que normalmente é registrado na forma da primeira derivada da absorção e está mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Esquema simplificado do princípio de RPE.

Fonte: HAZENFRATZ, R., 2014.

O fator g é um importante parâmetro do espectro de RPE, pois elétrons desemparelhados em diferentes ambientes terão fatores g ligeiramente diferentes, resultando na aparência do sinal característico para diferentes centros paramagnéticos em diferentes campos magnéticos. Além disso, a partir desse fator, é possível obter informação acerca da estrutura eletrônica do centro paramagnético de um íon, caracterizando os centros responsáveis pela absorção.

Esse fato possui importância analítica para as aplicações da técnica de RPE, já que diferenças no fator g podem ser monitoradas para a determinação da temperatura de queima e datação de objetos arqueológicos, por exemplo, (HAZENFRATZ, 2014).

Para a identificação da temperatura de queima de 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 bastando, para isso, efetuar sucessivo aquecimento do material a diferentes temperaturas monitoradas por RPE até que o valor de g sofra uma variação (BENSIMON et al., 1998). A temperatura ou faixa de temperatura em que isso ocorre é a temperatura na qual o material cerâmico foi queimado. Desta forma, quando a temperatura de queima de uma determinada amostra for ultrapassada, a estrutura do material será afetada e o espectro do RPE resultante mostrará uma variação no valor de g (FELICISSIMO et al., 2010).

5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS MÉTODOS ESTATÍSTICOS

A classificação das amostras de cerâmicas em grupos estatisticamente e arqueologicamente significantes é o objetivo básico dos estudos de proveniência. Para estes fins têm sido aplicadas técnicas estatísticas multivariadas, como a análise de agrupamentos, análise discriminante, análise de componentes principais, etc., com o propósito de simplificar a estrutura de dados; ordená-los e agrupá-los; investigar a dependência entre as variáveis; realizar as previsões e executar os testes de hipóteses (HAZENFRATZ et al, 2016).

A aplicação de tais técnicas requer uma base de dados bem comportada em relação aos valores discrepantes, aos valores faltantes, às condições de normalidade e em relação às diferenças entre as magnitudes das variáveis determinadas.

5.1 Transformação dos dados

Antes de iniciar qualquer análise estatística para interpretação dos resultados, faz-se necessário realizar uma transformação de dados, que mude a forma da distribuição original dos mesmos, para corrigir possíveis assimetrias e desvio da distribuição normal; reduzir o impacto de dados discrepantes, trazendo-os mais próximos à massa dos dados; e reduzir distância entre casos ou amostras com variáveis cujos valores variam em ordem de magnitude. Uma vez que, as frações de massas medidas em experimentos arqueométricos de caracterização química são normalmente obtidas em unidades como ng.g^{-1} , $\mu\text{g.g}^{-1}$ e mg.g^{-1} , e a aplicação de métodos estatísticos multivariados para tratar variáveis sem essa restrição poderiam gerar falsas interpretações na estrutura de correlação e nos resultados (HAZENFRATZ, 2014).

Uma das transformações mais comuns, em estudos arqueométricos é a transformação em logaritmos de base decimal, denotada por $\log_{10}(x)$. Algumas das razões para usar a transformação logarítmica é o fato das variáveis com valores extremos muito elevados, representadas por distribuições com caudas longas, tornarem-se mais simétricas após uma transformação logarítmica, o que, por sua vez, é útil para representações gráficas, e o fato dessas variáveis serem convertidas em valores compatíveis entre si em ordem de magnitude, podem diminuir o peso das variáveis com maior variância absoluta (BAXTER e FREESTONE, 2006).

5.2 Análise de dados discrepantes (*outliers*)

Qualquer conjunto de medidas pode apresentar valores que incorporam erros sistemáticos, dentre os quais, os mais prováveis, ocorrem devido a erros oriundos do equipamento de medida e a erros durante a preparação da amostra (BECKMAN e COOK, 1983; MAHALANOBIS, 1936). A presença desses valores pode causar distorções nos resultados e levar a interpretações errôneas (BARCELÓ et al., 2005). Em vista disso, é de grande importância sua detecção. Dessa forma, nesta tese de doutoramento, foram estudadas as amostras discrepantes ou *outliers*, que são resultados inconsistentes, os quais diferem significativamente da maioria das amostras.

O procedimento adotado para a análise de amostras discrepantes foi um teste baseado na distância de *Mahalanobis* (D_i) utilizando a estatística lambda de *Wilks* ($D_{\text{crítico}}$) (OLIVERIA e MUNITA, 2003).

$$D_i = \sqrt{(x_i - \bar{x})^T S^{-1} (x_i - \bar{x})} \quad (13)$$

na qual S é a matriz de covariância amostral, calculada por meio da equação:

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^T (x_i - \bar{x}) \quad (14)$$

onde, $(x_i - \bar{x})$, representa o vetor da diferença entre os valores da medida e a média dos valores do grupo.

$$D_{\text{crítico}} = \frac{p(n-1)^2 F_{p, n-p-1, \alpha/n}}{n(n-p-1 + p F_{p, n-p-1, \alpha/n})} \quad (15)$$

no qual, n é o numero de amostras, p é o número de variáveis, F é a distribuição de *Fisher*, α é o nível de significância adotado.

As amostras que obtiverem distâncias quadráticas de *Mahalanobis* maiores que o valor crítico de *Wilks* são consideradas como discrepantes, de acordo com o método, e devem ser eliminadas do conjunto de dados. O procedimento deve, então, ser repetido para as amostras restantes, somente sendo finalizado, quando os valores da distância quadrática de *Mahalanobis*, encontrados, forem menores que o valor crítico de *Wilks*.

5.3 Análise de agrupamentos

A análise de agrupamentos, também conhecida como análise de *Cluster*, é uma técnica estatística, que tem como objetivo segregar elementos em grupos homogêneos em função do grau de similaridade entre os indivíduos, a partir de variáveis predeterminadas, de modo que cada objeto seja semelhante aos demais no agrupamento, buscando, assim, maximizar a homogeneidade dos objetos dentro dos grupos, e maximizar a heterogeneidade entre os demais grupos (FÁVERO et al., 2009; HAIR et al., 2005).

Esta análise é uma técnica exploratória, uma vez que, ao estudar uma estrutura de grupos, possibilita avaliar a dimensionalidade dos dados e levantar hipóteses relacionadas à estrutura (associações) dos objetos (JOHNSON e WICHERN, 2007).

O propósito da análise de agrupamentos, neste trabalho, foi realizar uma inspeção dos resultados, através de uma classificação preliminar por meio do agrupamento de amostras de cerâmica semelhantes, de acordo com a composição química.

Segundo Fávero et al. (2009), a análise de agrupamentos pode ser dividida nas seguintes etapas:

- análise das variáveis e dos objetos a serem agrupados (seleção de variáveis, identificação de *outliers* e padronização);
- seleção da medida de distância ou semelhança entre cada par de objetos;
- seleção do algoritmo de agrupamento;
- escolha da quantidade de agrupamentos formados;
- interpretação e validação dos agrupamentos.

Após a seleção das variáveis, a padronização e a exclusão das amostras discrepantes, as próximas etapas relacionam-se à escolha métrica de distância e o algoritmo de agrupamento que será utilizado no estudo, uma vez que, a formação dos grupos decorre do critério de distância entre os vetores de dados e do método de agregação escolhido.

Os algoritmos de agrupamento são métodos para dividir um conjunto de n observações em g grupos, de forma que os membros de um grupo sejam mais semelhantes entre si do que membros de diferentes grupos.

Na literatura, são encontrados vários algoritmos de agrupamentos (BARROSO e ARTES, 2003; BUSSAB et al., 1990; MINGOTI, 2007), sendo a maioria classificada em dois grandes grupos: hierárquicos e não-hierárquicos.

Os algoritmos mais usados são os hierárquicos e dentro desse grupo se destacam os seguintes métodos:

- *Single Linkage*;
- *Complete Linkage*;
- *Average Linkage*;
- *Centroid*;
- *Ward*.

O que os diferencia é a maneira como as distâncias são calculadas entre os grupos já formados e os que faltam a ser formados (FÁVERO et al., 2009; HAIR et al., 2005; MINGOTI, 2007).

Além do algoritmo, a aplicação da análise de agrupamentos exige a seleção da medida de distância entre as amostras para os cálculos, com o objetivo de agrupar os objetos mais próximos, segundo o critério adotado (HAZENFRATZ; 2014). Existem diversas maneiras de medir a distância entre os objetos, contudo, as medidas mais comuns de similaridade são as de distância, em especial, a distância euclidiana simples e a quadrática (FÁVERO et al., 2009).

Para a análise de agrupamentos realizada nesse trabalho, selecionou-se um modelo matemático que se aproxima da realidade do estudo, onde, a distância Euclidiana quadrática foi selecionada como medida de distância. Nessa medida de similaridade, a distância entre duas observações (i e j) corresponde à soma dos quadrados das diferenças entre i e j para todas as p variáveis.

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2 \quad (16)$$

Segundo Hair et al. (2005), o método ideal para representar o agrupamento quando a distância Euclidiana e suas derivadas são utilizadas, além de ser adequado para diferenciar resultados experimentais com menor perda de informação, é o método de Ward. Esse método busca agrupar as observações que apresentam menor soma dos quadrados dentro dos grupos. Trata-se de um método que tende a proporcionar grupos com aproximadamente o mesmo número de observações (HAIR et al., 2005).

Apesar de sua simplicidade, a análise de agrupamentos fornece um ponto de partida para a identificação de grupos, a partir do qual outras técnicas multivariadas que consideram a estrutura de correlação das variáveis devem ser aplicadas para o refinamento dos mesmos (MUNITA, 2005).

5.4 Análise Discriminante

A análise discriminante é uma técnica da estatística multivariada, utilizada para discriminar e classificar elementos. Para alcançar este objetivo, a análise discriminante gera funções discriminantes (combinações lineares das

variáveis) que ampliam a discriminação dos grupos descritos pelas categorias de determinada variável dependente (FÁVERO et al., 2009).

Esta análise consiste em obter funções matemáticas capazes de classificar um indivíduo x (uma observação x) em uma de várias populações π_i ($i = 1, 2, \dots, g$), com base em medidas de um número p de características, buscando minimizar a probabilidade de má classificação, isto é, minimizar a probabilidade de classificar erroneamente um indivíduo em uma população π_i , quando este pertence a população π_j , ($i \neq j$) $i, j = 1, 2, \dots, g$ (MINGOTI, 2007).

Contudo, para aplicação desta técnica, é necessário que os grupos de cada elemento amostral sejam predefinidos, ou seja, é necessário que a divisão dos elementos amostrais, em g grupos, tenha sido feita previamente.

A análise de agrupamentos pode auxiliar no encontro dos grupos iniciais, podendo o pesquisador utilizar a análise discriminante para avaliar o poder de discriminação (MINGOTI, 2007). Assim sendo, a análise discriminante comporta-se como uma técnica confirmatória da análise de agrupamentos. Ou seja, análise discriminante permite avaliar as taxas de classificações incorretas e validar ou não os grupos formados na análise de agrupamentos.

5.5 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA – do inglês *Principal Component Analysis*) é um método que tem por finalidade básica, transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão, denominadas como componentes principais. Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais; são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação em termos da variação total contida nos dados, com menor perda possível da informação (VARELLA, 2008).

A análise de PCA é uma maneira de identificar a relação entre características de dados. É bastante útil quando os vetores de características têm muitas dimensões e/ou quando uma representação gráfica não é possível. Uma vez que, segundo Varella (2008) esta técnica pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento. A análise agrupa os elementos segundo suas variâncias,

ou seja, segundo seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características.

Ademais, a análise de componentes principais é um método exploratório, porque auxilia na elaboração de hipóteses gerais, a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados, nos quais hipóteses prévias são testadas. Por esse motivo, é frequentemente associada a outros métodos de análise estatística, como a análise de agrupamentos e análise discriminante, com o objetivo de obter a classificação de amostra em grupos.

5.6 Estudo de seleção de variáveis: Análise Procrustes

As bases de dados originadas em estudos arqueométricos são frequentemente analisadas por diversas técnicas estatísticas multivariadas, como análise de agrupamentos, análise discriminante e análise de componentes principais. Contudo, seu uso pode ser problemático, podendo levar a interpretações incorretas, ao utilizarem-se muitas variáveis desnecessárias (HAZENFRATZ, 2014).

O método de análise Procrustes é uma ferramenta eficiente para redução da dimensionalidade dos dados, em estudos composicionais, por meio da eliminação de variáveis, sem alterar a estrutura dos dados. As vantagens desta redução residem no fato de se facilitar a interpretação dos dados, a economia de materiais e a redução do tempo de análise (KRZANOWSKI, 1987; KRZANOWSKI, 1996).

Na análise Procrustes, inicialmente, os dados observados em uma matriz de dados $\mathbf{X}$, com p variáveis e n indivíduos, são transformados em escores dos componentes principais correspondentes. Então, é determinado um número apropriado de componentes principais k , para representar a variabilidade dos dados de maneira satisfatória. A quantidade k pode ser decidida de maneira formal, usando métodos disponíveis, ou informalmente (KRZANOWSKI, 1987). No entanto, o objetivo é selecionar q das variáveis originais, onde $q < p$ e $p \geq k$ esperando que as variáveis selecionadas representem a verdadeira estrutura dos dados. A seguir, considera-se $\mathbf{Y}$, a matriz ($n \times k$) dos escores das componentes principais que produz a melhor aproximação da configuração dos dados originais.

Considera-se $\tilde{\mathbf{X}}$ a matriz de dados que contém somente as k variáveis selecionadas, e $\tilde{\mathbf{Z}}$ a matriz dos escores dos componentes principais do conjunto reduzido de dados.

Se a verdadeira dimensão dos scores dos dados é k , então $\mathbf{Y}$ pode ser vista como a verdadeira configuração, enquanto $\tilde{\mathbf{Z}}$ é a aproximação correspondente da configuração baseada somente nas q variáveis. A análise Procrustes é então realizada para medir a discrepância entre a verdadeira configuração, $\mathbf{Y}$, e a obtida pelo subconjunto de dados, $\tilde{\mathbf{Z}}$, utilizando o ajuste entre as duas configurações pela soma de quadrados residual (M^2), que mede a perda de informação sobre a estrutura dos dados, quando somente as q variáveis selecionadas são usadas ao invés das p variáveis originais.

A análise Procrustes minimiza o traço da matriz de quadrados da diferença entre as duas configurações:

$$\text{Min Traço} = \{(\mathbf{Y} - \tilde{\mathbf{Z}})(\mathbf{Y} - \tilde{\mathbf{Z}})^T\} \quad (17)$$

sob translação, rotação e reflexão de $\tilde{\mathbf{Z}}$.

A solução pode ser obtida rotacionando $\tilde{\mathbf{Z}}$ para $\tilde{\mathbf{Z}}\mathbf{Q}$. A matriz de rotação é dada por $\mathbf{Q} = \mathbf{U}\mathbf{V}^T$, onde $\mathbf{V}\mathbf{D}\mathbf{U}^T$ é a decomposição em valores singulares de $\mathbf{Y}^T\tilde{\mathbf{Z}}$ e então:

$$M^2 = \text{traço} \{ \mathbf{Y}\mathbf{Y}^T + \tilde{\mathbf{Z}}\tilde{\mathbf{Z}}^T - 2\mathbf{Y}\mathbf{Q}^T\tilde{\mathbf{Z}}^T \} = \text{traço} (\mathbf{Y}\mathbf{Y}^T) + \text{traço} (\tilde{\mathbf{Z}}\tilde{\mathbf{Z}}^T) - 2 \text{traço} (\mathbf{D}) \quad (18)$$

O melhor subconjunto de variáveis apresentará o menor valor de M^2 entre todos os subconjuntos possíveis.

