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

**ESTUDO DE ASSINATURAS QUÍMICAS EM CERÂMICA DA
TRADIÇÃO TUPIGUARANI DA REGIÃO CENTRAL DO
ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL.**

IRENE AKEMY TOMIYOSHI BONA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador:
Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

São Paulo

2006

Ao Arnaldo

e aos meus pais, Tsuneji e Reiko (em memória)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis pela orientação recebida e oportunidade para a realização deste trabalho.

Ao Dr. André Luis Ramos Soares pela confiança e introdução à arqueologia Guarani

Ao Dr. Sérgio Célio Klamt pelo fornecimento de dados imprescindíveis.

Aos professores Dr. José Luiz de Moraes, Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira, Dr. Eduardo Góes Neves, Dr. Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita e Dra. Sonia Licia Baldochi, membros das bancas do exame de Qualificação e do seminário de Área, pelas críticas e valiosas sugestões.

À Dra. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, Dra Ivone Mulako Sato e MSc. Marcos Antonio Scapin pelo uso dos laboratórios e equipamentos para a realização das análises por fluorescência de raios X por dispersão de energia.

Ao Nildemar Aparecido Messias Ferreira e ao grupo de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pelas micrografias e análises no EDS-MEV.

Ao colega MSc. Maurício Hiromitu Kakazu pelas incansáveis horas de dedicação ao laboratório para a realização das análises por espectrometria de massas, além da amizade e apoio.

Às amigas MSc. Helena Miho Shihomatsu, Dra. Ana Paula S. Lima e Dra. Elisa K. Shibuya, companheiras de percurso, pelo apoio, colaboração e presteza em todas as ocasiões.

Ao colega MSc. Marcos Antonio Hortellani pelas discussões sobre absorção atômica, digestão de amostras e outros assuntos, além da colaboração, sempre a disposição.

Ao colega BSc Alder S. Pereira pelas informações sobre ICP-OES, amizade e cooperação.

Ao colega MSc. João Cristiano Ulrich pelos subsídios em relação ao sistema da Qualidade para o bom funcionamento dos laboratórios usados.

Ao técnico Juan Francisco Gamarro e bolsistas do Grupo de Caracterização Química e Isotópica, Antonio Carlos Nogueira Neto, Diogo Fava Manfrin, Luiz Augusto de Paula Reino, Natalie Furlan e Renata Nascimento pela convivência harmoniosa.

À dona Lucila Affonso Bona e Alberto Bona, pela compreensão devido às ausências.

À Shimadzu do Brasil pelo uso do espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e a FINEP-PADCT, pelo apoio material.

E a todos que direta ou indiretamente ajudaram na realização desta tese.

ESTUDO DE ASSINATURAS QUÍMICAS EM CERÂMICA DA TRADIÇÃO TUPIGUARANI DA REGIÃO CENTRAL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL.

Irene Akemy Tomiyoshi Bona

RESUMO

O modelo aplicado neste trabalho está baseado em resultados experimentais usando dados de composição química dos fragmentos cerâmicos, aplicados à teste não paramétrico de Spearmann, análise de componente principal e análise discriminante.

As amostras são fragmentos cerâmicos da Tradição Tupiguarani de sítios e amostras de solos da região central do Estado do Rio Grande do Sul.

Os elementos químicos, Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V e Zn foram determinados usando-se as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR). Os elementos, Ce, Cu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Th e Y por espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS).

A partir destes resultados, foram propostas relações entre as características da cerâmica, os sítios estudados e a dispersão dos fragmentos nos diversos sítios.

Observaram-se indícios de assinatura química da função da vasilha de ir ou não ao fogo. A maior dispersão é de vasilhas pequenas com tratamento de superfície não corrugada.

Verificaram-se assinaturas químicas para o entorno dos rios Ijuí, Ibicuí-Vacacaí Mirim e Jacuí.

CHEMICAL SIGNATURE STUDY OF TUPIGUARANI CERAMIC
TRADITION FROM CENTRAL REGION OF THE RIO GRANDE DO SUL
STATE, BRAZIL.

Irene Akemy Tomiyoshi Bona

ABSTRACT

In this work a model based on experimental results using chemical composition data of the pottery sherds applied to Spearmann's non parametric test, principal component analysis and discriminant analysis, was applied.

The samples are soils and Tupiguarani Tradition pottery sherd from the central area of the Rio Grande do Sul State.

The chemical elements , Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V and Zn were determined by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXFR) while Ce, Cu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Th and Y by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS) techniques.

Relationships among the pottery characteristics, studied sites and sherd dispersion in the several sites were proposed.

Indications of chemical signature of the small pottery with function to go or not to the fire were observed. The largest dispersion is of small pottery with surface treatment no corrugated.

The potteries chemical fingerprints from Ijuí River, Ibicuí-Vacacaí Mirim River and Jacuí River were verified.

Abreviaturas

AAN	Análise por ativação de nêutrons
AD	Análise de discriminante
AP	Antes do presente, calibrado para o ano de 1950
CP	Componente principal
cps	Contagens por segundo
D ²	Distância de Mahalanobis
DP	Desvio padrão
DPR	Desvio padrão relativo
EDS-MEV	Microscopia eletrônica de varredura acoplado ao detector de fluorescência de raios X por dispersão de energia
EDXFR	Fluorescência de raios X por dispersão de energia
FT-IR	Espectrometria de absorção de radiação infravermelho por transformada de Fourier
HR-ICP-MS	Espectrometria de massas de dupla focalização com fonte de plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia
LDM	Limite de determinação do método
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIST	National Institute of Standards and Technologies
SPSS	Statistical Package for the Social Science
SRM	Standard Reference Material

Sítios estudados

AF	Aldomiro Friedrich A
AH	Arnaldo Hall
AK	Ademar Kitel
CR	Cabeceira do Raimundo
GM	Gentil Menegasse
HS	Henrique Schumacher
MB	Marsílio Bartz
NC	Nelio Cavalheiro
NP	Nilton Puntel
OM	Odair Montana
PG	Pedra Grande
SLM	São Lourenço Martir
ST	Sonil Tuchtenhagen
VS	Valderi Scapini
WR_L	Wilmoth Röpke_L (lixeira)
WT_T	Wilmoth Röpke_T (trincheira)

SUMÁRIO

Capítulo I. Introdução	1
Capítulo II. Objetivos e Aspectos Relevantes	4
II.1. Objetivo	4
II.2. Aspectos Relevantes	4
Capítulo III. Considerações teóricas	7
III.1. Ocupação Guarani na região Central do Rio Grande do Sul ..	7
III.2. Cerâmica Tupiguarani	16
III.3. Argila	25
III.3.1. Química da argila	25
III.3.2. Sistema argila/água e plasticidade	29
III.3.3. Secagem e encolhimento	31
III.3.4. Queima da argila	34
III.3.5. Mudanças química e física na queima	35
III.4. Análise de material cerâmico	38
III.4.1. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXFR)	40
III.4.2. Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (HR-ICP-MS)	42
III.4.3. Preparação de amostras para análises por EDXFR e ICP- MS.....	45
III.5. Análise estatística multivariada	47
III.5.1. Variáveis usadas na análise multivariada	47
III.5.2. Transformação de variáveis para cumprimento da premissa de normalidade	49
III.5.3. Determinação de valores anômalos	49
III.5.4. Análise de componente principal	51
III.5.5. Análise de discriminante	52
Capítulo IV: Parte Experimental	54
IV.1. Área de estudo	54

IV.1.1. Amostras	66
IV.2. Metodologia	72
IV.2.1. Procedimento químico.....	72
IV.2.2. Reagentes.....	72
IV.2.3. Descontaminação de materiais	73
IV.2.4. Preparação de amostra.....	75
IV.2.5. Ensaio preliminares da amostra de cerâmica por EDXFR.....	79
IV.2.6. Preparação de amostra para análise por via úmida.....	80
IV.3. Procedimento analítico	82
IV.3.1. Análise por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXFR)	82
IV.3.2. Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (HR-ICP-MS)	83
Capítulo V. Resultados e Discussões.....	86
V.1. Ensaio preliminares	86
V.1.1 Resultados obtidos para materiais de referência por EDXFR.....	87
V.1.2. Resultados obtidos com materiais de referencia por HR- ICP-MS	92
V.1.3. Métodos usados para análise de amostras cerâmica	95
V.2. Análise de composição química da cerâmica Tupiguarani por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) e espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS)	96
V.3. Análise estatística multivariada aplicada a resultados de composição química da amostras – Assinaturas químicas	99
V.3.1. Análise de componente principal	104
V.3.2. Análise da cerâmica Guarani	106
V.3.3. Relação entre as amostras e os sítios pela análise de componente principal – Assinatura química de procedência	137

V.3.4. Análise de discriminante para amostras de cerâmica do Rio Grande do Sul.....	149
Capítulo VI. Considerações Finais.....	187
Trabalhos Futuros.....	193
Glossário	194
Referências Bibliográficas	195
Anexos.....	205

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de ocupação do vale do Rio Jacuí. Mapa mostrando a região central do Rio Grande do Sul e as ocupações assinaladas por círculos (proposto por Schmitz et al., 2000).....	11
Figura 2. Esquema de deslocamento de aldeias no Médio Jacuí, elaborado por Schmitz. Fonte: Rogge, 1996.	12
Figura 3. Esquema de ocupação de aldeias no Médio Jacuí. Limites aproximados dos três conjuntos de sítios (A, B e C) ao longo do Médio Jacuí (traço e ponto). Cada área representando territórios contíguos. Proposta de ocupação de Rogge, 1996.....	15
Figura 4 Processo de fabricação da cerâmica	16
Figura 5. Escolha da matéria-prima, confecção do rolete, formando o pote, acabamento, queima, potes queimados, pintura. (fotos: Rogério Rezende, Trabalho Indigenista).	17
Figura 6 Urnas encontradas em Valderi Scapini	21
Figura 7 Foto de uma talha usada como urna funerária.....	22
Figura 8 Fotos de tigelas de beber.....	23
Figura 9. Formas mais comuns de cerâmica Tupiguarani.....	24
Figura 10 Configurações da sílica. (Rice, 1987)	27
Figura 11. Arranjo octaédrico do alumínio, oxigênio e hidroxila.	28
Figura 12. Estrutura da água. (Rice, 1987)	30
Figura 13. Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia - EDX-900 produzido pela Shimadzu Corp.	40
Figura 14. Espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente – Element produzido pela Finnigan Mat.....	42
Figura 15. Esquema básico de um espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente.....	43
Figura 16. Esquema do HR-ICPMS ELEMENT Finnigan MAT	45

Figura 17. Gráfico de frequência mostrando a transformação de variável de concentração de cálcio em logaritmo na base 10 da concentração de cálcio. Dados obtidos neste trabalho por FRX.....	49
Figura 18. Toposseqüência da região sul das Missões (Lemos, 1973)	55
Figura 19. Toposseqüência da região oeste da depressão central (Lemos, 1973).....	56
Figura 20. Mapa do Rio Grande do Sul. Área dos sítios analisados. Fonte: Brasil. Polivisual. Região Sul	59
Figura 21. Entorno dos Rios Jacuí, Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim. Área de estudo em retângulos de linha contínua. Fonte SCHMITZ et al., 2000 e Rogge, 1996	60
Figura 22. Desenho esquemático do local do sítio Wilmoth Röpke (trincheira) com a barranca do sítio à esquerda (lixreira) (Soares, 2005)	61
Figura 23. Ruínas do sítio São Lourenço Mártir: praça e igreja. Foto de Vladimir Fernando Stello, em http://www.missoes.iphan.gov.br/imgremfisbig	65
Figura 24. Escavações no sítio São Lourenço Mártir. Foto de Paulo Zanettini	65
Figura 25. Amostras exemplificando os tratamentos de superfície das amostras analisadas	67
Figura 26. Diferentes tipos de fragmentos simples analisados	67
Figura 27. Acondicionamento de fragmentos cerâmicos após o processo de limpeza.....	77
Figura 28. Amostras preparadas na forma de pós, antes da prensagem ou digestão ácida.	78
Figura 29. Algumas amostras preparadas do sítio Gentil Menegasse.	79
Figura 30. Pastilhas prensadas analisadas por EDXFR	79
Figura 31. Gráfico de escores para CP1 e CP2. Amostra de cerâmica arqueológica 18 e materiais de referência SRM 679, 2709, 2710 e 2711. Amostras analisadas por EDXFR.....	89
Figura 32 Gráfico de escores para componente principal, CP1 e CP2, para verificação da dependência da massa da pastilha. Análise de pastilhas	

de massas de 1,50g, 2,00g e 5,00g e mesma pressão de compactação por EDXFR.....	90
Figura 33. Gráfico de escores para componente principal, CP1 e CP2, para verificação da dependência da pressão de compactação da pastilha. Análise de pastilhas de mesma massa, mas com pressão de compactação de 10 ton e 5 ton por EDXFR.....	91
Figura 34. Gráfico de escores para componente principal, CP1 e CP2, para materiais de referências SRM 679, 2709, 2710 e 2711, analisados pelas técnicas HR-ICP-MS e EDXFR.	96
Figura 35. Gráfico do logaritmo da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de gadolínio e titânio. Amostras de cerâmica	103
Figura 36. Gráfico de pesos em função dos componentes principais para amostras de cerâmica do Rio Grande do Sul. São apresentados somente variáveis que não sobrepostas.....	105
Figura 37. Gráfico entre $\log_{10}\text{Rb}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e $\log_{10}\text{K}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a visualização da tendência de correlação destes elementos e a função dos fragmentos de ir e não ir ao fogo.....	110
Figura 38. Gráfico entre $\log_{10}\text{Al}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e $\log_{10}\text{La}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a visualização da tendência de correlação entre log La e a função dos fragmentos de ir e não ir ao fogo.	112
Figura 39. Gráfico entre $\log_{10}\text{Al}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e $\log_{10}\text{K}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{K}$ e a função dos fragmentos cerâmicos de ir e não ir ao fogo.....	113
Figura 40. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Cu e V para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{K}$ e a função dos fragmentos cerâmicos de ir e não ir ao fogo.....	113
Figura 41. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Nd e Ce para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Nd}$ e $\log_{10}\text{Ce}$ e o tratamento de superfície dos fragmentos cerâmicos. Amostras do sítio Nilton Puntel.	117
Figura 42. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Al e Ca para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Ca}$ e o tratamento de superfície dos fragmentos cerâmicos.....	118
Figura 43. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Al e K para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{K}$ e o tratamento de superfície dos fragmentos cerâmicos.....	118