Para a escolha das variáveis, que irão compor o subconjunto, pode-se utilizar o seguinte procedimento:

- Considerar inicialmente $q = p$, e para k fixo, calcular a matriz $\mathbf{Y}$ de escores dos componentes principais.
- Obter as matrizes $\tilde{\mathbf{Z}}$ de escores dos componentes principais de cada um dos subconjuntos de variáveis selecionadas.

- Calcular M^2 , através da Equação 18, para a matriz $\mathbf{Y}$ e para cada uma das outras matrizes $\tilde{\mathbf{Z}}$ de escores e identificar o subconjunto de variáveis que resulta no menor M^2 .

Um diagrama resumido ilustrando a dinâmica de aplicação do método é mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Diagrama ilustrativo do método Procrustes para seleção de variáveis.

Fonte: Autora da tese.

O método explicado brevemente para o método de Procrustes é repetido até o ponto em que M^2 seja maior que um valor crítico e quando i variáveis são removidas (KRZANOWSKI, 1996):

$$M^2 \geq (1 + c^2) \hat{\sigma}^2 X^2 [0,95 n k - 0,5 k (k+1)] \quad (19)$$

onde,

$$c = \sqrt{\frac{(p-i-k)}{(p-k)}} \quad (20)$$

sendo $\hat{\sigma}^2$ um estimador conveniente para a variância amostral de $\mathbf{X}$.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Nas seções subsequentes, são apresentadas as metodologias empregadas na aplicação de cada técnica analítica, bem como a amostragem e os materiais necessários para a obtenção dos resultados.

6.1 Amostragem

As amostras de cerâmicas arqueológicas do Sambaqui Monte Castelo, estudadas neste trabalho, provenientes da reabertura do “corte 4”, foram coletadas em escavações do grupo ArqueTrop, da equipe do Prof. Dr. Eduardo Góes Neves e pertencem ao acervo do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE-USP).

Esta tese de doutoramento é o primeiro estudo que visa analisar cerâmicas de fase Bacabal, utilizando técnicas arqueométricas, com o intuito de obter informações que permitam melhor compreender essa fase cultural ceramista e a ocupação humana para o alto rio Guaporé. Pelo fato de ter sido encontrado material cerâmico Bacabal no sambaqui Monte Castelo, apenas da superfície à 140 cm, selecionaram-se 84 fragmentos cerâmicos que englobassem de forma satisfatória esse contexto, cujas estratigrafias são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Estratigrafia dos fragmentos cerâmicos analisados.

Total de amostra	Estratigrafia (cm)
10	30 - 40
10	0 - 80
10	0 - 90
9	20 - 90
18	80 - 90
10	90 - 100
10	100 - 110
4	120 - 130
3	130 - 140

Fonte: Autora da tese.

6.2 Procedimento experimental das amostras para AAN

Inicialmente, os fragmentos cerâmicos foram lavados com água Milli Q. Utilizando-se uma escova de cerdas finas, foi feita a limpeza dos fragmentos, de modo a retirar o excesso de sedimento em sua superfície e, em seguida, os fragmentos foram colocados para secar, ao ar.

Considerando que o fragmento cerâmico ficou em contato direto com o solo e sedimentos, durante o contexto deposicional no sítio arqueológico, e que tenham ocorrido alterações de suas superfícies, pelo contato direto com o meio, para evitar contaminação nas análises, a superfície lateral dos fragmentos cerâmicos foi lixada com uma broca de desgaste de carbeto de tungstênio, adaptada a uma furadeira de velocidade regulável.

A seguir, cerca de 500 mg de amostra na forma de pó foram obtidos a partir de pequenos orifícios na parte lateral do fragmento, evitando-se que a broca atravessasse suas paredes, onde, frequentemente, havia alguma decoração.

Esse pó foi, então, recolhido, secado em estufa a 104 °C por 24 horas e armazenado em dessecador, a fim de eliminar umidade ou água higroscópica contida nas amostras (MUNITA et al., 2003).

Os múltiplos orifícios, em lados diferentes, dos fragmentos cerâmicos são indicados para a obtenção de uma alíquota mais representativa do fragmento amostrado (BISHOP et al., 1988). A utilização de broca de carbeto de tungstênio tem como objetivo diminuir o efeito de eventuais contaminações nas análises elementares. Mesmo com esse procedimento, contaminações significativas de Co podem ocorrer pela utilização de brocas desse material (ATTAS et al., 1984).

Para análise, aproximadamente 100 mg de cada amostra foram pesadas, seladas em invólucros de polietileno e envoltas em papel alumínio. Uma série de cinco amostras, juntamente com 100 mg dos materiais de referência *Constituent Elements in Coal Fly Ash – Standard Reference Material (NIST - SRM 1633b)* utilizado como padrão de referência para o método comparativo de AAN e o *Trace Elements in Soil (IAEA - Soil – 7)* utilizado como amostra, durante todo o processo analítico, para controle de qualidade, foram acondicionadas em um cilindro de alumínio e irradiadas por oito horas no Reator IEA – R1 do IPEN – CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Os materiais mais frequentemente empregados para empacotar as amostras a serem irradiadas são: o polietileno, o quartzo e o alumínio. O polietileno é um material que se utiliza frequentemente para empacotar as amostras em irradiações de duração moderada. Esse material foi escolhido para ser utilizado neste trabalho, devido a suas propriedades físicas, mecânicas e por não possuir produtos de ativação, que interfiram na análise das amostras.

Os invólucros utilizados para selar as amostras a serem irradiadas foram confeccionados com folhas de polietileno e papel celofane transparente. Antes de produzir os invólucros, as folhas de polietileno e celofane, foram limpas com álcool etílico.

Para confeccionar os invólucros, as folhas de polietileno e celofane foram dobradas ao meio, onde a de polietileno foi colocada dentro da dobradura de celofane e, em seguida, as folhas foram “seladas” com um selapack. Após a selagem, cada retângulo foi recortado separadamente.

O alumínio foi utilizado para envolver as amostras de forma a proteger de eventuais contaminações. No entanto, o alumínio é um material que se ativa consideravelmente, seus produtos de ativação são ^{28}Al de 2,3 minutos de meia vida com nêutrons térmicos e ^{24}Na de 15 horas de meia vida com nêutrons rápidos. Assim sendo, esses produtos devem ser deixados decair por tempo suficiente, para que sua atividade resulte inofensiva.

Após 5 dias decorridos da irradiação, as amostras foram retiradas do papel alumínio sendo, em seguida, acondicionadas em cápsulas de polímero e mantidas em castelinhos de chumbo, até o dia das medidas dos gamas de decaimento.

Duas séries de medidas foram feitas, determinando, após 6-7 dias de decaimento K, La, Lu, Na, Sm, U e Yb, e após 25-30 dias de decaimento, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Th e Zn. O tempo de contagem das amostras da primeira série de medidas foi de 2 horas e o tempo de contagem para a segunda série de medidas foi de 3 horas.

As medidas da radiação gama de decaimento das amostras, com atividade induzida, foram realizadas utilizando um sistema automático para troca de amostras, instalado em um detector de Ge hiperpuro da Canberra. O detector possui eficiência relativa de 25%, resolução de 1,90 keV no pico 1332 keV do ^{60}Co , um analisador multicanal S – 100 com 8192 canais e eletrônica associada.

Os espectros da radiação-gama foram obtidos e analisados pelo programa *Genie – 2000 NAA Processing Procedure*, desenvolvido pela *Canberra*.

6.3 Procedimento experimental das amostras para DRX

Foram selecionados 10 fragmentos cerâmicos do sambaqui Monte Castelo, a partir das análises estatísticas dos dados de AAN, de forma a amostrar os grupos de composição química elementar, definidos. As amostras são apresentadas na Tabela 6.2.

Uma porção de aproximadamente 100 mg de amostra na forma de pó, de um total de dez amostras, foram separadas para as medidas de difração de raios X. O pó, com diâmetro de 100 *mesh*, foi colocado no centro do porta-amostra de vidro com dimensões de 20 x 20 x 0,5 mm, feito um esfregaço para retirar o excesso de material e obter uma distribuição uniforme e lisa, de modo a facilitar a difração do feixe de raios X, e por fim, o porta-amostra foi acoplado no goniômetro do difrator.

Tabela 6.2 - Relação das cerâmicas selecionadas para o estudo de DRX de acordo com o grupo formado após a análise estatística multivariada.

Amostra	Grupo
CSQCA 27	Grupo 1
CSQCA 84	Grupo 1
CSQCA 86	Grupo 1
CSQCA 87	Grupo 1
CSQCA 70	Grupo 2
CSQCA 71	Grupo 2
CSQCA 76	Grupo 2
CSQCA 31	Grupo 3
CSQCA 40	Grupo 3
CSQCA 56	Grupo 3

Fonte: Autora da tese.

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X da RIGAKU, modelo *Mineflex II*, com tensão e corrente de operação de 30 kV e 15 μ A respectivamente. Os raios X utilizados nas medidas, foram os provenientes da banda K_{α} do cobre, que possuem comprimentos de onda (λ) de 1,5418 Å. Usando

passo de $0,02^\circ$ com 3 segundos de leitura para cada passo, iniciando em 10° e terminando em 90° .

Os dados dos difratogramas foram analisados através do programa Crystallographica Search-Match, versão 11 (CSM, 2011).

6.4 Procedimento experimental das amostras para datação por TL

Como mencionado anteriormente, os objetos de cerâmicas são compostos de certos minerais, dentre os quais, o quartzo é um material termoluminescente, que apresenta propriedades dosimétricas capazes de registrar a quantidade de radiação a que foi exposto.

Devido a esse fato, a datação pela técnica de TL, a partir da inclusão de quartzo, consistiu basicamente em lixar a camada superficial das cerâmicas para remover as impurezas e eliminar a fração da amostra, que esteve exposta à luz branca. A seguir, o fragmento foi cuidadosamente pulverizado em um almofariz de ágata. Posteriormente, peneirou-se o pó para obter uma granulometria de 80 mesh.

O pó obtido foi submetido ao seguinte tratamento químico.

Inicialmente, em um béquer de teflon, adicionou-se o pó da amostra e água Milli-Q para umidificar as amostras antes da limpeza. Após remover a água, adicionaram-se 15 ml de H_2O_2 30% v/v, no qual permaneceu em repouso por 24 horas, com o objetivo de eliminar toda a matéria orgânica presente na amostra. Posteriormente, lavou-se o material com água Milli-Q, a fim de retirar todo o peróxido de hidrogênio, por meio de processo de decantação.

Em seguida, transferiu-se a amostra para um béquer de teflon e adicionam-se 15 ml de HF 50%; o béquer permaneceu em repouso por 45 min; a adição do ácido fluorídrico teve como objetivo eliminar os carbonatos presentes na amostra, retirar uma fina camada da superfície do quartzo, para eliminar toda a radiação α incidente no quartzo.

O procedimento de enxágüe com água Milli-Q foi repetido até a retirada total do ácido. Na terceira etapa, adicionam-se 15 ml de HCl 10%, mantendo-o em repouso por 3 horas. Desta forma eliminaram-se os fluoretos formados pela

reação do material com o HF. Por fim, lavou-se, novamente, a amostra com água Milli-Q, até a retirada de todo o ácido e a limpeza total da amostra em pó. Finalmente, secou-se a amostra em estufa a 100 °C durante 30 min e, posteriormente, submeteu-se a mesma, à separação magnética, usando ímã de Nd, para remover todo material de caráter magnético presente.

Vale ressaltar que todo o procedimento de preparação das amostras foi realizado em uma sala especial, iluminada apenas com lâmpadas vermelhas, para evitar a perda do sinal de TL natural das amostras.

O resíduo obtido ao final do tratamento químico, foi submetido ao método de datação, por regeneração total MAR (*Multiple Aliquot Regenerative Dose*). Na técnica de datação por múltiplas alíquotas, diferentes alíquotas da amostra são utilizadas para construir a curva de calibração, para a estimação da dose acumulada (JAIN et al., 2003).

A dose acumulada, nesse trabalho, foi calculada por dose regenerativa, onde foi utilizado o seguinte procedimento:

As amostras foram divididas em várias frações (Tabela 6.3), com aproximadamente 4 mg, dentre as quais, uma fração foi utilizada para medir a TL natural (sem irradiação no laboratório e devidamente protegida de qualquer exposição à luz ou tratamento térmico). As demais frações, utilizadas para as doses regenerativas, foram submetidas a um tratamento térmico, onde as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura final de 500 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/segundo permanecendo em 500 °C por 10 segundos para apagar seu sinal de TL natural. Após zerar o seu sinal de TL natural, foram aplicadas doses regenerativas, usadas para levantar a curva de calibração. As amostras com doses regenerativas, foram, então, aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura final de 200°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/segundo, permanecendo em 200 °C por 10 segundos, para apagar o sinal de TL dos picos de baixa temperatura que são muito instáveis e, em seguida, foram feitas as medidas de TL.

Tabela 6.3 - Separação das amostras para aplicação do protocolo MAR.

Amostra	Doses regenerativas e quantidade de alíquotas
CSQCA 31	Natural (8 alíquotas), 1 Gy (4 alíquotas) , 2 Gy (4 alíquotas), 4 Gy (4 alíquotas), 10 Gy (4 alíquotas).
CSQCA 40	Natural (12 alíquotas), 1 Gy (4 alíquotas) , 2 Gy (4 alíquotas), 4 Gy (4 alíquotas), 10 Gy (5 alíquotas).
CSQCA 70	Natural (12 alíquotas), 1 Gy (4 alíquotas) , 2 Gy (4 alíquotas), 4 Gy (4 alíquotas), 10 Gy (6 alíquotas).
CSQCA 71	Natural (13 alíquotas), 1 Gy (3 alíquotas) , 2 Gy (2 alíquotas), 3 Gy (4 alíquotas), 4 Gy (4 alíquotas), 10 Gy (6 alíquotas).
CSQCA 84	Natural (12 alíquotas), 1 Gy (4 alíquotas) , 2 Gy (4 alíquotas), 4 Gy (4 alíquotas), 10 Gy (6 alíquotas).
CSQCA 87	Natural (12 alíquotas), 1 Gy (4 alíquotas) , 2 Gy (4 alíquotas), 4 Gy (4 alíquotas), 10 Gy (6 alíquotas).

Fonte: Autora da tese.

As medidas de termoluminescência foram feitas em um equipamento leitor de TL/LOE *Risø TL/OSL Luminescence Reader Model TL/OSL DA – 20* equipado com uma fonte radioativa de partículas β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com taxa de dose de 0,081 Gy/segundo. Neste leitor, cada amostra foi lida e irradiada no próprio equipamento, desta forma, a massa de cada alíquota se manteve constante, durante todo o processo.

6.5 Procedimento experimental das amostras para a determinação da temperatura de queima por RPE

Para a determinação da temperatura de queima foram separadas alíquotas de, aproximadamente, 40 mg do pó obtido dos fragmentos cerâmicos na preparação de amostras para AAN, de forma a obter um conjunto de 11 cápsulas para cada amostra separada.

As alíquotas foram, posteriormente, transferidas para cadinhos de porcelana para queima, em mufla, a partir de 400 °C, em incrementos de 50 °C, até 850 °C, por 20 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Assim sendo, foram submetidas à RPE dez alíquotas queimadas, em mufla, e uma “natural” (não queimada) para cada amostra.