Figura 44. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de K e Th para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Th}$ e forma dos fragmentos cerâmicos.	121
Figura 45. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Al e Ba para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Ba}$ e forma dos fragmentos cerâmicos.	123
Figura 46. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Si e Sr para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Si}$ e $\log_{10}\text{Sr}$ e forma dos fragmentos cerâmicos.	124
Figura 47. Desenho esquemático das frações usadas para análise.	125
Figura 48 Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Y e Gd para a visualização da provável correlação entre $\log_{10}\text{Gd}$ e a espessura dos fragmentos.	127
Figura 49 Gráfico entre $\log_{10}\text{Fe}$ e $\log_{10}\text{Ti}$ para a visualização da provável correlação entre $\log_{10}\text{Ti}$ e a espessura dos fragmentos.	127
Figura 50 Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Th e S para a visualização da provável correlação entre $\log_{10}\text{Th}$ e $\log_{10}\text{Gd}$ e a espessura dos fragmentos.	128
Figura 51. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada às amostras de todos os sítios analisados do Rio Grande do Sul. Correlação entre tratamento de superfície e forma	129
Figura 52. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Valderi Scapini. Correlação entre tratamento de superfície e forma..	130
Figura 53. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Nélío Cavalheiro. Correlação entre tratamento de superfície e forma	131
Figura 54. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio São Lourenço Mártir. Correlação entre forma e função. #237 e #233 são amostras que foram ao fogo.	132
Figura 55. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Cabeceira do Raimundo. Correlação entre forma e função	132
Figura 56. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Arnaldo Hall. Correlação entre forma e função.	133
Figura 57. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Nélío Cavalheiro. Correlação entre forma e função.	133

Figura 58. Gráfico de escores para CP1, CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Henrique Schumacher. Correlação entre espessura e função	134
Figura 59. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Aldomiro Friedrich A. Correlação entre espessura e função.....	134
Figura 60. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Marsílio Bartz. Não há correlação entre espessura e tratamento de superfície.	135
Figura 61. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Wilmoth Röpke. Não há correlação entre espessura e tratamento de superfície.	136
Figura 62. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Todas as amostras analisadas, incluindo solos. Elipses de confiabilidade (95%).....	138
Figura 63. Gráfico de escores para CP2 e CP3 para amostras de todos os sítios visualizando os grupos em relação aos rios e os locais onde as amostras foram encontradas. Assinatura química de procedência....	139
Figura 64. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras dos sítios: Cabeceira do Raimundo (CR) e Pedra Grande (PG) – Rios Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim.....	140
Figura 65. Gráfico escores para CP2 e CP3 para amostras dos sítios do Alto Jacuí, Nilton Puntel (NP) e Valderi:Scapini (VS).....	141
Figura 66. Gráfico do logaritmo das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de gadolínio e titânio. Amostras dos sítios do Alto Jacuí, Nilton Puntel (NP) e Valderi:Scapini (VS).....	142
Figura 67. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras do sítio Wilmoth Röpke: lixeira e trincheira.....	142
Figura 68. Gráfico do logaritmo das concentrações de cálcio e titânio. Amostras do sítio Wilmoth Röpke, lixeira e trincheira	143
Figura 69. Gráfico do logaritmo das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de alumínio e lantânio. Amostras do sítio Wilmoth Röpke, lixeira e trincheira e Valderi Scapini	145
Figura 70. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras dos sítios Odair Montana (cerâmica Taquara) e Gentil Menegasse (cerâmica Guarani)	146

Figura 71. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras dos sítios Odair Montana (cerâmica Taquara) e Gentil Menegasse (cerâmica Guarani)	146
Figura 72. Gráfico de escores para CP2 e CP3. as amostras de solo e os sítios São Lourenço Mártir, Cabeceira do Raimundo e Wilmoth Röpke. Elipses de confiabilidade (95%).	147
Figura 73. Procedência das amostras de cerâmica da região Central do Rio Grande do Sul, determinada pela análise de componente principal. Proposta de ocupação Guarani e Rogge (2004) e Soares (19970). Elipses indicativas.....	148
Figura 74. Desenho esquemático dos deslocamentos das amostras entre os sítios, definida pela análise de discriminante.	152
Figura 75. Desenho esquemático dos deslocamentos das amostras entre os sítios, definida pela análise de discriminante.	163
Figura 76. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall. Resultado da análise de discriminante.....	165
Figura 77. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall	166
Figura 78. Desenho esquemático das interações do sítio Gentil Menegasse. Resultado da análise de discriminante.....	167
Figura 79. Desenho esquemático das interações do sítio Gentil Menegasse	168
Figura 80. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall. Resultado da análise de discriminante.....	169
Figura 81. Desenho esquemático das interações do sítio Henrique Schumacher.....	170
Figura 82. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall. Resultado da análise de discriminante.....	171
Figura 83. Desenho esquemático das interações do sítio Valderi Scapini	172
Figura 84. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_L. Resultado da análise de discriminante.....	173
Figura 85. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_L	174
Figura 86. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_T. Resultado da análise de discriminante.....	175

Figura 87. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_T	176
Figura 88. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_T. Resultado da análise de discriminante.....	177
Figura 89. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke	178
Figura 90. Desenho esquemático das interações do sítio Aldomiro friedrich A. Resultado da análise de discriminante	179
Figura 91. Desenho esquemático das interações do sítio Aldomiro Friedrich A	180
Figura 92. Desenho esquemático das interações do sítio Marsílio Bartz. Resultado da análise de discriminante.....	181
Figura 93. Desenho esquemático das interações do sítio Marsílio Bartz..	182
Figura 94. Desenho esquemático das interações do sítio Nélio Cavalheiro. Resultado da análise de discriminante.....	183
Figura 95. Desenho esquemático das interações do sítio Nélio Cavalheiro	184
Figura 96. Desenho esquemático das interações do sítio São Lourenço Mártir. Resultado da análise de discriminante	185
Figura 97. Gráfico de discriminante para as 238 amostras cerâmicas dos sítios do Rios Jacuí, Vacacaí – Ibicuí Mirim e Ijuí, Rio Grande do Sul	186