A seleção do intervalo, de queima das amostras, deve-se ao fato da maioria das cerâmicas arqueológicas apresentarem temperatura de queima entre 500 e 900 °C. Ademais, a taxa de aquecimento adotada neste procedimento é

adequada para evitar efeitos cinéticos e rachaduras nas amostras (BENSIMON et al., 1998).

O sistema de medição, utilizado para determinar a temperatura de queima, pela técnica de RPE, foi um espectrômetro *EPR MiniScope MS5000*. As medidas foram realizadas com 40 mg de amostra em pó, colocadas em tubos de quartzo de 4,3 mm de diâmetro, com os seguintes parâmetros experimentais do espectrômetro: amplitude de 1 G, frequência de modulação de 100 kHz e potência de 0,1 mW. O intervalo de varredura foi de 300 a 6000 gauss.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais, das quatro técnicas analíticas utilizadas neste trabalho (AAN, DRX, TL e RPE) aplicadas ao estudo dos fragmentos cerâmicos arqueológicos do sambaqui Monte Castelo, com as devidas interpretações, quanto às implicações arqueológicas.

7.1 Resultados do estudo da composição química por AAN

A implementação de um método analítico conhecido, envolve um processo que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Esse processo costuma ser denominado de validação, processo esse fundamental, tanto na elaboração de métodos de referência, quanto na avaliação da competência de um laboratório produzir dados confiáveis (ZONEN et al., 1999).

A validação de um método é necessária para confirmar a adequação ao uso, ou seja, demonstrar que um protocolo, aplicável a um tipo específico de material, está apto para os fins pretendidos. Portanto, ela é uma ferramenta utilizada para demonstrar, que, um método analítico específico, mede realmente o que se destina a medir, através da análise de determinados parâmetros, obtendo, assim, resultados analíticos, com um aceitável nível de confiança (TAVERNIERS et. al., 2004).

A estratégia da validação, segundo uma abordagem tradicional, baseia-se na identificação de aspectos específicos de desempenho, atribuindo valores numéricos, a estes últimos. Os indicadores tradicionais de desempenho são: precisão, exatidão, detecção/determinação de limites, linearidade, repetibilidade, reprodutibilidade, recuperação, seletividade, e sensibilidade. Dentre os critérios citados, exatidão e precisão são considerados os mais relevantes, porque permitem estimar os erros e variações embutidas nos resultados analíticos.

Em metrologia, o conceito de precisão, refere-se ao grau de concordância entre diversas medições feitas sob as mesmas condições, e serve para orientar os laboratórios sobre a dispersão do método adotado em certo

procedimento analítico. Esse mesmo conceito de precisão é considerado, também, como a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostra semelhantes, ou padrões, em condições definidas. As duas formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo coeficiente de variação ou desvio-padrão relativo (INMETRO, 2003).

$$\text{DPR (\%)} = \frac{S}{\bar{M}} \times 100 \quad (21)$$

onde, s corresponde ao desvio-padrão do conjunto de dados e $\bar{M}$ à média do conjunto de dados.

Por sua vez, o conceito de exatidão refere-se à concordância de vários resultados obtidos, por meio de seu valor médio, com o valor real, geralmente representado por um padrão de referência aceito como válido.

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados próximos ao valor verdadeiro. A exatidão é calculada como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito.

$$\text{Erro relativo} = \frac{(\text{Valor}_{\text{determinado}} - \text{Valor}_{\text{referência}}) \times 100}{\text{Valor}_{\text{referência}}} \quad (22)$$

Levinson (1974) comenta que em exploração geoquímica a precisão, normalmente tem maior importância do que a exatidão. Uma vez que elementos que são determinados, com baixo nível de precisão, podem influenciar, significativamente, na interpretação dos resultados.

Ou seja, a precisão reflete a adequabilidade do método e é um parâmetro importante para a confiabilidade do mesmo. Uma precisão pobre dos resultados, poderia obscurecer padrões geoquímicos das amostras e prejudicar a capacidade discriminante dos métodos estatísticos multivariados em separar grupos de composição química elementar distintos. No entanto, a exatidão dos resultados é importante para a correlação com outras medidas geoquímicas e a interpretação das mesmas em termos de quantidades absolutas, compreendendo a comparação com resultados obtidos por outros laboratórios (HAZENFRATZ, 2014).

Dessa forma, para minimizar possíveis interferências analíticas nos resultados e, conseqüentemente, na interpretação do ponto de vista arqueológico, realizou-se um controle de qualidade robusto do método analítico de análise por ativação com nêutrons. Para isso, foram determinadas as frações de massa de Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Rb, Sc, Sm, Th, U, Yb e Zn em 14 amostras do material de referência *IAEA-Soil-7*.

Contudo, um problema que frequentemente surge após a obtenção de uma série de resultados analíticos é a rejeição de um ou mais valores discrepantes (*outliers*). Um valor discrepante consiste em uma observação que se desvia muito das demais observações, a ponto de suspeitar-se que tenha sido gerada por um mecanismo diferenciado (HAWKINS, 1980).

Independentemente de suas causas, a fase inicial do estudo de valores discrepantes é a detecção e rejeição dessas observações. Para que essa rejeição não assuma um caráter subjetivo, foram desenvolvidos vários critérios estatísticos para a identificação de valores pertencentes a um conjunto de dados, que possam ser caracterizados como discrepantes.

No presente trabalho, foram adotados três critérios, são eles:

- **Critério do Z-score modificado**

Este teste tem sido utilizado de forma mais extensiva, pois usa estimadores robustos, como a mediana, em vez da média e/ou desvio padrão, que são afetados pela presença do valor discrepante, ou seja, este teste garante que os parâmetros utilizados para definir um valor discrepante não tenham sido afetados pelo mesmo (ANDRIOTTI, 2005).

A verificação da presença de um valor discrepante com este método iniciou-se com o cálculo da mediana, X_m , dos dados brutos, para, então, determinar os valores dos desvios absolutos definidos por $|X_i - X_m|$. Com os valores dos desvios absolutos calculados, determinou-se a MAD, ou mediana dos desvios absolutos. Após isso, calcularam-se os valores de z modificado, representado por z_i^* , para cada observação, onde z_i^* é definido como:

$$z_i^* = 0,6745 (x_i - x_m) / MAD \quad (23)$$

Por último, consideraram-se como discrepantes valores de $|z_i^*| > 3,5$ (ANDRIOTTI, 2005).

▪ **Teste Q de Dixon**

O teste de Dixon é usado, mais comumente, na detecção de pequenas quantidades de valores discrepantes (ANDRIOTTI, 2005). A verificação da presença de um valor discrepante com este método é realizada utilizando-se a seguinte expressão (RORABACHER, 1991):

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (24)$$

onde, x_2 é o segundo menor valor do conjunto de medidas, x_1 é o menor valor e x_n é o maior valor.

Após calcular os valores de Q experimentais, estes foram comparados com os valores tabelados para um nível de significância de 0,05.

▪ **Critério do $r_{\text{máx}}$ e $r_{\text{mín}}$.**

Dentre os métodos mais utilizados para identificação de valores pertencentes a um conjunto de dados que possam ser caracterizados como valores discrepantes está o critério do $r_{\text{máx}}$ e $r_{\text{mín}}$ (NALIMOV, 1963), definido pela expressão:

$$r_i = \frac{|x_i - \bar{x}|^2}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (25)$$

na qual x_i é $x_{\text{máx}}$ (os valores de x_i máximo) ou $x_{\text{mín}}$ (os valores de x_i mínimo) no conjunto. Esse critério foi aplicado a cada conjunto de resultados obtidos por uma mesma medida. Os valores de $r_{\text{máx}}$ e $r_{\text{mín}}$ experimentais foram comparados com os valores tabelados para um nível de significância de 0,05 e com $n-2$ grau de liberdade

Após a realização dos três critérios apresentados anteriormente, os resultados foram comparados e pode-se verificar que ambos os métodos permitiram a identificação e remoção dos mesmos dados discrepantes.

Assim sendo, prosseguiram-se os estudos estatísticos, através da avaliação da reprodutibilidade, por meio da determinação da composição química elementar do material de referência *IAEA-Soil-7*.

Para este estudo, calcularam-se as médias das frações de massa experimentais, junto com o desvio-padrão, o coeficiente de variação e o erro relativo. Esses valores foram comparados com os valores certificados no intervalo de confiança de 95 %, reportado no certificado para o material de referência *IAEA-Soil-7* (Tabela 7.1).

O desvio-padrão dos valores certificados e informativos das frações de massa do material de referência *IAEA-Soil-7* foi estimado pela Equação 26, a partir dos intervalos de 95 % de confiança, para a mediana das médias dos laboratórios participantes na certificação desse material de referência. Assumiram-se, por aproximação, intervalos simétricos em torno da mediana, sendo esta última considerada igual à média. Desvios altos são esperados para elementos, que apresentam distribuição assimétrica, com mediana diferente da média.

$$S_{\text{ref}} = \frac{\frac{IC}{2} \sqrt{n}}{t_{(0,05; n-1)}} \quad (26)$$

onde, IC é o intervalo de confiança para a mediana e n é o número de amostras (neste estudo, representa o número de médias de diferentes laboratórios utilizados na certificação).

Para as análises multivariadas em estudos de cerâmicas arqueológicas, nos quais, o foco é a discriminação das amostras em grupos de composição química similar, um critério utilizado é o de selecionar, como adequados, para análises estatísticas multivariadas, aqueles elementos químicos cujo coeficiente de variação não ultrapasse 10%, para o material de referência utilizado no controle de qualidade (IAEA, 2003).

Tabela 7.1 - Resultados do material de referência da IAEA-Soil 7 para controle de qualidade analítico. As unidades estão em $\mu\text{g.g}^{-1}$, quando não indicada.

Elemento	n	Outliers	Valor Encontrado Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro Relativo (%)	Valor Certificado	I.C. Cert. (95 %)
Ce	14	3	60,19 $\pm$ 0,99	1,64	1,33	61,00 $\pm$ 6,71	50,00 – 63,00
Co	14	0	9,11 $\pm$ 0,40	4,37	2,34	8,90 $\pm$ 0,85	8,40 – 10,10
Cr	12	0	68,74 $\pm$ 4,14	6,02	14,56	60,00 $\pm$ 12,60	49,00 – 74,00
Cs	14	5	4,97 $\pm$ 0,21	4,19	8,06	5,40 $\pm$ 0,70	4,90 – 6,40
Eu	14	0	1,02 $\pm$ 0,10	9,94	2,02	1,00 $\pm$ 0,20	0,90 – 1,30
Fe (mg/g)	14	0	26,08 $\pm$ 0,72	2,75	1,48	(25,70)	(25,20 – 26,30)
Hf	14	0	5,06 $\pm$ 0,60	11,90	0,75	5,10 $\pm$ 0,35	4,80 – 5,50
K (mg/g)	14	0	12,39 $\pm$ 0,70	5,62	2,39	(12,10)	(11,30 – 12,70)
La	14	0	30,81 $\pm$ 0,88	2,87	10,03	28,00 $\pm$ 1,01	27,00- 29,00
Lu	14	0	0,36 $\pm$ 0,04	10,47	19,81	(0,30)	(0,10 – 0,40)
Na (mg/g)	14	0	2,35 $\pm$ 0,08	3,54	2,21	(2,40)	(2,30 - 2,50)
Rb	11	0	60,50 $\pm$ 13,72	22,69	18,63	51,00 $\pm$ 4,49	47,00 – 56,00
Sc	14	0	8,71 $\pm$ 0,17	2,14	4,89	8,30 $\pm$ 0,11	6,90 – 9,00
Sm	13	5	5,59 $\pm$ 0,27	4,77	9,51	5,10 $\pm$ 0,35	4,80 – 5,50
Th	14	0	8,19 $\pm$ 0,51	6,24	0,17	8,20 $\pm$ 1,07	6,50 – 8,70
U	11	0	2,45 $\pm$ 0,64	26,32	5,88	2,60 $\pm$ 0,55	2,20 – 3,30
Yb	14	0	2,29 $\pm$ 0,29	12,55	4,74	2,40 $\pm$ 0,36	1,90 – 2,60
Zn	12	0	93,03 $\pm$ 13,30	14,29	10,55	104,00 $\pm$ 6,03	101,00 – 113,00

* Valores informativos entre parênteses. I.C. cert. = intervalo de confiança de 95% dos valores certificados ou informativos.

Fonte: Autora da tese.

Os resultados (Tabela 7.1) mostraram que para a maioria dos elementos estudados a precisão (coeficiente de variação) e a exatidão (erro relativo) é $\leq 10\%$. Apenas os elementos Hf, Lu, Rb, U, Yb e Zn apresentam precisão $> 10\%$, assim sendo, foram eliminados da base de dados por apresentarem grande dispersão.

Embora o Co tenha apresentado uma precisão menor que 10%, foi eliminado da base de dados, pois existem evidências de contaminação, pela broca de tungstênio, utilizada durante a preparação das amostras (ATTAS et al., 1984).

Portanto, após o estudo da precisão, selecionaram-se os elementos Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Na, Sc, Sm e Th. Estes últimos foram utilizados, como variáveis da base de dados para a interpretação, por meio da análise estatística multivariada.

Dessa forma, pode-se prosseguir com as análises das 84 amostras de fragmentos cerâmicos, oriundos do sambaqui Monte Castelo. Na Tabela 7.2 encontram-se os resultados, para as 84 amostras.

Tabela 7.2 - Resultados das frações de massa das amostras de fragmentos cerâmicos em µg/g, quando não indicado.

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe (mg/g)	K (mg/g)	La	Na (mg/g)	Sc	Sm	Th
CSQCA 19	46,373	43,307	7,750	0,715	16,794	9,568	32,302	0,423	12,248	8,194	8,600
CSQCA 20	41,017	40,633	7,821	0,762	11,328	9,054	24,272	0,616	10,162	7,143	8,238
CSQCA 21	33,360	34,532	6,876	0,513	9,738	9,639	23,325	0,539	9,630	6,657	8,426
CSQCA 22	93,819	76,206	6,741	2,044	24,917	11,350	51,432	0,582	18,399	25,248	14,097
CSQCA 23	85,184	67,716	7,460	2,005	17,206	11,536	39,346	0,472	13,161	13,859	10,520
CSQCA 24	72,128	57,762	4,440	1,056	19,105	10,876	42,616	0,656	14,941	7,277	11,717
CSQCA 25	58,243	47,343	3,467	1,034	13,932	8,554	32,177	0,323	11,981	5,642	10,082
CSQCA 26	59,637	46,579	2,570	0,720	17,103	14,942	36,640	1,149	11,406	5,621	9,271
CSQCA 27	58,689	68,232	9,320	0,846	14,913	12,069	34,445	0,674	13,728	5,359	12,374
CSQCA 28	52,869	60,357	5,265	0,983	17,689	12,575	25,966	0,772	12,739	4,547	10,471
CSQCA 29	69,578	50,524	4,100	1,191	21,554	8,872	39,899	0,492	12,195	6,528	16,737
CSQCA 30	58,046	36,167	6,105	0,841	14,053	11,340	29,924	0,691	10,142	4,816	9,717
CSQCA 31	76,269	37,873	6,049	1,942	16,999	10,442	42,381	0,409	12,555	9,768	13,489
CSQCA 32	54,788	45,487	5,044	0,996	13,038	10,689	33,207	0,539	10,948	5,262	8,756
CSQCA 33	43,818	56,039	7,448	0,763	17,101	13,039	35,773	0,616	11,765	7,061	9,310
CSQCA 34	53,020	59,200	3,461	0,890	12,620	11,575	27,810	0,662	11,526	5,157	9,008
CSQCA 35	117,364	61,779	3,254	1,609	13,193	14,006	57,913	0,722	14,047	10,466	10,760
CSQCA 36	62,112	44,909	4,015	1,162	10,329	16,022	34,510	0,621	10,728	5,862	9,311
CSQCA 37	61,670	64,511	4,875	0,929	15,554	13,253	34,267	0,596	13,022	5,284	10,413
CSQCA 38	66,441	61,587	2,509	1,128	18,894	12,109	37,903	1,010	12,106	6,036	10,396
CSQCA 39	84,686	46,295	3,319	1,077	14,146	7,352	38,299	0,970	13,236	7,339	12,021
CSQCA 40	73,409	48,874	8,240	1,769	17,949	11,947	32,801	0,471	12,234	7,728	13,136
CSQCA 41	44,399	53,609	4,625	0,631	14,654	11,004	28,136	0,708	11,143	4,474	9,475
CSQCA 42	31,573	64,340	5,196	0,832	12,728	9,824	20,729	0,579	10,119	3,275	8,330
CSQCA 43	72,414	45,833	6,351	1,580	12,043	8,291	30,912	0,485	11,700	6,440	8,665
CSQCA 44	44,006	45,350	2,654	0,721	14,206	9,334	24,849	0,530	12,156	3,581	10,553
CSQCA 45	43,524	66,216	5,028	0,741	14,959	12,100	28,679	0,866	12,184	3,602	10,657
CSQCA 46	59,119	44,834	3,039	0,749	16,651	11,008	31,342	0,888	10,853	5,056	11,731
CSQCA 47	30,398	30,443	2,155	0,391	9,466	5,114	14,747	0,459	6,364	2,817	5,689
CSQCA 48	55,535	45,213	5,322	1,057	14,789	10,023	28,038	0,913	13,799	7,495	9,496
CSQCA 49	60,675	52,040	4,559	1,076	25,166	8,763	26,628	0,590	11,363	5,535	10,750
CSQCA 50	74,161	33,317	3,843	1,340	16,959	11,890	39,207	1,316	10,448	7,424	10,789
CSQCA 51	50,786	54,522	3,754	1,076	17,613	8,175	30,348	0,451	11,274	6,831	9,265
CSQCA 53	94,436	50,387	11,017	1,380	21,427	11,538	46,825	1,015	12,148	8,082	14,656
CSQCA 54	59,615	53,525	8,896	0,935	15,080	18,794	35,643	1,100	11,628	4,475	10,703

Fonte: Autora da tese.

Tabela 7.2 - continuação.

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe (mg/g)	K (mg/g)	La	Na (mg/g)	Sc	Sm	Th
CSQCA 55	86,835	73,619	12,438	1,498	22,102	9,355	37,263	0,465	18,671	5,898	15,611
CSQCA 56	73,611	76,728	9,332	1,282	20,557	13,380	26,027	0,478	15,677	9,704	13,525
CSQCA 57	77,607	74,173	10,206	1,402	20,902	8,855	27,055	0,757	16,402	4,210	14,737
CSQCA 58	41,018	48,671	6,166	0,881	19,907	11,262	23,877	0,606	12,023	3,310	10,601
CSQCA 59	76,174	51,438	5,243	1,210	11,755	11,645	37,160	0,559	12,225	7,843	10,218
CSQCA 60	110,139	66,244	6,123	1,580	17,138	13,946	53,707	1,422	14,334	6,558	11,847
CSQCA 61	60,517	45,464	4,596	1,082	13,272	13,752	31,970	1,445	10,669	5,331	11,045
CSQCA 62	112,185	70,413	7,358	1,762	20,214	13,049	55,183	0,681	17,908	10,922	15,602
CSQCA 63	67,633	57,261	3,568	0,587	15,677	11,893	38,329	0,906	12,913	3,079	13,495
CSQCA 64	64,817	43,528	3,187	0,884	12,829	10,619	32,321	0,571	10,558	6,254	8,130
CSQCA 65	97,619	48,965	3,793	1,530	21,396	11,156	50,689	1,034	14,818	12,412	14,107
CSQCA 66	97,171	67,534	4,851	1,691	23,591	15,542	51,590	1,345	16,432	11,419	13,517
CSQCA 67	49,843	54,360	5,134	0,763	18,455	15,973	25,279	1,047	11,584	5,089	10,854
CSQCA 68	58,964	44,817	5,983	0,946	12,115	8,241	29,368	0,323	9,386	5,362	8,599
CSQCA 69	53,797	46,201	4,540	0,786	15,061	15,706	24,421	0,862	10,882	7,571	9,946
CSQCA 70	59,637	46,154	3,643	0,944	15,958	10,691	36,426	0,914	10,781	7,058	8,258
CSQCA 71	71,569	55,225	3,876	1,211	20,809	11,533	39,556	0,697	13,681	11,761	11,846
CSQCA 72	49,361	60,407	5,991	0,699	12,820	8,875	23,613	0,876	13,377	7,270	11,445
CSQCA 73	54,501	43,614	5,635	0,920	12,922	8,955	29,777	0,589	10,001	9,571	8,284
CSQCA 74	46,518	57,925	3,707	0,661	12,129	7,983	21,098	0,478	12,998	2,973	10,324
CSQCA 75	69,445	40,122	3,875	1,321	14,629	7,981	34,419	0,869	12,444	3,497	9,756
CSQCA 76	70,084	56,812	4,576	1,183	14,544	10,241	39,834	0,665	12,878	4,965	13,375
CSQCA 77	39,154	61,956	5,631	0,674	14,030	11,702	22,308	1,026	13,111	2,914	12,662
CSQCA 78	52,476	47,047	3,298	0,890	10,213	11,822	29,689	0,854	9,840	3,355	9,165
CSQCA 79	74,451	50,856	6,069	1,242	15,026	19,544	35,507	0,866	13,217	4,166	14,126
CSQCA 80	59,085	51,355	4,877	0,978	12,698	10,186	25,518	0,851	12,562	6,09	9,073
CSQCA 81	83,904	53,788	4,392	1,344	16,102	7,207	46,949	0,305	12,786	8,892	10,231
CSQCA 82	49,020	50,602	4,606	1,009	12,781	9,079	25,056	0,769	11,882	5,498	8,769
CSQCA 83	40,797	39,412	5,377	0,622	18,768	7,659	23,697	0,351	9,586	4,991	7,660
CSQCA 84	45,876	41,188	3,969	0,714	16,061	7,851	26,195	0,427	9,883	5,444	7,774
CSQCA 85	78,599	55,496	3,692	1,271	36,069	21,065	44,325	1,274	11,661	6,964	10,793
CSQCA 86	50,579	53,803	3,322	0,818	13,301	9,319	24,455	0,828	10,031	6,675	8,537
CSQCA 87	56,055	41,346	5,724	0,921	19,770	10,028	32,389	0,411	10,825	4,754	7,747
CSQCA 88	66,775	60,467	7,902	1,053	19,890	9,565	31,933	0,606	11,859	7,932	10,461
CSQCA 89	91,166	49,088	3,298	1,348	19,832	9,131	45,584	0,679	13,562	7,697	9,159
CSQCA 90	84,495	55,470	4,091	1,430	19,593	10,629	45,145	0,796	14,860	8,012	9,125
CSQCA 91	74,614	66,085	7,614	1,217	14,600	10,396	34,891	0,680	14,644	8,274	11,624
CSQCA 92	69,348	55,148	4,239	0,863	19,089	10,161	34,837	0,700	10,194	8,520	10,429
CSQCA 93	94,293	58,215	2,989	1,686	22,174	8,369	49,230	0,464	13,319	21,066	10,426
CSQCA 94	52,664	49,960	5,427	0,846	13,445	9,729	20,631	0,449	11,758	2,724	8,815
CSQCA 95	52,881	53,504	5,269	0,810	13,365	7,520	25,364	0,404	11,223	3,527	9,723
CSQCA 96	52,728	44,877	4,690	0,994	11,631	8,667	31,374	0,501	11,016	5,028	8,428

Fonte: Autora da tese.

Tabela 7.2 - continuação.

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe (mg/g)	K (mg/g)	La	Na (mg/g)	Sc	Sm	Th
CSQCA 97	57,936	61,472	4,922	0,367	25,731	7,884	43,787	0,703	14,649	7,521	9,735
CSQCA 98	11,605	8,093	0,640	0,312	3,089	9,955	29,035	0,499	2,745	4,261	1,650
CSQCA 100	52,913	50,568	5,939	0,856	20,507	9,111	30,938	0,482	14,671	5,257	10,655
CSQCA 101	72,374	44,072	4,265	1,059	19,896	8,354	28,898	0,372	16,183	4,426	10,256
CSQCA 102	82,012	51,997	4,684	1,242	19,926	11,073	40,281	0,870	14,875	7,763	12,303
CSQCA 104	78,675	34,267	4,658	0,987	19,931	12,383	34,960	1,098	11,693	4,592	9,895
CSQCA 105	58,071	46,976	4,363	1,986	19,765	13,195	32,782	0,729	10,678	3,544	10,068

Fonte: Autora da tese.

Em virtude da quantidade de variáveis e do número de amostras analisadas, isto é, uma matriz de 11 x 84, o que resulta em 924 resultados, torna-se quase impossível lidar, manualmente, com essa quantidade de dados. Por isso, foram utilizados métodos estatísticos multivariados para a interpretação desses dados. Todos os estudos estatísticos foram realizados utilizando os programas estatísticos *R* (*R Development Core Team*, 2017) e *Statistica* (STATSOFT, 2007).

7.1.2 Transformação dos dados

Os dados de frações de massa das variáveis selecionadas, para as análises multivariadas, foram normalizados por meio da transformação logarítmica de base decimal, antes de iniciar os estudos estatísticos, para interpretação dos resultados. A escolha desta transformação, neste trabalho, se deu pelo fato da maioria dos elementos utilizados, em base de dados arqueométricas, seguirem uma distribuição lognormal (GLASCOCK et al., 2004).

Além disso, essa transformação de dados, faz-se necessária para corrigir possíveis assimetrias e desvio da distribuição normal; reduzir o impacto de dados discrepantes, trazendo-os mais próximos à massa dos dados e reduzir, também, a distância entre casos ou amostras, com variáveis cujos valores variam, em ordem de magnitude, como por exemplo, os macroelementos Na, Fe e K, determinados em mg.g^{-1} em relação aos demais elementos em nível traço ($\mu\text{g.g}^{-1}$) (HAZENFRATZ, 2014).

7.1.3 Análise de dados discrepantes (*outliers*)

A identificação de dados discrepantes foi realizada, após a normalização por meio da transformação logarítmica de base decimal, utilizando-se a distância de *Mahalanobis* (D_i) e o critério de lambda de *Wilks* ($D_{\text{crítico}}$) como valor crítico. Para o conjunto das 84 amostras analisadas, com o valor crítico de *Wilks*, calculado no nível de significância de 0,05, 2 amostras (destacadas em azul na Tabela 7.3), foram consideradas como discrepantes e baseado no critério utilizado, as mesmas foram removidas da base de dados.

Tabela 7.3 - Resultados do estudo de valores discrepantes na base de dados das amostras de fragmentos cerâmicos.

Amostra	D_i	$D_{\text{crítico}}$	Amostra	D_i	$D_{\text{crítico}}$	Amostra	D_i	$D_{\text{crítico}}$
CSQCA 19	9,822	28,572	CSQCA 47	23,220	28,572	CSQCA 76	7,438	28,572
CSQCA 20	7,783	28,572	CSQCA 48	8,055	28,572	CSQCA 77	10,525	28,572
CSQCA 21	14,694	28,572	CSQCA 49	7,823	28,572	CSQCA 78	6,221	28,572
CSQCA 22	16,615	28,572	CSQCA 50	8,177	28,572	CSQCA 79	10,214	28,572
CSQCA 23	10,797	28,572	CSQCA 51	5,312	28,572	CSQCA 80	5,289	28,572
CSQCA 24	3,392	28,572	CSQCA 53	17,007	28,572	CSQCA 81	8,228	28,572
CSQCA 25	2,790	28,572	CSQCA 54	11,128	28,572	CSQCA 82	3,675	28,572
CSQCA 26	7,944	28,572	CSQCA 55	9,050	28,572	CSQCA 83	7,775	28,572
CSQCA 27	7,484	28,572	CSQCA 56	8,948	28,572	CSQCA 84	3,048	28,572
CSQCA 28	3,730	28,572	CSQCA 57	7,594	28,572	CSQCA 85	24,608	28,572
CSQCA 29	20,014	28,572	CSQCA 58	8,736	28,572	CSQCA 86	7,264	28,572
CSQCA 30	6,354	28,572	CSQCA 59	4,297	28,572	CSQCA 87	8,484	28,572
CSQCA 31	14,601	28,572	CSQCA 60	10,813	28,572	CSQCA 88	5,989	28,572
CSQCA 32	1,581	28,572	CSQCA 61	3,649	28,572	CSQCA 89	7,622	28,572
CSQCA 33	10,383	28,572	CSQCA 62	6,161	28,572	CSQCA 90	8,512	28,572
CSQCA 34	4,950	28,572	CSQCA 63	16,211	28,572	CSQCA 91	3,809	28,572
CSQCA 35	14,073	28,572	CSQCA 64	4,457	28,572	CSQCA 92	10,405	28,572
CSQCA 36	6,517	28,572	CSQCA 65	8,412	28,572	CSQCA 93	14,212	28,572
CSQCA 37	3,353	28,572	CSQCA 66	6,271	28,572	CSQCA 94	9,242	28,572
CSQCA 38	7,769	28,572	CSQCA 67	8,113	28,572	CSQCA 95	5,122	28,572
CSQCA 39	9,967	28,572	CSQCA 68	8,143	28,572	CSQCA 96	3,202	28,572
CSQCA 40	8,013	28,572	CSQCA 69	13,927	28,572	CSQCA 97	32,784	28,572
CSQCA 41	2,947	28,572	CSQCA 70	1,790	28,572	CSQCA 98	60,361	28,572
CSQCA 42	16,274	28,572	CSQCA 71	5,365	28,572	CSQCA 100	7,169	28,572
CSQCA 43	9,477	28,572	CSQCA 72	8,996	28,572	CSQCA 101	18,016	28,572
CSQCA 44	9,927	28,572	CSQCA 73	5,306	28,572	CSQCA 102	2,677	28,572
CSQCA 45	7,761	28,572	CSQCA 74	9,202	28,572	CSQCA 104	14,563	28,572
CSQCA 46	7,112	28,572	CSQCA 75	10,699	28,572	CSQCA 105	19,099	28,572

Fonte: Autora da tese.

7.1.4 Análise de agrupamentos

A análise de agrupamentos, neste trabalho, foi utilizada como forma de inspeção inicial dos resultados. Para isso, selecionou-se um modelo matemático que se aproxima da realidade do estudo, no qual utilizou-se o método de Ward e a distância Euclidiana quadrática, gerando um gráfico do tipo árvore ou dendrograma (Figura 7.1).

7.1.4.1 Critérios para seleção do número de agrupamentos

Contudo, uma questão de grande importância, que surge após a obtenção de um dendrograma, é a escolha do número final g , de grupos que definem a partição do conjunto de dados analisado.