Índice de Tabelas

Tabela 1. Periodização para ocupação humana na região dos Rios Jacuí – Pardo	62
Tabela 2. Dados conhecidos dos sítios estudados. Distâncias relativas dos sítios das amostras em estudo	63
Tabela 3. Número de amostras analisadas por sítio segundo a disponibilidade	66
Tabela 4. Número de amostras analisadas com os diferentes tratamentos de superfície	68
Tabela 5. Número de amostras analisadas com diferentes espessuras	69
Tabela 6. Número de amostras analisadas com as diferentes funções	70
Tabela 7. Número de amostras analisadas com diferentes formas	71
Tabela 8. Amostras preparadas para verificação da homogeneidade da amostra.	80
Tabela 9. Isótopos usados para determinação dos elementos por HR-ICP-MS.....	85
Tabela 10 Valores obtidos para o material de referência Brick Clay - SRM 679. Técnica utilizada EDXFR. Elementos com valores de referência certificado.....	88
Tabela 11 Valores obtidos para o material de referência Montana Soil - SRM 2711. Técnica utilizada EDXFR	88
Tabela 12. Valores de sensibilidade e limite de detecção para técnica de HR-ICP-MS	93
Tabela 13. Resultados obtidos para o material de referência Brick Clay - SRM 679, por HR-ICP-MS	94
Tabela 14. Resultados obtidos para o material de referência San Joaquim Soil - SRM 2709, por HR-ICP-MS	94
Tabela 15. Resultados obtidos para o material de referência SRM 2710, por HR-ICP-MS	94

Tabela 16. Resultados obtidos para o material de referência SRM 2711, por HR-ICP-MS	95
Tabela 17 Valores de concentração médio, desvio padrão, desvio padrão relativo, máximo e mínimo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos elementos determinados por EDXFR e HR-ICP-MS. Amostras de cerâmica = 240.	97
Tabela 18 Valores de concentração médio, desvio padrão, desvio padrão relativo, máximo e mínimo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos elementos determinados por EDXFR e HR-ICP-MS. Amostras de solos antropogênicos e não antropogênicos..	98
Tabela 19. Dados usados para determinação do valor crítico de Wilks.	100
Tabela 20. Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{\text{crítica}}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).	101
Tabela 21. Correlação de Spearman entre as variáveis : função, forma, espessura, tratamento de superfície e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.	107
Tabela 22. Correlação de Spearman entre as variáveis função e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.	111
Tabela 23. Correlação de Spearman entre as variáveis, tratamento de superfície e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.	115
Tabela 24. Correlação de Spearman entre as variáveis forma e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.	120
Tabela 25. Correlação de Spearman entre as variáveis espessura e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados... ..	126
Tabela 26 Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados com os rios.....	150
Tabela 27. Fragmentos segundo a forma mais dispersa pela função discriminante. Classificação segundo os rios.....	153
Tabela 28. Fragmentos segundo a forma mais dispersa pela função discriminante em relação ao número de amostras analisadas por localidade.....	154
Tabela 29. Tabela de proporção dos fragmentos cerâmicos definidos como talha e panela de cada sítio, deslocados pela análise de discriminante. Conservou-se a classificação obtida para Alto e Médio Jacuí	155

Tabela 30. Tabela de amostras deslocadas pela análise discriminante em função das amostras analisadas. Grupo classificatório: rios. Deslocamentos dos fragmentos em relação ao tratamento de superfície	156
Tabela 31 Número de amostras analisadas com os diferentes tratamentos de superfície em função dos sítios.....	157
Tabela 32. Tabela das amostras deslocadas pela análise discriminante. Grupo classificatório: rios. Tratamento de superfície em função dos sítios.....	157
Tabela 33. Proporção dos fragmentos mais deslocadas em função das amostras analisadas. Tratamento de superfície em função dos sítios. Funções discriminantes construídas a partir da classificação por rios.	158
Tabela 34. Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados aos sítios. Função discriminante construída a partir da classificação por sítios	160
Tabela 35. Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados aos sítios. Amostras representativas	161
Tabela 36. Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados aos sítios. Amostras deslocadas pela função discriminante	162

Índice de Tabelas em Anexo

Tabela A1. Tabela de variabilidade total das amostras do Rio Grande do Sul, explicada por cada componente principal.....	206
Tabela A2. Tabela da matriz dos componente principal para amostras dos sítios do Rio Grande do Sul. Cinco componentes foram extraídos. Solução não rotacionada. Elemento com maior influência em cada componente possui valores em negrito.....	207
Tabela A3 Valores médios e desvios padrões (DP) do logaritmo da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) das amostras de cerâmica analisadas por HR-ICP-MS e EDXFR.	208
Tabela A4. Valores de distância crítica de Wilks (D^2_{critica}) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).	211

Índice de Figuras em Anexo

Figura A 1. Micrografia obtida por MEV para a superfície de um fragmento liso sem pintura - superfície com trincas	216
Figura A 2. Micrografia obtida por MEV para a superfície de um fragmento liso com pintura vermelha.	216

Capítulo I. Introdução

A arqueologia da região do Rio Grande do Sul é uma das mais conhecidas dentro da Arqueologia Brasileira. Os dados arqueológicos desta região permitem afirmar que houve ocupação humana, mapeada geográfica e cronologicamente, com datação mais antiga de 12.000AP. (Noelli, 1999-2000).

De uma forma geral, Noelli (1999-2000) considera a ocorrência de três levas principais de ocupação humana nesta região. A primeira, a partir de 12.000AP ou 13.000AP que se manteve até cerca de 2.500AP. Os registros arqueológicos destas populações são chamados de Tradição Umbu e Tradição Humaitá. As outras duas levas de matriz cultural distinta, Macro-Jê e Tupi, eram originárias do Centro-Oeste do Brasil e da Amazônia, respectivamente. Os registros do Povo Jê do Sul, foram definidos como Tradição Itararé, Tradição Casa de Pedra e Tradição Taquara, sem considerar dados históricos e etnográficos. A população de matriz Tupi mais conhecida, vinculada a povos Tupi-Guarani, são os Guarani.

Os Guarani habitavam desde o Chaco Boliviano até a foz do Rio da Prata. Esta região corresponde às bacias dos Rios Paraguai, Paraná, Uruguai e o Rio da Prata. Geograficamente, corresponde aos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e provavelmente a Bolívia e sudeste do Peru.