Existem alguns critérios que podem auxiliar na decisão final, dentre os quais adotou-se o da análise do comportamento do nível de fusão (distância). Nesse método, a medida que se avança no algoritmo de agrupamento, ou seja passa-se do estágio k para o estágio $k + 1$, a similaridade entre os conglomerados que estão sendo combinados nos respectivos passos vai decrescendo. Consequentemente, a distância entre eles vai aumentando. Desse modo, se for feito um gráfico do passo (ou número de grupos) em função do nível de distância (nível de fusão) do agrupamento de cada estágio do processo, pode-se visualizar se há “pontos de salto” relativamente grandes em relação aos demais valores de distância. Estes pontos indicam o momento ideal de parada do algoritmo, isto é, o número de conglomerados final g e a composição final dos grupos (MINGOTI, 2007).

Fazendo-se o gráfico do número de grupos em função do nível de distância e realizando-se uma inspeção, pode-se evidenciar um grande salto na distância de aproximadamente 2,5 (Figura 7.2). Escolhendo essa distância para realizar o corte no dendrograma, obtiveram-se três grupos de amostras de composição química similar (Figura 7.3).

Figura 7. 1 - Dendrograma do agrupamento das amostras utilizando o método de Ward e distância Euclidiana quadrática.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.2 - Gráfico do número de grupos em função do nível de distância do agrupamento das amostras utilizando o método de Ward e distância Euclidiana quadrática.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.3 - Dendrograma do agrupamento das amostras utilizando o método de Ward e distância Euclidiana quadrática.

Fonte: Autora da tese.

Os grupos formados foram chamados de Grupo 1 representado pela cor azul, Grupo 2 representado pela cor vermelha e Grupo 3 representado pela cor verde. Sendo o Grupo 1 formado por 44 amostras (CSQCA 20, 21, 73, 19, 33, 67, 69, 72, 48, 80, 82, 36, 30, 32, 96, 78, 64, 34, 86, 63, 77, 41, 45, 54, 79, 27, 28, 37, 47, 44, 74, 94, 95, 42, 58, 101, 49, 87, 100, 83, 84, 68, 25 e 51), o Grupo 2

formado por 18 amostras (CSQCA 29, 76, 89, 90, 71, 24, 102, 39, 70, 92, 75, 105, 104, 50, 61, 38, 26 e 46) e Grupo 3 formado por 20 amostras (CSQCA 31, 40, 81, 43, 59, 56, 88, 91, 55, 57, 93, 22, 23, 62, 53, 60, 85, 35, 65 e 66).

Para confirmar a escolha do número final de 3 grupos, obtidos pela análise do comportamento do nível de fusão (distância), determinou-se o número ideal de grupos utilizando o pacote NbClust, disponível no programa estatístico *R* (CHARRAD et al., 2014; *R Development Core Team*, 2017).

O pacote NbClust fornece diversos índices, que permitem estimar o número ideal de grupos definidos pela partição do conjunto de dados analisado (CHARRAD et al., 2014). Neste pacote, o usuário pode selecionar simultaneamente múltiplos índices e determinar o número ideal de clusters para um conjunto de dados.

Na Figura 7.4, tem-se o gráfico extraído após a realização da inspeção do número ideal de grupos, utilizando o pacote NbClust. O gráfico relaciona a frequência entre os múltiplos índices, em função de um determinado número de grupo.

Figura 7. 4 – Gráfico da frequência entre os índices em função do número de grupos.

Fonte: Autora da tese.

Ao observar a Figura 7.4, nota-se que a maior frequência entre os índices calculados está para a definição de três grupos, indicando que este seria o número de grupos ideal para a partição do conjunto de dados analisado, corroborando, assim, com a análise do comportamento do nível de fusão (distância).

Embora os dendrogramas possam ser usados para uma rápida identificação dos grupos, não são apropriados como medida quantitativa capaz de diferenciá-los. Os grupos obtidos pela análise de agrupamentos, fornecem um ponto de partida, a partir do qual outras técnicas multivariadas que consideram a estrutura de correlação das variáveis, devem ser aplicadas para o refinamento dos grupos (MUNITA, 2005).

Para confirmar o número de grupos na análise de agrupamentos, devem-se realizar mais estudos multivariados, que, por sua vez, concluirão a etapa de validação do agrupamento. Os estudos estatísticos empregados, neste trabalho, para esta finalidade foram:

- Análise Discriminante;
- Análise de Componentes Principais.

7.1.5 Análise Discriminante

Neste trabalho, a análise discriminante foi utilizada para verificação da classificação dos grupos produzidos, pela análise de agrupamentos. Assim sendo, realizou-se uma análise discriminante canônica a partir dos três grupos químicos definidos, para as cerâmicas de Monte Castelo. Os resultados são apresentados na Figura 7.5.

Figura 7.5 - Gráfico da função discriminante 1 versus função discriminante 2. A elipse representa um nível de confiança de 95 %.

Fonte: Autora da tese.

É possível observar pela Figura 7.5 que os grupos 1, 2 e 3 apresentam considerável separação entre si, havendo uma pequena superposição. No entanto, a análise discriminante aponta que as amostras do sambaqui Monte Castelo foram classificadas corretamente, corroborando com a classificação obtida anteriormente pela análise de agrupamentos, fornecendo, assim, uma indicação de que os grupos definidos são plausíveis e estáveis.

7.1.6 Análise de componentes principais

Para aprofundar o entendimento dos padrões geoquímicos das amostras do sambaqui Monte Castelo, a análise de componentes principais foi realizada para comparar e relacionar, com os padrões encontrados, previamente, na análise de agrupamentos e análise discriminante.

Para iniciar a análise, alguns critérios devem ser investigados: o primeiro consiste em investigar o número total de componentes, que expliquem a variância acumulada do sistema. A importância de um componente principal é avaliada por meio de sua contribuição, isto é, pela proporção de variância total explicada pelo componente. A soma dos primeiros k autovalores representa a proporção de informação retida na redução de p para k dimensões (MINGOTI, 2007). Com essa informação, pode-se decidir quantos componentes devem ser utilizados na análise, isto é, quantos componentes serão usados para diferenciar os indivíduos. Para aplicações em diversas áreas do conhecimento o número de componentes principais utilizados tem sido aquele que acumula 70 % ou mais de proporção da variância total. Na Tabela 7.4 são mostradas a distribuição da variância explicada e acumulada. Pode-se notar, que a variância acumulada para os três primeiros componentes explicam 72,542 % da variância total do sistema. O segundo critério sugere que os componentes escolhidos devam possuir desvio padrão ≥ 1 . Pode-se notar na segunda coluna, da Tabela 7.4, o valor do desvio-padrão. Esse valor para o componente 1 é 2,236, componente 2 é 1,254 e para o componente 3 é 1,186. A partir do componente 4, o valor do desvio padrão é menor que 1. Dessa forma, os dois critérios utilizados, concomitantemente, corroboram entre si, sendo os três primeiros componentes, suficientes, para explicar a variância do sistema.

Tabela 7.4 - Porcentagem da variância explicada para cada componente principal.

Componente	Desvio-padrão	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	2,236	45,444	45,444
2	1,254	14,308	59,753
3	1,186	12,790	72,542
4	0,865	6,808	79,350
5	0,793	5,721	85,071
6	0,714	4,630	89,701
7	0,602	3,300	93,002
8	0,528	2,532	95,533
9	0,464	1,955	97,489
10	0,433	1,702	99,191
11	0,298	0,809	100,000

Fonte: Autora da tese.

Após a seleção dos componentes, foi construído o gráfico em três dimensões, formado pelos scores dos componente principal 1, componente principal 2 e componente principal 3. Na Figura 7.6, apresenta-se o gráfico em 3 dimensões dos scores, dos três primeiros componentes.

Figura 7.6 - Scores dos três primeiros componentes principais.

Fonte: Autora da tese.

Pode-se observar na Figura 7.6, a formação de três grupos de amostras, com composição química similar. Assim sendo, a tendência geral das três análises estatísticas multivariadas, fornece a indicação, de que os grupos são plausíveis e estáveis.

7.1.7 Análise Procrustes

Neste trabalho, utilizando um algoritmo elaborado no programa estatístico *R* (*R Development Core Team*, 2017), aplicou-se o método de análise Procrustes como regra de seleção de variáveis, que retenham a maior parte da estrutura multivariada, dos dados arqueométricos analisados.

A Tabela 7.5 mostra o procedimento de seleção de variáveis, incluindo a sequência de eliminação, a distância da bidimensionalidade da configuração das componentes principais, usando todos os dados (M^2) e o valor crítico (cv).

Tabela 7.5 - Resultado do procedimento de seleção de variáveis pelo método de Procrustes.

Elemento	Ce	Fe	Th	Sm	K	Cr	Eu - Cs, La, Na e Sc
M^2	7,702	19,137	37,706	62,612	92,909	117,965	160,807
cv	229,003	211,388	193,772	176,157	158,540	140,925	123,309

Fonte: Autora da tese.

Pela Tabela 7.5, observou-se que o elemento Cério é o primeiro elemento a ser eliminado, uma vez que o valor de discrepância M^2 é muito menor que o valor crítico cv . Isso significa que esse elemento não carrega informações relevantes em relação à estrutura multivariada dos dados. O valor de M^2 permanece menor do que o valor crítico cv , até a sexta etapa, correspondente a extração do elemento Cromo. A partir da próxima etapa, correspondente à extração de Európio, a configuração associada é alterada e o valor de discrepância M^2 , torna-se maior do que o valor crítico cv . Assim, o processo de eliminação, segundo o método de Procrustes, sugere que os elementos Ce, Fe, Th, Sm, K e Cr possam ser eliminados, um a um, nessa ordem.

Os elementos não eliminados pela análise Procrustes foram: Cs, Eu, La, Na e Sc, um total de cinco elementos químicos. Esse grupo representa o conjunto dos elementos diagnósticos, representativos da estrutura multivariada dos dados.

Além disso, é possível observar, que, entre os elementos selecionados pela análise Procrustes, há dois terras raras (Eu e La), dois metais alcalinos (Cs e Na) e um metal de transição (Sc). Desses cinco elementos, todos, com exceção do Na, estão em concentrações da ordem $\mu\text{g.g}^{-1}$. Esse é um fato esperado pela

literatura arqueométrica, na qual, elementos traço, como terras raras e metais de transição, possuem um comportamento geoquímico distinto, que é característico do ambiente geológico, e por isso são especialmente úteis para a distinção de materiais produzidos, a partir de diferentes sedimentos argilosos (GLASCOK et al., 2004).

Para verificar se o comportamento das variáveis selecionadas representam a estrutura completa dos dados, uma análise adicional de componentes principais foi realizada, usando uma matriz de dados de 82 amostras e os 5 elementos selecionados. O gráfico baseado nas variáveis selecionadas é apresentado na Figura 7.7.

Figura 7.7 - Scores dos três primeiros componentes principais para os cinco elementos selecionados.

Fonte: Autora da tese.

Comparando-se as Figuras 7.6 e 7.7, confirma-se que a análise de componentes principais, usando as cinco variáveis, produz resultados similares aos de análise de componentes principais, usando todas as variáveis.

Dessa forma, conclui-se que os elementos Cs, Eu, La, Na e Sc, devam ser priorizados na performance analítica de AAN em análises futuras com amostras do sambaqui Monte Castelo.

7.2 Resultados do estudo da composição mineralógica por DRX

As propriedades mineralógicas são importantes nos estudos arqueométricos de cerâmicas arqueológicas, pois a maioria das propriedades das argilas advém dos argilominerais presentes, os quais podem apresentar variações quanto à cristalinidade e, que, podem estar acompanhados de outros minerais não argilosos tais como quartzo, feldspatos, calcita, hematita, etc. Essas informações são úteis para diferenciar agrupamentos de amostras similares.

Assim sendo, o critério adotado para a escolha dos fragmentos utilizados no estudo da caracterização mineralógica por DRX, teve como base o agrupamento obtido após as análises estatísticas dos dados da composição química elementar, selecionando um total de 10 amostras conforme a Tabela 6.2.

As análises instrumentais de DRX dos fragmentos cerâmicos, foram efetuadas, buscando os principais minerais, quartzo, feldspato, carbonatos e hematita.

Os difratogramas para os dez fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Monte Castelo são apresentados na Figura 7.8.

Figura 7.8 - Difratoograma de fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Monte Castelo.

Fonte: Autora da tese.

Pela Figura 7.8, foi possível identificar a presença de quartzo (Q) em todas as amostras, pelas reflexões características em aproximadamente 21° (4,2 Å) e 26,8° (3,3 Å), além da presença de hematina (H) nas amostras CSQCA 27, 40, 56, 70, 71, 76, 84 e 87 pelos picos em aproximadamente 39,28° (2,3 Å) e 40,9° (2,2 Å).

Além disso, os picos em torno de 27,7° (3,2 Å) nas amostras CSQCA 27 e 56, parecem sugerir a presença de feldspato potássico (FP + P) nas amostras. O feldspato pode ser considerado um tipo de inclusão em um corpo cerâmico, podendo estar associado a micas. Esses minerais são encontrados, principalmente, em granitos e pegmatitos. Feldspatos são as rochas primárias dos minerais argilosos, podendo estar naturalmente presentes em pequenas quantidades em fontes de argila, devido ao intemperismo incompleto das rochas (RICE, 1987).

O pico em torno de 20° ($4,4 \text{ \AA}$) é sugestivo da presença de illita e/ou muscovita (I-M), cuja faixa de destruição completa está entre $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ (RICE, 1987). Indicando, assim, que as temperaturas de queima dessas amostras estariam abaixo de 950°C .

Em nenhuma das amostras foi encontrada evidências de carbonatos, como, por exemplo, a calcita, que poderia ser outro mineral útil na estimativa da temperatura de queima (RICE, 1987).

A ausência de caulinita (picos em $7,14 \text{ \AA}$; $3,56 \text{ \AA}$; $2,34 \text{ \AA}$) nos fragmentos cerâmicos arqueológicos, pode ser correlacionada a uma temperatura de queima maior que 500°C , que é a temperatura mínima na qual a caulinita se transforma em metacaulinita, amorfa para DRX (RICE, 1987).

Ademais, a banda na região de 20° ($4,4 \text{ \AA}$) à 30° ($3 \text{ \AA}$) sugere a presença de material amorfo, como por exemplo a presença de espículas, oriundas dos materiais adicionados na pasta da cerâmica, durante a sua fabricação, para atuarem como anti-plásticos. Além disso, essa banda pode sugerir a presença de caulinita, na forma de metacaulinita, amorfa para DRX.

A Tabela 7.6 foi elaborada com o intuito de verificar-se possíveis relações entre os grupos determinados por AAN e a presença dos minerais identificados por DRX, como também, verificar-se possíveis relações entre frações de massa de potássio e ferro e à presença de feldspatos potássicos e hematita, respectivamente.

Pela comparação da Tabela 7.6 com a Figura 7.8, não se verificou nenhuma correlação evidente dos grupos químicos, aos quais os fragmentos pertencem e a presença de algum mineral específico. Ainda pela mesma tabela, observou-se que as duas maiores frações de massa de potássio coincidiram com a presença de feldspato potássico nas amostras CSQCA 27 e CSQCA 56. Além disso, verificou-se que as duas menores frações de massa de ferro coincidiram com a ausência de hematita nas amostras CSQCA 31 e CSQCA 86.

Tabela 7. 6 - Classificação das amostras de cerâmicas do Sambaqui Monte Castelo em grupos químicos relacionando a presença dos minerais encontrados na análise de DRX e as frações de massa de K e Fe por AAN.

Amostra	Grupo	Minerais	[K] mg/g	[Fe] mg/g
CSQCA 27	Grupo 1	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo, feldspato potássico e hematita.	12,069	14,913
CSQCA 84	Grupo 1	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo e hematita.	7,851	16,061
CSQCA 86	Grupo 1	Caulinita, ilita e/ou muscovita e quartzo.	9,319	13,301
CSQCA 87	Grupo 1	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo e hematita.	10,028	19,770
CSQCA 70	Grupo 2	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo e hematita.	10,691	15,958
CSQCA 71	Grupo 2	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo e hematita.	11,533	20,809
CSQCA 76	Grupo 2	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo e hematita.	10,241	14,544
CSQCA 31	Grupo 3	Caulinita, ilita e/ou muscovita e quartzo.	10,442	14,053
CSQCA 40	Grupo 3	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo e hematita.	11,947	17,949
CSQCA 56	Grupo 3	Caulinita, ilita e/ou muscovita, quartzo, feldspato potássico e hematita.	13,380	20,557

Fonte: Autora da tese.

7.3 Resultados da datação por Termoluminescência

Inicialmente, o critério adotado para a escolha dos fragmentos utilizados no estudo da idade dos fragmentos, teve como base o agrupamento formado após a análise estatística multivariada. Assim sendo, foram selecionadas sete amostras, conforme a Tabela 7.7.

Tabela 7.7 - Relação das cerâmicas selecionadas para o estudo de DRX de acordo com o grupo formado após a análise estatística multivariada.

Amostras	Grupo
CSQCA 84, CSQCA 87 e CSQCA 86	1
CSQCA 70 e CSQCA 71	2
CSQCA 31e CSQCA 40	3

Fonte: Autora da tese.

Primeiramente, as amostras selecionadas (grãos de quartzo limpos) foram analisadas por microscopia óptica. Esse estudo teve como objetivo avaliar a presença de espículas.

As espículas constituem o esqueleto das esponjas de água doce e salgada, encontradas nos rios e mares da região da Amazônia e eram frequentemente, utilizadas como tempero para a manufatura das cerâmicas. As estruturas das espículas são formadas por carbonato de cálcio ou sílica e possuem a forma cilíndrica de um cone (JENSEN et al., 2011).

Segundo Nunes, (2009), as cerâmicas que apresentam espículas mostram grande imprecisão nos resultados da datação por TL. Em razão da presença das espículas, o material emite sinal luminescente de comportamento irregular, com a dose de irradiação na região do pico de 440°C.

Nas Figuras 7.9, 7.10 e 7.11 apresentam-se as micrografias feitas com uma câmera acoplada a um microscópio das sete amostras selecionadas para o estudo da datação por TL.

Figura 7.9 - Imagens da análise por microscopia óptica dos grãos de quartzo limpos das amostras selecionadas do Grupo 1.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.10 - Imagens da análise por microscopia óptica dos grãos de quartzo limpos das amostras selecionadas do Grupo 2.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.11 - Imagens da análise por microscopia óptica dos grãos de quartzo limpos das amostras selecionadas do Grupo 3.

Fonte: Autora da tese.

Como pode ser observado pelas Figuras 7.9, 7.10 e 7.11, apenas na amostra CSQCA 86 foi encontrada a presença do material conhecido como espícula em uma quantidade apreciável, embora as demais também possuíssem

este material. Dessa forma, apenas seis amostras (CSQCA 31, CSQCA 40, CSQCA 70, CSQCA 71, CSQCA 84 e CSQCA 87) foram utilizadas para o estudo de datação por regeneração total MAR, cuja separação das amostras para aplicação do método está apresentada na tabela 6.3.

Nas Figuras 7.12 à 7.23 apresentam-se as curvas de emissão TL do quartzo das respectivas amostras, com alíquotas de dose natural e regenerativas. Podem-se observar, claramente, em cada gráfico, dois picos de maior intensidade de TL, considerados os principais picos na curva de emissão. O primeiro em 230 °C e o segundo pico largo centrado em 335 °C, que é originado pela soma dos picos principais do quartzo de 325 °C e 375 °C (AITKEN, 1985).

Figura 7.12 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 31 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.13 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 40 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.14 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 70 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.15 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 71 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.16 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 84 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.17 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 87 natural e com as doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.18 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 31 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.19 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 40 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.20 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 70 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.21 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 71 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.22 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 84 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.23 - Curva de emissão de TL para a amostra CSQCA 87 com os valores médios de dose natural e doses regenerativas entre 2 Gy e 10 Gy.

Fonte: Autora da tese.

Uma vez obtido os sinais TL das alíquotas irradiadas e da natural, é necessário escolher um pico no gráfico que se manteve estável com o tempo. Para isso, neste trabalho, utilizou-se o Teste de Plateau (Figuras 7.24 à 7.29).

Figura 7.24 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 31.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.25 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 40.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.26 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 70.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.27 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 71.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.28 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 84.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.29 - Teste de Plateau para a amostra CSQCA 87.

Fonte: autora da tese.

O teste analisa o comportamento da dose natural na amostra em função da temperatura. Na região cuja intensidade é estável, isto é, a região que apresenta um patamar, as armadilhas são profundas o suficiente, para manter os elétrons presos e pode-se ignorar a liberação dos portadores de cargas presos em condições normais. Devido à sua estabilidade, tal patamar pode ser usado para datação arqueológica.

Como pode-se observar nas Figuras 7.24 à 7.29 foi possível obter uma região em que os picos se mantiveram estáveis com o tempo, para cada uma das amostras analisadas, permitindo-se selecionar as seguintes temperaturas:

- 320 °C para a amostra CSQCA 31,
- 335 °C para a amostra CSQCA 40,
- 320 °C para a amostra CSQCA 70,
- 320 °C para a amostra CSQCA 71,
- 320 °C para a amostra CSQCA 84,
- 300 °C para a amostra CSQCA 87.

Essas temperaturas foram utilizadas para construção dos gráficos de intensidade TL em função da dose de radiação regenerativa (Figuras 7.30 à 7.35) para a determinação da dose acumulada.

Figura 7.30 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 31.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.31 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 40.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.32 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 70.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.33 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 71.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.34 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 84.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.35 - Gráfico da curva de calibração da TL natural versus doses regenerativas para determinação da Dose Acumulada (Dac) da amostra CSQCA 87.

Fonte: Autora da tese.

A determinação da taxa de dose *in situ* da região onde está situado o Sambaqui Monte Castelo não foi medida, devido à dificuldade de acesso ao local, assim como a dose anual nos sedimentos que rodeavam as peças cerâmicas enquanto estavam soterradas, pois durante as escavações este material não foi coletado. Assim, a taxa de dose anual foi estimada, apenas, pela concentração dos elementos K, U e Th, nos fragmentos cerâmicos analisados. Essas quantidades foram determinadas por meio da AAN (ADAMIEC e AITKEN, 1998). Os resultados das determinações desses três elementos químicos, a taxa de dose (D_{an}), a dose acumulada D_{ac} e a idade, para cada amostra são apresentados na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Datações por TL de fragmentos cerâmicos do sambaqui Monte Castelo.

Grupo	Amostra	Profundidade (cm)	K (mg/g)	U (μ g/g)	Th (μ g/g)	D_{an} (μ Gy)	D_{ac} (Gy)	Idade (anos)
1	CSQCA 84	130 -140	7,851	1,172	7,774	1767	5,69	3220 $\pm$ 238
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	
			0,540	0,628	0,685	122	0,15	
	CSQCA 87	100 – 110	10,028	2,055	7,747	2197	5,29	2408 $\pm$ 186
2	CSQCA 70	90 – 100	10,691	1,253	8,258	2106	4,10	1947 $\pm$ 154
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	
			1,300	0,689	0,331	159	0,10	
	CSQCA 71	90 - 100	11,533	2,991	11,846	2862	5,32	1859 $\pm$ 142
3	CSQCA 31	0 – 90	13,380	2,950	13,489	3153	4,56	1446 $\pm$ 69
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	
			0,768	0,620	1,031	135	0,096	
	CSQCA 40	0 - 90	11,947	2,205	13,136	2804	4,27	1523 $\pm$ 89
			0,620	0,777	1,212	156	0,073	

Fonte: Autora da tese.

Cabe salientar que, as idades das amostras foram calculadas, sem levar em consideração o efeito da umidade no local de escavação e a contribuição dos componentes beta e gama estimadas pelas frações de massa dos elementos K, U e Th nos sedimentos próximos ao sítio. Esses fatores têm uma influência considerável na estimativa das idades.

Contudo, algumas observações podem ser feitas a partir da Tabela 7.8. As idades médias das amostras variam de acordo com os grupos, sendo o

Grupo 1 o mais antigo, sem levar em consideração o efeito da umidade, que pode causar um erro de até 10 % nas idades, fazendo com que os fragmentos cerâmicos fossem considerados supostamente, mais novos. Assim sendo, pode-se dizer que datas para os dois fragmentos do Grupo 1 estão em concordância com o intervalo de ocupação considerado para o sambaqui na literatura (MILLER, 2009). Acredita-se que a última camada de ocupação, associada à cultura ceramista bacabal, tenha ocupado o sambaqui a cerca de 4000 a.P. Pela data obtida pelos fragmentos cerâmicos de Monte Castelo, observou-se que a ocupação do sítio poderia ser estendida até 1500 a.P.

Dessa forma, para considerações mais conclusivas, à respeito da cronologia do sambaqui, o cálculo da idade dos fragmentos poderia ser refinado, obtendo-se o efeito da umidade no local da unidade de escavação e obtendo-se a amostragem de sedimentos na região, para uma medida mais representativa de K, U e Th no cálculo da dose anual.

7.4 Resultados da determinação da temperatura de queima por RPE

Inicialmente, o critério adotado para a escolha dos fragmentos utilizados na determinação da temperatura de queima teve como base o agrupamento formado após a análise estatística multivariada. Assim sendo, foram selecionadas seis amostras, conforme a Tabela 7.9.

Tabela 7.9 - Relação dos fragmentos de cerâmica selecionados para a determinação da temperatura de queima de acordo com o grupo formado após a análise estatística multivariada.

Amostras	Grupo
CSQCA 84, CSQCA 87 e CSQCA 86	1
CSQCA 70	2
CSQCA 31 e CSQCA 40	3

Fonte: Autora da tese.

A temperatura de queima das cerâmicas foi obtida efetuando o sucessivo aquecimento destes materiais a diferentes temperaturas monitoradas por RPE.

A partir das medidas de RPE, obtiveram-se curvas da intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento (Figuras 7.36 à 7.41).

Figura 7.36 - Espectro de RPE da amostra CSQCA 31 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.37 - Espectro de RPE da amostra CSQCA 40 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.38 - Espectro de RPE da amostra CSQCA 70 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.39 - Espectro de RPE da amostra CSQCA 84 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.40 - Espectro de RPE da amostra CSQCA 86 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.41 - Espectro de RPE da amostra CSQCA 87 relacionando a intensidade de absorção em função do fator de desdobramento espectroscópico experimental g , para as temperaturas de aquecimento.

Fonte: Autora da tese.

As grandes variações observadas nas Figuras 7.36 à 7.41 em $g \approx 2$ correspondem aos íons Fe^{3+} de alto spin ($5/2$) em sítio octaédrico, que interagem entre si por interação dipolo-dipolo magnético (FELICÍSSIMO et al., 2010). Além disso, o aumento da amplitude do sinal em $g \approx 2$ com o aumento da temperatura está associado à progressiva oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Pela grande sensibilidade do fator g dos centros paramagnéticos, espera-se que a mudança no espectro de RPE ocorra apenas em temperaturas maiores do que a temperatura de queima, assumindo-se que mudanças na estrutura cristalina (associadas a transformações termodinâmicas), não ocorreriam pela requeima dos artefatos em temperaturas menores do que a utilizada pelos antigos ceramistas, na produção cerâmica. Sendo assim, a análise dos gráficos consiste na identificação de uma variação brusca nos valores de g , com a temperatura de requeima em laboratório, indicando a temperatura estimada na qual a cerâmica foi queimada (BENSIMON et al., 1998).

Na Figura 7.42, tem-se o exemplo do sinal de ressonância da amostra CSQCA 31, mostrando que o fator g foi calculado tomando como base a variação do fator g na região indicada por II.

Figura 7.42 - Sinal RPE da amostra CSQCA 31.

Fonte: Autora da tese.

Nas Figuras 7.43 à 7.48 apresentam-se os gráficos do fator g contra a temperatura experimental para cada amostra investigada.

Figura 7.43 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 31.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.44 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 40.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.45 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 70.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.46 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 84.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.47 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 86.

Fonte: Autora da tese.

Figura 7.48 - Variação do fator g para o Fe^{3+} com a temperatura experimental realizada na amostra CSQCA 87.

Fonte: Autora da tese.

Pode-se observar nos espectros das Figuras 7.43 à 7.48 a variação, brusca, nos valores do fator g entre 550 °C e 600 °C.

Na Tabela 7.10 apresentam-se os valores das temperaturas de queima para as seis amostras estudadas. Como pode ser visto os valores para temperaturas de queima dos fragmentos estudados são muito próximos, entre a faixa de 550 e 600 °C.

Tabela 7.10 - Resultado da temperatura de queima para as amostras analisadas.

Grupo	Amostra	Temperatura de queima (°C)
1	CSQCA 84	550 ± 50
	CSQCA 86	600 ± 50
	CSQCA 87	600 ± 50
2	CSQCA 70	550 ± 50
3	CSQCA 31	550 ± 20
	CSQCA 40	550 ± 50

Fonte: Autora da tese.

Esses resultados corroboram com as observações na literatura, na qual, a maneira mais comum de queima cerâmica adotada, por povos antigos das Américas, era a utilização de fogueiras a céu aberto e buracos no chão, embora a utilização de fornos também fosse possível (RICE, 1987).

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho, realizou-se um estudo interdisciplinar, envolvendo a aplicação de quatro técnicas analíticas a 84 fragmentos cerâmicos arqueológicos do sambaqui Monte Castelo, do sudoeste da Amazônia. Este doutorado é fruto de um projeto maior de estudo da área do Alto Rio Madeira e dá continuidade ao processo investigativo realizado por Miller na década de 80 que abordou aspectos arqueológicos tais como: morfologia, tipologia, entre outros. Nesta tese, procurou-se investigar se a potencial definição e comparação de grupos químicos de cerâmicas, assim como características tecnológicas evidenciadas em sua microestrutura, poderiam indicar a existência de uma sequência de desenvolvimento cultural, corroborativa, com o pressuposto por Miller na década de 80, visando, desta forma, obter informações que permitam melhor conhecer os grupos humanos autores/usuários desses artefatos.

Para estudos de proveniência, a análise da composição química do material cerâmico é um parâmetro analítico de extrema importância, já que as pequenas diferenças nas frações de massa dos elementos nas amostras distinguem as cerâmicas. Dessa forma, realizou-se a análise por ativação com nêutrons visando à determinação da composição química elementar das amostras de cerâmicas. A qualidade analítica dos resultados obtidos por essa técnica foi estudada pela análise do material de referência IAEA-Soil-7, pela qual foram aprovados 11 elementos químicos (Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Na, Sc, Sm e Th).

Como consequência da grande quantidade de amostras analisadas e do número de variáveis determinadas (elementos), a análise estatística multivariada foi utilizada para a interpretação dos resultados obtidos na análise por ativação com nêutrons, onde foram definidos três grupos químicos de cerâmicas, a partir da análise de agrupamentos, discriminante e componentes principais. Esse resultado indica a utilização de mais de uma fonte de argila de composição química diferente para a confecção das cerâmicas do sambaqui Monte Castelo. Com os resultados da caracterização química das cerâmicas é possível estabelecer uma correlação arqueológica dos grupos químicos com a seriação baseada no tempero, realizada por Miller na década de 80, no interior da qual se tem uma divisão da fase Bacabal em dois macroperíodos, com lenta transição por um período intermediário.