Estes povos pertenciam ao tronco lingüístico Tupi-Guarani, de cultura Guarani, com diversas parcialidades ou subgrupos. A transmissão de sua cultura era oral. A organização era alta e complexa, denominada cacicado,

mas sem a existência de um estado. A estrutura estava baseada no sistema de compadrio, ou seja, relações entre cunhados. A partir destas redes sociais bem definidas, grupos afastados uns dos outros por dezenas de quilômetros poderiam trocar alimentos, matéria-prima e artefatos. (Soares, 2002).

Segundo a proposta de Soares (1999) um território Guaraní é ocupado de forma lenta e manejado em nível ambiental, de forma que a conquista do território será por meio das guerras.

A partir de dados etnográficos e mapas históricos supõem-se que alguns grupos possuíam domínio sobre grandes extensões de terra, o *guará*, como por exemplo, as "Terras de Taioaba, que seriam delimitadas pelos Rios Piquiri, Paranapanema e Ivaí, entre 23^o e 25^o latitude sul e 52^o e 55^o à oeste de Greenwich" (Soares, 1997).

Supõe-se que um *guará* seria uma reunião de *teko'á* (território); cada território, um conjunto de *amundá* (aldeia) e cada aldeia, um conjunto de *teýy oga* (casa) que abrigavam famílias extensas.

Entretanto, não existem na Arqueologia Guaraní dados experimentais que demonstrem claramente, o grau de interação entre as diversas habitações (*teýy-oga*) e a extensão de domínio nos diferentes territórios (*teko'á*).

Para responder a estas questões, uma estratégia encontrada na literatura baseia-se no estudo de assinatura química em testemunhos cerâmicos encontrados nos sítios estudados (Hall, 1999; Herrera et al., 1999; Eerkens et al., 2002). Por ser um objeto durável, o estudo da cerâmica permite avaliar o grau de cultura e tecnologia de um determinado grupo humano ou em culturas já desaparecidas.

A assinatura química pode ser definida como um perfil químico característico de um determinado grupo. Em cerâmica arqueológica tem como pressuposto básico, que a composição química da cerâmica queimada, é indicativa da composição química da matéria-prima, a argila.

A partir de dados de composição química da cerâmica e locais em que os fragmentos foram encontrados, é possível identificar grupos de amostras

que poderão ser usados como referência, seja de procedência ou outra característica que possa ser inferida a cerâmica e a composição química. Também é possível determinar a procedência de materiais desconhecidos, comparando-se a composição química destes materiais com os grupos de referência. (Glascok et al., 2004, Hein et al., 2002). Esta comparação minimiza os efeitos causados pelas transformações que ocorrem dentro dos potes queimados. Outros atributos característicos da cerâmica, que podem ser estudados a partir da composição química são: função, forma, tratamento de superfície ou espessura.

Dentro da Arqueologia Brasileira, trabalhos de assinatura química foram apresentados por Latini e Bellido Jr, (2001); Silva et al., (2002); Sabino et al.; (2002a, 2002b); Nicoli et al., (2002); Munita et al., (2000, 2001, 2005); Maximiliano (2002); Felicíssimo, MP (2004); Felicíssimo et al. (2005);

Entretanto, na arqueologia Guarani da região central do Rio Grande do Sul, não existem trabalhos que usam a assinatura química como um instrumento para a compreensão das relações entre os sítios arqueológicos e entre as características morfológicas da cerâmica.

Com este estudo, ainda sem precedentes das cerâmicas arqueológicas Sul-Brasileiras, pretende-se trazer contribuições para as possíveis correlações entre características como forma, função, tratamento de superfície, espessura e elementos químicos que compõem a cerâmica e os estudos sobre interações sociais entre os Guarani da região com dados para as discussões correntes na área de arqueologia.

Capítulo II. Objetivos e Aspectos Relevantes

II.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho é trazer uma contribuição aos estudos correntes sobre a cultura Guarani, mais especificamente aquelas relacionadas com a ocupação do solo e interações comercial, social e territorial.

Para tanto se aplicaram procedimentos químicos e estatísticos (arqueometria) para identificação de assinaturas químicas presentes em testemunhos cerâmicos, provenientes de diferentes sítios arqueológicos da região central do Estado do Rio Grande do Sul.

O objetivo complementar é dar início a um banco de dados sobre estas amostras que permita, no futuro, um estudo mais amplo abrangendo outros sítios arqueológicos espalhados pelo país.

II.2. Aspectos Relevantes

Os materiais arqueológicos estudados neste trabalho são fragmentos de cerâmica. A determinação de sua distribuição por meio da semelhança na composição química poderá mostrar interações entre sítios e/ou

características morfológicas da cerâmica, e a determinação de assinaturas químicas.

Como aspectos relevantes podem ser citadas questões arqueológicas inéditas, associadas à cultura Guarani e relacionada com a assinatura química de material cerâmico. Estes aspectos são apresentados a seguir:

Uma exploração sobre o padrão de confecção da cerâmica Guarani, com a determinação de assinatura química entre fragmentos segundo a classificação utilitária e funcionalidade da cerâmica de um mesmo sítio. Relações entre elementos químicos, forma, função, tratamento de superfície e espessura do fragmento.

Investigação de interações entre sítios. Esse estudo está relacionado com assinaturas químicas de fragmentos com relação à localização dos sítios. Relações entre elementos químicos e sítios, determinação de procedência de amostras.

Determinação de parciais, ou seja, correlações entre assinatura química em material de características Guarani de um mesmo sítio.

Delimitação de fronteiras com a avaliação da quantidade de material com a mesma assinatura química em diversos sítios.

A partir dos resultados destas assinaturas, outras correlações poderão ser encontradas e um modelo do modo de ser Guarani poderá ser apresentado.

Com o método usado neste trabalho pretende-se dar início ao primeiro banco de dados sobre assinaturas químicas em cerâmica Guarani, que permita estabelecer correlações entre diferentes testemunhos cerâmicos encontrados no país, as regiões de coleta; que poderão ser repetidos e comprovados por outros pesquisadores.

Desta forma, as assinaturas químicas poderão contribuir para as interpretações de cerâmica arqueológica brasileira, pois o conhecimento destas interações é importante para a cultura Guarani, que eram ágrafos e sua cultura faz parte da cultura do povo brasileiro; na farmacopéia popular e

identificação de locais e objetos. Este conhecimento poderia aumentar a identidade do povo brasileiro.

Capítulo III. Considerações teóricas

Como o intuito deste trabalho é o estudo das correlações entre as características da cerâmica (incluindo-se a composição química) e os locais em que foram encontradas, neste capítulo apresenta-se uma breve explanação da ocupação Guarani na região central do Rio Grande do Sul, da cerâmica Tupiguarani e da matéria-prima usada na cerâmica, a argila, além das técnicas de determinação dos elementos químicos que compõem a cerâmica, e os métodos estatísticos usados na análise dos resultados.

III.1. Ocupação Guarani na região Central do Rio Grande do Sul

Os registros arqueológicos seguem um critério taxonômico. São classificadas ou subdivididas de modo a associar o genérico com o específico. Integrar conjuntos culturais geograficamente mais abrangentes, às variações locais, mais específicas. São denominados: *tradição*, *subtradição* e *fase*, nesta ordem.