Ademais, os resultados mostraram, também que, para um mesmo grupo, existe uma dispersão relativamente acentuada, o que poderia indicar que não há uma boa homogeneidade na pasta usada por ceramistas para manufatura da cerâmica.

A significância do poder de discriminação das variáveis utilizadas nas análises estatísticas, foi estudada pela análise Procrustes. Segundo esse estudo, um total de cinco elementos químicos, Na, La, Sc, Cs e Eu, formam o conjunto dos elementos diagnósticos, representativos da estrutura multivariada dos dados. Dentre os elementos selecionados, pela análise Procrustes, tem-se dois terras raras (Eu e La) e um metal de transição (Sc). Esse resultado corrobora com a literatura arqueométrica, na qual esperam-se que elementos traço, como terras raras e metais de transição, possuam um comportamento geoquímico distinto, que é característico do ambiente geológico, e por isso são especialmente úteis para a distinção de materiais produzidos a partir de diferentes sedimentos argilosos.

O resultado da datação por termoluminescência de seis fragmentos cerâmicos, permitiu verificar, que as idades das amostras seguem uma tendência ditada pela camada de superposição, na qual estas amostras se encontravam, quando foram retiradas do sítio. Fato esse ocorrido e esperado pela literatura arqueológica, em sítios arqueológicos, evidencia que os vestígios de ocupação humana são comumente encontrados em camadas, que são formadas pelo empilhamento natural, decorrente da deposição desse material, ao longo do tempo. Esses vestígios podem ser trazidos por agentes transportadores, como as águas de um rio, o vento, as geleiras ou, até mesmo pelo próprio ser humano, como no caso de um sambaqui. A formação de uma sequência de camadas de vestígios arqueológicos não deformadas, na posição horizontal, ocorre seguindo uma ordem cronológica, na qual se baseia o princípio da superposição. Onde, uma camada é mais jovem do que aquelas que estão abaixo dela e mais antiga do que as que estão acima. Dessa forma, é possível estabelecer uma idade relativa através desse princípio.

Além disso, as idades médias das amostras variam de acordo com os grupos, sendo o Grupo 1 o mais antigo. Assim sendo, pode-se dizer que as idades dos dois fragmentos do Grupo 1 estão em concordância com o intervalo de ocupação considerado, para o sambaqui, na literatura (MILLER, 2009). Pelas

datações realizadas nos fragmentos cerâmicos de Monte Castelo, pode-se dizer a cultura ceramista Bacabal tenha ocupado o sambaqui a cerca de 3.000 a.P., estendendo-se até 1.500 a.P.

Cabe salientar que as idades das amostras foram calculadas sem levar em consideração o efeito da umidade no local de escavação e a contribuição dos componentes beta e gama estimadas pelas frações de massa dos elementos U, K e Th, nos sedimentos próximos ao sítio. Esses fatores têm uma influência considerável, na estimativa das idades. Portanto, para considerações mais conclusivas à respeito da cronologia do sambaqui, o cálculo da idade dos fragmentos poderia ser refinado, obtendo-se o efeito da umidade no local da unidade de escavação e obtendo-se, também, a amostragem de sedimentos na região, para uma medida mais representativa de U, K e Th no cálculo da dose anual.

Contudo, os resultados obtidos neste trabalho, confirmam a hipótese da literatura e apontam a fase Bacabal como a cultura ceramista mais antiga do Sudoeste da Amazônia. Os outros complexos com datações confiáveis são mais recentes. Segundo Miller (2009), somente a Tradição Mina, com uma data inicial de 5.000 a.P. é mais antiga, mas está restrita aos sambaquis a leste do rio Amazonas.

A caracterização mineralógica foi realizada pela análise de difração de raios X, visando identificar os componentes cristalinos majoritários da pasta utilizada para a fabricação da cerâmica, os quais estão incluídos naturalmente na argila ou foram adicionados como tempero. Com os resultados obtidos foi possível constatar que os minerais caulinita, ilita e smectita são esperados nos sedimentos da região. Além disso, identificou-se uma banda na região de 20° (4,4 Å) à 30° (3 Å), característica de sílica amorfa, constituinte principal de espículas biogênicas, oriundas dos materiais adicionados na pasta da cerâmica, durante a sua fabricação, para atuarem como tempero. Esse resultado está em concordância com trabalhos da literatura que indicam, que a fase ceramista Bacabal, utilizava o cauixi como tempero da pasta, para que esta apresentasse boas características para produção das vasilhas cerâmicas. Entretanto, os resultados mostraram que não há correlação evidente entre os grupos químicos aos quais os fragmentos pertencem e a presença de algum mineral específico.

No entanto, pela ausência de caulinita, presença de illita-muscovita e pela ausência de minerais, formados em queima a altas temperaturas nos difratogramas de cerâmicas, espera-se que as temperaturas de queima das cerâmicas analisadas, estejam dentro da faixa 500-900 °C.

A variação dos tipos de queima, decorre devido a fatores como: tipo de forno, temperatura e tipo de combustível utilizado. Durante o processo de queima, a cor da argila sofre alteração, de acordo com a temperatura, combustível utilizado, duração e, principalmente, o ambiente de queima, com circulação ou não de oxigênio. Em estudos tipológicos, acredita-se que a coloração final da cerâmica decorre em especial do seu processo de queima, pois quanto mais oxidante for a queima, resultará em cores mais claras e quanto mais reduzida, resultará em cores mais escuras. Para as cerâmicas de fase ceramista Bacabal, cuja coloração da cerâmica é clara, acredita-se que a queima ocorreu em um ambiente oxidante.

Ademais, as temperaturas de queima determinadas por ressonância paramagnética eletrônica estão dentro do intervalo previsto, na análise de DRX, mais próximas de seu limite inferior. Sendo possível constatar que as cerâmicas foram queimadas utilizando-se, provavelmente, fogueiras a céu aberto ou buracos no chão, onde a temperatura não excedeu 600 ± 50 °C, corroborando com o esperado na literatura. É importante ressaltar, que não foram encontradas variações nos resultados, em relação aos grupos químicos nos quais as amostras foram classificadas.

De maneira geral, este trabalho, fornece um material adicional para as discussões arqueológicas do registro arqueológico de Monte Castelo, uma vez que os resultados das análises arqueométricas possibilitaram a obtenção de novas informações, que estão em concordância com as análises arqueológicas, realizadas na década de oitenta (MILLER, 2009). Permitindo, assim, evidenciar, neste sambaqui, um pacote arqueológico denso com sobreposições de camadas arqueológicas bem marcadas, que indicam uma sequência de desenvolvimento cultural, na qual podem ser observados sinais das primeiras ocupações do sudoeste amazônico, do surgimento das primeiras terras pretas amazônicas, além de inovações tecnológicas regionais, como o início da adoção da cerâmica e o desenvolvimento de indústrias de artefatos líticos lascados.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação ao sambaqui estudado, há perfis estratigráficos inferiores que, até o presente momento, não foram investigados na unidade de escavação. As análises dos materiais cerâmicos, que possam vir a ser encontrados nesses perfis, do ponto de vista arqueológico e arqueométrico, serão úteis para revelar novos padrões.

Outros projetos poderão ser propostos, visando a caracterização de sedimentos argilosos do Sudoeste da Amazônia, com o intuito de estudar a variabilidade geoquímica da região e a fonte de matéria prima utilizada para a confecção de objetos cerâmicos da fase Bacabal.

Além disso, os estudos composicionais dos sítios na região do Alto Rio Madeira, próximos ao sambaqui Monte Castelo, poderão permitir a verificação das redes de comunicação e confirmar ou levantar hipótese sobre o registro arqueológico. Nesse cenário, novas hipóteses poderão ser testadas, hipóteses recorrentes reiteradas ou refutadas; novos grupos químicos elementares poderão ser criados, caracterizados e discriminados, podendo formar grupos de referência para estudos futuros, contra os quais amostras desconhecidas poderão ser projetadas. Assim sendo, o aprofundamento de trabalhos arqueométricos na região poderá ser útil para tratar de questões como a existência de redes regionais de interação atuantes no sudoeste da Amazônica.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIEC, G.; AITKEN, M. J. Dose-rate conversion factors: update. ***Ancient TL***, v. 16, p. 37-50, 1998.

AITKEN, M. J. Archaeological dating using physical phenomena. ***Reports on Progress in Physics***, v. 62, p. 1333–1376, 1999.

AITKEN, M. J. **Thermoluminescence Dating**. London: Academic, 1985.

AITKEN, M. J.; TITE, M. S.; REID, J. Thermoluminescent Dating of Ancient Ceramics. ***Nature***, v. 202, p. 1032-1033, 1964.

ALMEIDA, F. O. ***A Tradição Policroma na Bacia do Alto rio Madeira***. 2013. 650 p. Tese (Doutorado em Arqueologia) Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/71/71131/tde-17072013-140140/pt-br.php>. Acesso em: 03 set. 2018.

ANDRIOTTI, J. L. S. ***Técnicas estatísticas aplicáveis a tratamentos de informações oriundas de procedimentos laboratoriais***. Porto Alegre: CPRM, 2005.

ARAUJO, A.G.M.; NEVES, W.A.; PILÓ, L.B. Holocene dryness and human occupation in Brazil during the “Archaic Gap”. ***Quaternary Research***, v. 64, p. 298-307, 2005.

ATTAS, M.; FOSSEY, J. M.; YAFFE, L. Corrections for Drill-bit Contamination in Sampling Ancient Pottery for Neutron Activation Analysis. ***Archaeometry***, v. 26, n. 1, p. 104-107, 1984.

AVINO, P.; CAPANNESI, G.; MANIGRASSO, M.; SABBIONI, E.; ROSADA, A. Element assessment in whole blood, serum and urine of three Italian healthy sub-populations by INAA. ***Microchemical Journal***, v. 99, p. 548-555, 2011.

AZEVEDO, R. ***Datação por Termoluminescência de cerâmicas do sítio arqueológico Aldeia do Carlos (PI)***. 2011. 37 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Nucleares) Universidade federal de Pernambuco, Recife. Disponível em: <https://www3.ufpe.br/proten/images/Arthur_Modificacoes/06-Producao_Academica/1-Mestrado/2011.1/renata%20libonati%20de%20azevedo.pdf>. Acesso em: 03 set. 2018.

BAFFA, O. ***Estudos estruturais das mioglobinas de “Aplysia Brasiliana” e “Dermochelis Coriacea” por técnicas ópticas e ressonância paramagnética eletrônica***. 1984. 95 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/54/54132/tde-05012011-092034/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2018.

BARCELÓ, C.; PAWLOWSKY, V.; CRUNK, E. Some aspects transformations of compositional data and the identification of outliers. ***Mathematical Geology***, v. 28, p. 501-518, 2005.

BARIA, R.; CANO, N. F.; SILVA-CARRERA, B. N.; WATANABE, S.; NEVES, E. G.; TATUMI, S. H.; MUNITA, C. S. Archaeometric studies of ceramics from the São Paulo II archaeological site. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 306, p. 721-727, 2015.

BARNETT, W.; HOOPES, J. ***The emergence of pottery: technology and innovation in ancient societies***. Washington: Smithsonian Institution Press, 1995.

BARROSO, L. P.; ARTES, R. ***Minicurso Análise multivariada***. Lavras, 2003.

BAXTER, M. J.; FREESTONE, I. C. Log-ratio Compositional Data Analysis in Archaeometry. ***Archaeometry***, v. 48, n. 3, p. 511-531, 2006.

BECKMAN, R. J.; COOK, R. D. Outlier. ***Technometrics***, v. 25, n. 2, p. 119-163, 1983.

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, p. 4367-4372, 1998.

BEWER, F. Early history of conservation and technical Studies at the Fogg Art Museum. **Conservation DistList Instance**, 1998. Disponível em: <<http://cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/1998/1145.html>>. Acesso em: 03 set. 2018.

BEZERRA DE MENESES, U. A cultura material no estudo das sociedades antigas. **Revista de História**, v. 115, p. 103-117, 1983.

BISHOP, R. L.; CANOUTS, V.; DE ATLEY, S. P.; QÖYAWAYMA, A.; AIKINS, C. W. The Formation of Ceramic Analytical Groups: Hopi Pottery Production and Exchange, A.C. 1300-1600. **Journal of Field Archaeology**, v. 15, n. 3, p. 317-337, 1988.

BODE, P. **Instrumental and organization Aspects of a Neutron Activation Analysis Laboratory**. Delft: Interfacultair Reactor Institut, 1996.

BRITO, V.; OLIVEIRA, T. B. Cultura sambaqueira: uma lacuna na arqueologia paraibana. **Tarairiú**, v. 1, n. 5, p. 101-11, 2012.

BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY. **History of Research Reactor at Brookhaven**, 2008. Disponível em: <<http://www.bnl.gov/bnlweb/stewardship/reactors.asp>>. Acesso em: 07 mar. 2017.

BUSSAB, W. O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. F. **Introdução à Análise de Agrupamentos**. São Paulo: Associação Brasileira de Estatística, 1990.

CASTAING, J.; GIROD, M.; ZINK, A. Radiation background due to radioactivity in palaces and museums: influence on TL/OSL dating. **Journal of Cultural Heritage**, v. 5, p. 393-397, 2004.

CHADWICK, J. Possible existence of a neutron. **Nature**, v. 192, p. 312, 1932.

CHARRAD, M.; GHAZZALI, N.; BOITEAU, V.; NIKNAFS, A. NbClust: Na R Package for Determining the Relevant Number of Clusters in a Data Set. **Journal of Statistical Software**, v. 61, p. 1-36, 2014.

CHAWLA, S.; SINGHVI, A. K. Thermoluminescence dating of archaeological sediments. **The Science of Nature**, v. 76, n. 9, p. 416–418, 1989.

CHIAVARI, C.; MARTINI, M.; SIBILIA, E.; VANDINI, M. Thermoluminescence (TL) characterization and dating feasibility of ancient glass mosaic. **Quaternary Science Reviews**, v. 20, p. 967-972, 2001.

COSTA, L. A. **Análise por ativação neutrônica: estudo de interferências primárias nas determinações de alumínio, magnésio, manganês e sódio**. 2007. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.bdtcdctn.br/tde_arquivos/3/TDE-2008-06-12T113907Z-43/Publico/Dissertacao%20Leonardo%20Alves%20da%20Costa.pdf>. Acesso em: 03 set. 2018.

CSM. **Crytallographica Search Match**. Oxford, Oxford Cryosystems, version 11.0, 2011.

DOBOSZ, B.; KRZYMINIEWSKI, R. Characteristic of paramagnetic centres in burnt clay and pottery by the EPR method. **Radiation Measurements**, v. 42 p. 213–219, 2007.

FÁVERO, L. P.; BELFIORE, P.; SILVA, F. L.; CHAN, B. L. **Análise de dados: modelagem multivariada para tomada de decisões**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

FELICISSIMO, M. P.; PEIXOTO, J. L.; BITTENCOURT, C.; TOMASI, R.; HOUSSIAU, L.; PIREAUX, J.; RODRIGUES-FILHO, U. P. 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, p. 2179-2187, 2010.

FUNARI, P. P. **Arqueologia**. São Paulo: Editora Contexto, 2003.

GLASCOCK, M. D.; NEFF, H. Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. **Measurement Science and Technology**, v. 14, p. 1516-1526, 2003.

GLASCOCK, M. D.; NEFF, H.; VAUGH, K. J. Instrumental Neutron Activation Analysis and Multivariate Statistics for Pottery Provenance. **Hyperfine Interactions**, v. 154, p. 95-105, 2004.

GLIOZZO, E.; TURBANTI, I. M. Black gloss pottery: production sites and technology in Northern Etruria, Part I: provenance studies. **Archaeometry**, v. 46, n. 2, p. 201-225, 2004.

GOSSELAIN, O. P. Bonfire of the Enquiries. Pottery Firing Temperatures in Archaeology: What For?. **Journal of Archaeological Science**, v. 19, p. 243-259, 1992.

HAIR Jr., J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Análise multivariada de dados**. Porto Alegre: Bookman, 2005.

HAWKINS, D. **Identification of Outliers**. Londres: Chapman & Hall, 1980.

HAZENFRATZ, R. **Nêutrons, radiação e arqueologia: estudo de caso multianalítico de cerâmicas da tradição borda incisa na Amazônia central**. 2014. 543 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-02072014-140014/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2018.

HAZENFRATZ, R.; MONGELÓ, G.; MUNITA, C. S.; NEVES, E. G. Comparison of INAA Elemental composition data between Lago Grande and Osvaldo archaeological sites in the Central Amazon: a first perspective. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, n. 1, p. 43-48, 2012.

HAZENFRATZ, R.; MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M.; NEVES, E. G. Study of exchange networks between two Amazon archaeological sites by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 309, p. 195-205, 2016

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. Optical dating of sediments. **Nature**, v. 313, p. 105-107, 1985.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008**. 2003. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso em: 03 set. 2018.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Manual for reactor produced radioisotopes, IAEA-TECDOC-1340**. Vienna: IAEA, 2003.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance dating, dosimetry and microscopy**. Singapore: World Scientific, 1993.

JAIN, M.; BOTTER-JENSEN, L.; SINGHVI, A. K. Dose evaluation using multiple-aliquot quartz OSL: test of methods and a new protocol for improved accuracy and precision. ***Radiation Measurements***, v. 37, p. 67-80, 2003.

JENKINS, R. ***An Introduction to X-ray Spectrometry***. London: Heyden & Son. Ltd., 1974.

JENSEN, M.; KEDIN, R.; YUE, Y. Microscopic features of biologically formed amorphous silica. ***On Biomimetica***, Shanghai, Ago. 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/on-biomimetcs/microscopic-features-ofbiologicallyformedamorphous-silica>>. Acesso em: 03 set. 2018.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. ***Introduction to X-ray Powder Diffractometry***, Canadá: John Wiler & Sons, 1996.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. ***Applied multivariate statistical analysis***. Upper Saddle River: Pearson Education, 2007.

JONES, A. Archaeometry and materiality: materials-based analysis in theory and practice. ***Archaeometry***, v. 46, n. 3, p. 327-338, 2004.

KRANE, K. S. ***Introductory Nuclear Physics***. Singapore: John Wiley & Sons, 1988.

KRZANOWSKI, W. J. Selection of variables to preserve multivariate data structure, using principal components. ***Applied Statistic***, v. 36, n. 1, p. 22-33, 1987.

KRZANOWSKI, W. J. A stopping rule for structure-preserving variable selection. ***Statistic and Computing***, v. 6, p. 51-56, 1996.

LATINI, R. M.; BELLIDO JR., A. V.; VASCONCELOS, M. B. A.; DIAS JR., O. F. Classificação de cerâmicas arqueológicas da Bacia Amazônica. ***Química nova***, v. 24, p. 724-729, 2001.

LEVINSON, A. A. ***Introduction to exploration geochemistry***. Calgary: Applied Publishing, 1974.

LIMA, T. A. Cultura material: a dimensão concreta das relações sociais. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**, Série Ciências Humanas, v. 6, n. 11, p. 11-23, 2011.

MAHALANOBIS, P. C. On the generalised distance in statistics. **Proceedings of the National Institute of Science of Indian**, v. 2, n. 1, p. 49-55, 1936.

MANGUEIRA, G. M.; TOLEDO, R.; TEIXEIRA, S.; FRANCO, R. W. A. A study of the firing temperature of archeological pottery by X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 90–96, 2011.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v: 5, p. 249-256, 2013.

MATSON, F. R. Further technological notes on the pottery of the Younge site, Lapeer County, Michigan. **Papers of the Michigan Academy of Science, Arts and Letters**, v. 24, p. 1-23, 1939.

MAZESS, R. B.; ZIMMERMAN, D. W. Pottery Dating from Thermoluminescence. **Science**, v. 152, p. 347-348, 1966.

MILLER, E. Th. **Arqueologia nos Empreendimentos Hidrelétricos da Eletronorte**. Brasília: Eletronorte. 1992.

MILLER, E. Th. Pesquisas arqueológicas no Pantanal do Guaporé: a sequência seriada da cerâmica da Fase Bacabal. In: MEGGERS, B. (Ed.). **Arqueologia Interpretativa. O Método Quantitativo para Estabelecimento de Sequências Cerâmicas: estudos de caso**. Porto Nacional: UNITINS, 2009, p. 103-17.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

MONGELÓ, G. Z. **O Formativo e os Modos de Produção: Ocupações Pré-ceramistas no Alto Rio Madeira – RO**. 2015. 227 p. Dissertação (Mestrado em Arqueologia). Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/71/71131/tde-17092015-110653/pt-br.php>. Acesso em: 03 set. 2018.

MUNITA, C. S. Arqueometria: Estudo de interfaces. **Clio Arqueológico**, v. 2, p. 30-42, 2005.

MUNITA, C. S. **Contribución de la química a la arqueología. In: Las Técnicas Analíticas Nucleares y el Patrimonio Cultural**. Quito: INPC, 2010.

MUNITA, C. S.; CARVALHO, P. R. Grupo de Estudos Arqueométricos do IPEN-CNEN/SP. **Cadernos do CEOM**, v. 28, n. 43, p. 53-59, 2015.

MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ, R. Neutron Activation Analysis: An Overview. **Recent Advances in Analytical Techniques**, v. 3, p. 1-49, 2017.

MUNITA, C. S.; PAIVA, R. P.; ALVES, M. A.; OLIVEIRA, P. M. S.; MOMOSE, E. F. Provenance study of archaeological ceramics. **Journal of Trace Microprobe Techniques**, v. 21, p. 697-706, 2003.

NALIMOV, V. V. **The application of mathematical statistic to chemical analysis**. Massachussetts: Addison – Wesley Publishing Company Inc. Reading, 1963.

NASCIMENTO, A.; LUNA, S. Procedimentos para a análise da cerâmica arqueológica. **CLIO Série Arqueológica**, n. 10, p. 7-19, 1994.

NEVES, E.G. **Sob os Tempos Do Equinócio: Oito Mil Anos de História na Amazônia Central (6.500 AC – 1.500 DC)**. 2013. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

NEVES, E. G.; MUNITA, C. S.; HAZENFRATZ, R.; MONGELÓ, G. Z. Ancient Exchange networks in the central Amazon. In: GLASCOCK, M. D.; NEFF, H.; VAUGHN, K. J. (Ed.). **Ceramics of the Indigenous culture of South America**. New Mexico: University of New Mexico Press, 2019, p. 231-239.

NUNES, K. P. **Estudos arqueométricos do sítio arqueológico Hatahara**. 2009. 79 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-23062009-164021/pt-br.php>. Acesso em: 03 set. 2018.

OLIVEIRA, P. M. S.; MUNITA, C. S. Influência do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria. In: 48º REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, Julho 07-11, 2003, Lavras, MG. p. 545 – 550.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; MONTENEGRO, T. R.; DIAS, A. J. N.; ALMEIDA, S. L. **Caracterização por difração de raios-x (drx) de fases deletérias precipitadas em aço inoxidável superduplex**. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, Novembro 21-25, 2010, Campos do Jordão, SP. p. 4951-4958.

PARENGAM, M.; JUDPRASONG, K.; SRIANUJATA, S.; JITTINANDANA, S.; LAOHAROJANAPHAND, S.; BUSAMONGKO, A. Study of nutrients and toxic minerals in rice and legumes by instrumental neutron activation analysis and graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 340-345, 2010.

POLLARD, M.; BATT, C.; STERN, B.; YOUNG, S. M. M. **Analytical Chemistry in Archaeology**. Cambridge: University Press, 2007.

PUGLIESE JR, F. A. **A História Indígena Profunda do Sambaqui Monte Castelo**. 2018. 388 p. Tese (Doutorado em Arqueologia). Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, São Paulo.

QUEIROZ, M. M. A.; HORBE, A. M. C.; MOURA, C. A. V. Mineralogia e química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários – Amazonas – Brasil. **Acta Amazônica**, v. 41, p. 453-464, 2011.

R Development Core Team. R: **A language and environment for statistical computing**. Vienna: Austria, version 3.4.2, 2012. ISBN 3-900051-07-0, Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 15 out. 2017.

ROCCA, R. **Estudo dos centros luminescentes de cristais de quartzo aplicados à datação de sedimentos por Luminescência Ópticamente Estimulada**. 2012. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-27032013-135335/publico/ReneRojasRoccaDoutorado2012.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2018.

RIBEIRO, R. B. **Caracterização físico-química da cerâmica do sítio arqueológico São Paulo II**. 2013. 78 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-04072013-170829/publico/2013RibeiroCaracterizacao.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2018.

RICE, P. M. **Pottery Analysis: A Sourcebook**. Chicago: University of Chicago Press, 1987.

ROOSEVELT, A. C. Arqueologia Amazônica. In: DA CUNHA, M. C. (Ed.). **História dos Índios no Brasil**. São Paulo: Companhia das Letras, 1992, p. 53-86.

RORABACHER, D. B. Statistical treatment for rejection of deviant values: Critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence leve. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 139-146, 1991.

SANTOS, F. C. L. **Ocupação indígena no sítio do Brejo, Alto Rio Madeira, Rondônia: análise da cerâmica arqueológica**. Porto Velho, 2015. 125 p. Disponível em: <http://www.arqueologia.unir.br/downloads/5997_santos_ocupacao_indigena_no_sitio_do_brejo_analise_ceramica_2015.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2017.

SCARLETT, T. J.; SPEAKMAN, R. J.; GLASCOCK, M. D. Pottery in the Mormon economy: an historical, archaeological and archaeometric study. **Historical Archaeology**, n. 41, p. 72-97, 2007.

SEDDA, A. F.; ROSSI, G. Bullets fragments identification by comparison of their chemical composition obtained using instrumental neutron activation analysis. **Forensic Science International**, v. 206, p. 5-7, 2011.

SEO, D; VASCONCELLOS, M. B. A.; SAIKI, M.; CATHARINO, M. G. M.; MOREIRA, E. G.; SOUZA, E. C. P. M.; PEREIRA, C. D. S. Vanadium biomonitoring by using perna perna (Linnaeus, 1758) mussels transplanted in the coast of the State of São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, n. 1, p. 101-105, 2012.

SHEPARD, A. O. Technology of Pecos pottery. In: Kidder, V; Shepard, A. O (Ed.). **The Pottery of Pecos, Volume II**. American Antiquity, v. 2, n. 4, p. 322-324, 1937.

SIMÕES, M. F. Pesquisa e cadastro de sítios arqueológicos na Amazônia Legal Brasileira. **Publicações Avulsas do Museu Paraense Emílio Goeldi**, n. 38, p. 5-100, 1983.

SPEAKMAN, R. J.; GLASCOCK M. D. Acknowledging fifty years of neutron activation analysis in Archaeology. **Archaeometry**, v. 49, p. 179-183, 2007.

STANJEK, H.; HÄUSLER, W. Basics of X-ray Diffraction. **Hyperfine interactions**, v. 154, p. 107-119, 2004.

STATSOFT INC. **Statistica data analysis software system**. Würzburg, Germany, version 8.0: 2007.

TAVENIERS, I.; DE LOOSE, M.; BOCKSTALE, E. V. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. **Trends in analytical chemistry**, v. 23, n. 8, p. 535-552, 2004.

TITE, M. S. Ceramic production, provenance and use - a review. **Archaeometry**, v. 50, n. 2, p. 216-231, 2008.

TITE, M. S.; WAINE, J. Thermoluminescent dating: a re-appraisal. **Archaeometry**, v. 5, p. 53-79, 1962.

TOMINAGA, T. M. **Estudos espectroscópicos de complexos de Tirosina, Glicil-Tirosina e Tirosil-Glicina com o íon Cu^{2+}** . 1993. 125 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) Instituto de Física e Química de São Carlos, São Paulo.

TOYOTA, R. G.; MUNITA, C. S.; NEVES, E. G.; DEMARTINI, C. C. Estudo preliminar do efeito do tempero na cerâmica Marajoara. **Canindé**, n. 11, p. 54-64, 2008.

TRAVERSSI, A. **Análisis por activación neutronica: Teoría práctica y aplicaciones**. Madrid: Publicaciones de La J.E.N, 1975.

TUDELA, D. R. G. **Caracterização físico-química de sedimentos do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, MG**. 2013. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-23092013-131738/publico/2013TudelaCaracterizacao.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2018.

UMIJI, R. M. ***Datação de Cerâmicas Arqueológicas do Noroeste Paulista pelo Método da Termoluminescência***. 2014. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/113848>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

VARELLA, C. A. A. ***Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias: Análise de Componentes Principais***. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/varella/Downloads/multivariada%20aplicada%20as%20ciencias%20agrarias/Aulas/analise%20de%20componentes%20principais.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2017.

VALLINOTO, P. ***Determinação de elementos essenciais e tóxicos em alimentos comerciais infantis por análise por ativação com nêutrons e espectrometria de absorção atômica***. 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-04072013-144252/es.php>>. Acesso em: 03 set. 2018.

VENTIERI, A.; MITTANI, J. C. R.; ROCCA, R. R.; GONÇALVES, K. A.; TATUMI, S. H. LiAlO_2 with nanocrystals of $\text{Al}_2\text{Tb}_4\text{O}_9$ / $\text{Tb}(\text{AlO}_3)$ synthesized by sol-gel technique for TL and OSL applications. ***Radiation Measurements***, v. 106, p. 89-93, 2017.

VERMA, H. R. ***Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques***. Berlin: Springer, 2007.

WATANABE, S.; TATUMI, S. H.; FARIAS, T. M. B. F.; SOUZA, S. O.; GENNARI, R. F.; KUNZL, R.; FARIAS, D. S. E. Testes de confiabilidade dos métodos de datação por termoluminescência (TL) e luminescência oticamente estimulada (OSL). ***Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia***, v. 15-16, p. 383-391, 2005.

WINTLE, A. G. Fifty years of luminescence dating. ***Archaeometry***, v. 50, n. 2, p. 276-312, 2008.

WINTLE, A. G.; OAKLEY, K. P. Thermoluminescent dating of fired rock-crystal from Bellan Bandi Palassa, Ceylon. ***Archaeometry***, v. 14, p. 277, 1972.

ZIMPEL, C. A. ***Na direção das periferias extremas da Amazônia: arqueologia na bacia do rio Jiparaná, Rondônia***. 2009. 185 p. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/71/71131/tde-01112012-165047/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2018.

ZIMPEL, C. A.; PUGLIESE JR., F. A. A fase bacabal e suas implicações para a Interpretação do Registro Arqueológico no Médio Rio Guaporé, Rondônia. In: BARRETO, C.; LIMA, H. P.; BETANCORT, C. J. ***Cerâmicas arqueológicas da Amazônia: rumo a uma nova síntese***. Belém: IPHAN: Ministério da Cultura, v. 1, p. 420-434, 2016.

ZOONEN, P. V.; HOOGERBRUGGE, R.; GORT, S. M.; WIEL, H. J. V. Some practical examples of method validation in the analytical laboratory. ***Trends in Analytical Chemistry***, v. 18, n. 9-10, p. 584-593, 1999.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.