Tradição é um termo definido pelo Programa Nacional de Pesquisas Arqueológicas – Pronapa, como um grupo de elementos ou técnicas diagnósticas compatíveis com persistência temporal, que tem como consequência uma relação histórica entre os sítios ou fases. (Brochado, 1969, 1971).

Uma definição mais formal é apresentada por Chmyz (em Rogge, 1996) como sendo:

Tradição: grupo de elementos ou técnicas que se distribuem com persistência cultural.

Fase: qualquer complexo de cerâmica, lítico, padrões de habitação relacionado no tempo e no espaço, num ou mais sítios.

Subtradição: variação dentro de uma mesma tradição (mas não tão específica quanto uma fase), onde um elemento, entre os tantos que compõem a cultura material de determinada tradição, (a cerâmica, por exemplo), ou um dado atributo deste elemento (decoração), é utilizada como marcador de sua distribuição em uma área (Rogge, 1996).

A definição de tradição está baseada nas semelhanças da cultura material, mas não apresenta os indicadores de variabilidade que indiquem diferentes etnias e outros diferenciadores de natureza biológica, lingüísticas, históricas, sociológicas e antropológicas. (Soares, 1997).

Entretanto, existem correlações e associações entre um conjunto tecnológico definido como Tradição Tupiguarani e a distribuição de determinados grupos da Família Lingüística Tupi-Guarani. (Rogge, 1996).

Os Guarani são povos da Bacia Platina (Moraes, 1999-2000, Brochado, 1991), cuja língua o guarani, pertence à Família Lingüística Tupi-Guarani. (Rogge, 1996). Possuíam um vasto arranjo ambiental, com um sistema característico de uso e ocupação do solo que os diferencia com um sistema de assentamento, além da cultura material.

Noelli (1999-2000) apresenta uma vasta bibliografia com dados sobre a arqueologia na região sul do Brasil e propõe uma síntese sobre a ocupação humana desta região. De acordo com Noelli, toda região Sul do Brasil foi

ocupada sistematicamente ou ocasionalmente e, diversos tipos de adaptação ecológicos ocorreram devido à diversidade de relevos, ecossistemas e climas.

No caso dos Guarani, por meio de dados etnológicos e históricos, pode se descrever um modelo de ocupação ligado à organização social. (Dias, 2003, Rogge, 2004, Soares, 1997).

Esta organização social foi descrita como composta por:

- um líder da família extensa, *teýy-ru*, e *teýy oga*, a casa onde viviam;
- o líder político, o principal da aldeia, *tuvichá*; e o conjunto de casas que abrigavam estas famílias extensas, a aldeia ou *amundá*;
- o líder do conjunto de aldeias, *tuvichá*, e o conjunto de aldeias que estão inseridas em um território, *teko'á*;
- o líder de uma área maior, *tuvichá-ruvichá* ou *mburuvichá*, e o conjunto dos *teko'ás* que forma uma região ou província, *guará*.

Este sistema teria como modelo uma expansão radial, onde o sítio pertencente “ao mais poderoso” ocuparia a melhor área de captação de recursos, a região central de uma rede de influências. (Soares, 1997).

O mesmo tipo de sistema de assentamento também foi proposto por Brochado, Schmitz e pesquisadores, (em Schmitz et al. 2000) a partir da descrição e a localização de 135 sítios pesquisados de 1967 até 1980 na região dos rios Jacuí e Ibicuí-Mirim. Considerando principalmente dados topográficos, solos e localização de sítios, apresentam a idéia de que conjuntos de sítios do Médio Jacuí poderiam fazer parte de uma aldeia. Ou seja, “olhando a disposição dos sítios desta região consideraram que a instalação dos mesmos é semelhante à dos moradores atuais” e que o conjunto de dois ou mais sítios poderiam ser aldeias.

Observando as datações verificaram que o “povoamento é mais antigo, mais denso e contínuo junto à calha do rio, acima da cidade de Agudo, onde o ambiente era mais favorável a seu padrão de instalação”. Os sítios mais recentes estavam em regiões “menos densos em terrenos de

menor aptidão, sobre alguns dos afluentes” do Rio Jacuí, abaixo da cidade de Agudo. Consideram que como existe superposição de datas entre os povoamentos, pode ter havido re-ocupações e com a coleta superficial, pode ter havido material das duas ocupações.

Os autores supõem que como nestas áreas (abaixo da cidade de Agudo), o povoamento é mais recente, suspeitam que a “população do vale tenha migrado para esta região quando os locais de origem se tornaram super povoados. Mesmo sendo este ambiente menos apto que o da calha do rio, permitia a reprodução do modo de vida do grupo”.

Avaliam que devido à densidade e antiguidade dos sítios Tupiguarani, o vale era adequado para o desenvolvimento de *horticultores*. Supõem que o povoamento começou

...“do espaço onde a várzea era mais bem drenada, entre Dona Francisca e o lajeado dos Dourados/arroio da Sétima, avançando depois para as áreas de várzea mais estreitas ao norte e para áreas onde o vale abre e as várzeas são fortemente alagadiças, ao sul; neste último espaço os sítios não mais estão na várzea, mas sobre colinas adjacentes à mesma”. (Schmitz, 2000). (Figura 1)

Ou seja, o aumento populacional do vale teria obrigado a ocupação de ambientes menos ricos, mas ainda adequados. Subindo os afluentes da margem esquerda e direita, encontram manchas de podzóis medianamente férteis, que resultaram nos sítios arqueológicos estudados.

Figura 1. Esquema de ocupação do vale do Rio Jacuí. Mapa mostrando a região central do Rio Grande do Sul e as ocupações assinaladas por círculos (proposto por Schmitz et al., 2000).

A idéia de aldeia no vale do Rio Jacuí foi apresentada anteriormente por Schmitz, (em Rogge, 1996) que ao estudar os sítios do Médio Jacuí apresenta a noção de território de domínio ou territorialidade. Usando seriações organizadas de comparação, relativa à decoração dos materiais encontrados, “procurou compreender a movimentação dos sítios no espaço ocupado”. Primeiramente, “como o deslocamento de uma única aldeia ocupando, sistemática e sucessivamente as várzeas” (A). Outra explicação sairia da divisão da “seqüência em dois conjuntos distintos supondo duas aldeias, desmembradas em um determinado momento e ocupando áreas separadas” (B). (figura 2).

Figura 2. Esquema de deslocamento de aldeias no Médio Jacuí, elaborado por Schmitz. Fonte: Rogge, 1996.

Rogge, (1996) também apresenta um padrão de assentamento e domínio territorial no Médio Jacuí analisando dados de 63 sítios do Médio Jacuí. Fez vários estudos, incluindo a caracterização ambiental do Médio Jacuí. Analisou variáveis ambientais que poderiam estar relacionadas com a distribuição dos sítios ao Rio Jacuí.

Verificou que existia uma tendência dos sítios estarem próximos a mananciais hídricos menores como nas vertentes, sangas e arroios. Desta forma era possível o acesso à água para certas atividades que provavelmente o rio maior não permitiria. As corredeiras também são locais considerados porque nestes locais há áreas de captação de recursos como a pesca e matéria-prima lítica para fabricação de instrumentos. Da mesma forma, os banhados são importantes por serem fontes de caça de mamíferos e aves. Entretanto, o estabelecimento de “sítios em áreas alagadas não parece uma tendência muito forte”.

Rogge (1996) mostrou a implantação de sítios em função das feições morfológicas tais como dique, várzea, terraço, coxilha ou morro residual e encosta. Verificou que a maioria dos sítios está localizada sobre o sistema dique/várzea. Em áreas de várzeas mais estreitas, os sítios estão posicionados sobre o cordão de diques como, por exemplo, no Médio Jacuí, a montante de Dona Francisca.

Na parte baixa do Médio Jacuí, a jusante de Dona Francisca, é possível que este posicionamento não tenha sido verificado pelos pesquisadores porque os diques desta região não são bem marcados, devido à movimentação lateral do rio. Nesta área os sítios estão preferencialmente localizados sobre coxilhas, “mais afastadas da calha do rio, dentro de uma extensa planície de inundação”.

Em relação aos sítios estudados por Rogge, (1996), o maior parte está situado em locais cuja altitude é de aproximadamente 80m. Este fato indica a “permanência, mas não a exploração, quase exclusiva em áreas de Floresta Estacional Decidual Aluvial”. A localização de sítios nas duas margens do rio mostra uma mobilidade aparentemente mais intensa.

Em relação ao tipo de solo, o autor constatou que a maioria dos sítios estava assentada sobre as várzeas, formado por Planossóis Eutrópicos e solos Litóficos Eutrópicos. Estes solos apresentam alta fertilidade e alto teor de nutrientes podendo “sustentar uma agricultura efetiva por um longo período de tempo, fato comprovado pelo uso intensivo da terra desde meados do século XIX até hoje”.

Rogge (1996) considera que mesmo segundo o modelo sociobiológico de territorialidade, neste caso, não é o esgotamento de recursos que promove a ocupação do vale, mas as áreas ricas de várzeas ao longo do rio.

O modo de deslocamento dos sítios no interior de cada território seria influenciado pelas áreas disponíveis de várzea. Os deslocamentos seriam mais móveis, alternados e curtos onde a várzea era mais restrita e não permitiria maiores re-acomodações, nem expansões. Seriam mais estáveis e em distâncias mais longas onde a várzea é mais extensa, permitindo a formação de um território maior, mas mais limitado. Desta forma, a área estudada do Rio Jacuí por Rogge, poderia ter sido ocupada por três conjuntos de sítios (A,B e C) ao longo do Médio Jacuí, onde cada área representaria também territórios contíguos, separados por pequenos espaços vazios, que funcionariam como “zonas-tampão”. (figura 3).

Figura 3. Esquema de ocupação de aldeias no Médio Jacuí. Limites aproximados dos três conjuntos de sítios (A, B e C) ao longo do Médio Jacuí (traço e ponto). Cada área representando territórios contíguos. Proposta de ocupação de Rogge, 1996.

III.2. Cerâmica Tupiguarani

A arte da cerâmica nasceu há cerca de 7.000 anos e o processo é mostrado na figura 4. A queima pode se feita de várias formas, fogueira aberta (Brochado, 1974) ou em fornos (Rice, 1987). A cerâmica Tupiguarani produzida pelos Tupinambás, encontrada no litoral leste e nordeste do Brasil, era queimada dentro de uma cova com a lenha colocada em cima. (Brochado, 1991).

Figura 4 Processo de fabricação da cerâmica

1. Amassa-se bem a argila, para torná-la consistente e adiciona-se o antiplástico para dar a qualidade necessária à pasta.
2. Com a massa faz-se um rolo longo e estreito.
3. Este é enrolado em espiral: vai se tornar o fundo do vasilhame.
4. Outra espiral se eleva, em forma de cilindro: será a parede.
5. As superfícies interna e externa são bem alisadas.
6. Aplica-se a decoração, que é feita por talhe ou por pintura.
7. Por último, o pote vai ao fogo, a fim de ser endurecido. Quanto mais alta a temperatura. Mais resistente ficará.

Um processo análogo é usado até os dias de hoje pelos Terena, integrantes da família lingüística Aruak e complexo cultural charquenho.

Vivem em municípios do Mato Grosso do Sul. As fotos mostram este processo de fabricação. Este mesmo processo foi verificado por Eerkens (2003) na Grande Bacia, região Oeste dos Estados Unidos. (figura 5)

Figura 5. Escolha da matéria-prima, confecção do rolete, formando o pote, acabamento, queima, potes queimados, pintura. (fotos: Rogério Rezende, Trabalho Indigenista).

A palavra cerâmica deriva do grego *keramos*, traduzido como “materiais queimados” ou “louça de barro”. Descreve um produto queimado

em vez de um produto cuja matéria-prima é o barro. Mas, o uso popular da palavra está relacionado com materiais feito de argila. (Renfrew , 1993)

Dentro da cultura material Guarani, a principal característica é a cerâmica policrômica nas cores vermelho e/ou preto, sobre um engobo branco ou vermelho. Esta cerâmica foi encontrada somente entre grupos de fala Tupi-Guarani, embora nem todos grupos possuíssem essa cerâmica. (Ferrari, 1983).

No caso da cerâmica Tupiguarani a técnica usada é o acordelado ou roletado. O tempero usado é areia fina, grãos de quartzo, e possivelmente grão arredondados de argila, todos com dimensões normalmente menores que 1mm. (Brochado, 1969, 1971).

A classificação das vasilhas pode ser sem pintura, lisa, corrugado, ungulado ou escovado. O tratamento de superfície é semelhante em toda a extensão territorial. As variações são mínimas e estas não permitem determinar antiguidade, estilo ou variação de forma, textura ou dimensões.(Soares, 1997; Noelli, 1999-2000).

A baixa variabilidade nas classes das vasilhas demonstra:

- a capacidade de adaptação aos diferentes ecossistemas e tipos de sedimentos da região sul do Brasil, reproduzindo o mesmo padrão tecnológico;
- as mesmas funções em decorrência da manutenção dos padrões de abastecimento e dos hábitos alimentares;
- não interrupção na troca de informações entre as regiões Guaranis;
- a manutenção da reprodução das vasilhas cerâmicas, apesar do costume de incorporar sistematicamente pessoas “não Guarani”, entre os extremos do território ocupado pelos Guarani e de 2.000 anos de História. (Noelli, 1999-2000).

Quanto à tipologia, Brochado, (apud Noelli, 1999-2000) identificou a taxonomia e a descrição de aspectos formais e funcionais em fontes históricas sobre os Guarani do século XVII. Posteriormente, ele identificou estes atributos em coleções de vasilhas inteiras por meio de cálculos de

regressão linear medindo a proporção entre algumas medidas. Este trabalho permitiu a definição de classes e de vasilhas e constatar a existência de proporcionalidade entre suas formas. O mesmo sistema foi utilizado em amostras coletadas em um único sítio. (Noelli, 1999-2000).

Atualmente, o estudo da relação entre forma e função, tem sido realizado utilizando-se métodos físico-químicos (Minzoni-Déroche, 1981) e identificado por meio de informações históricas (Noelli, 1999-2000).

Rice, (1987) apresenta relações das características da cerâmica encontradas em estudos etnográficos, que são apresentadas a seguir.

A variável *função* está relacionada com uso, (armazenamento, processamento ou transferência), que requer uma combinação de atributos de forma e composição (tempo, material, distância) para chegar a um produto necessário.

A variável *forma* está relacionada com o uso da vasilha para cozinhar, beber ou armazenar líquido. Do ponto de vista arqueológico, o estudo parte da anatomia da vasilha; descrição da forma, que infere classificação de uso; classificação de contorno. Com estes dados, é possível reconstruir a forma da vasilha a partir de fragmentos.

. A *espessura de parede* de uma vasilha, esta relacionada com o tamanho e intenção de uso.

O *tratamento de superfície* ajuda a reduzir a permeabilidade da vasilha usada no armazenamento e processamento.

Rogge (2004) classifica as cerâmicas Tupiguarani em

...”três categorias básicas: processar, servir e armazenar alimentos sólidos e líquidos. No entanto, parte do vasilhame também pode estar relacionado a funções que envolvem atividades religiosas, especialmente aqueles com pintura policrômica. Deveria ter sido comum, também, o uso do vasilhame cerâmico para funções distintas daquelas para as quais foram originalmente

produzidos. Um exemplo bem conhecido é o das grandes urnas funerárias, originalmente usadas como recipientes para armazenagem de líquidos, bem como algumas formas menores, utilizadas como “tampas” dessas urnas e como parte do acompanhamento funerário”.

Noelli (1999-2000) indica que das várias classes de cerâmica Guaraní encontradas, foram definidos dois conjuntos principais de vasilhas. A primeira representando vasilhas usadas para transformar os ingredientes em alimentos e a segunda, tigelas usadas como pratos e tigelas de beber.

Panelas ou *Yapepó*

As panelas, chamadas de *yapepó*, tinham como uso principal cozinhar sobre o fogo, mas podiam ser usadas como urna funerária. Possuem dimensões diversas e podem atingir até 90cm de altura e 100cm de diâmetro na boca. Sua capacidade pode ultrapassar os 120 litros. As grandes vasilhas possuem forma conoidal. As paredes são curvadas e geralmente convexas formando um bojo. A borda pode ser côncava, vertical e levemente inclinada para dentro ou para fora. O tratamento de superfície mais freqüente é o corrugado. Mas foram encontrados outros tratamentos como, o liso, unculado e o escovado. (Noelli, 1999-2000).

Urnas encontradas em Valderi Scapini, são apresentadas na figura 6. Como o tratamento de superfície dessas vasilhas é corrugado, poderiam ter sido usadas como panelas, antes de serem usadas como urnas e as tampas, pratos.

Figura 6 Urnas encontradas em Valderi Scapini
Foto Sérgio C. Klamt (Klamt, 2005)

Tigelas de cozer ou *ñæetá* ou *ñæe* e *ñæembé*

Soares (2005) define as tigelas de cozer ou caçarolas como *ñæetá*, que tinham como função cozinhar alimentos por fervura sobre o fogo. Essas vasilhas possuem diâmetro de boca variando de 8 até 66cm e a base, aplanada ou levemente arredondada. Seu tratamento de superfície é o corrugado ou corrugado-ungulado.

Noelli, (1999-2000) define pratos de comer como *ñæe* e *ñæembé*. Essas vasilhas possuem medidas e características semelhantes às vasilhas de beber. Entretanto, eram geralmente de forma conoidal de contorno simples, abertos ou levemente restringidos. O tratamento de superfície mais usado era o corrugado, liso e ungulado. Como estas vasilhas deviam ir ao fogo para aquecimento, não deviam ser pintadas..

Talhas ou *cambuchí*

Talhas, chamados de *cambuchi* são vasilhas cuja função principal era fermentar, armazenar e servir bebidas fermentadas alcoólicas. Também podiam ser usadas como urnas funerárias. Sua característica era não ir ao fogo. Possuem diversos tamanhos que variam de 10 e 100cm de altura e

diâmetro de boca, variando entre 18 e 70cm. Algumas vasilhas possuem capacidade maior que 150 litros. A base é conoidal. Seu contorno é segmentado, com vários pontos de ângulo superpostos. O mais baixo forma um bojo pronunciado (carenado) e os seguintes reentrantes, com até três secções convexas superpostas. O perfil da boca é geralmente voltado para dentro, cambado ou introvertido. A superfície externa é geralmente pintada na porção superior, com pinturas diferentes de acordo com os pontos de ângulo. A porção inferior é normalmente lisa. Algumas podem ser corrugadas, unguladas, escovadas ou lisas. (Noelli, 1999-2000, Soares, 2005). Na figura 7 apresenta-se uma urna que por ser pintada poderia ter sido usada como uma talha.

Urna pintada

Figura 7 Foto de uma talha usada como urna funerária.
Foto A.Prous

Tigelas de beber ou *Cambuchí caguabã*

Algumas vasilhas com função de copo de beber cauim eram chamadas de *cambuchí caguabã*. A altura é entre 4 e 20cm e o diâmetro da boca entre 12 e 34cm. Quanto à forma, existem em grande variedade. Quanto ao tratamento de superfície, são normalmente pintadas externamente. As que possuem forma mais simples são geralmente lisas,

corrugadas ou unguladas, sendo raras as pintadas internamente. Quando pintadas não iam ao fogo. (Noelli, 1999-2000). (figura 8)

Soares (2005) classificou as vasilhas encontradas em Wilmoth Röpke em pequenas (diâmetro entre 10 a 16 cm), médias (diâmetro de 18 a 26 cm), grande (diâmetro de 28 a 34 cm) e muito grandes (diâmetro de 36 a 46 cm).

Tigela de beber

Figura 8 Fotos de tigelas de beber

Desta forma, verifica-se a existência de vários tamanhos de vasilhas. E que não há uma classificação definitiva da cerâmica Tupiguarani. (figura 9).

Figura 9. Formas mais comuns de cerâmica Tupiguarani.
Fonte: Rogge, 2004.

III.3. Argila

A cerâmica é uma manifestação da cultura de um povo que está associada a um determinado ambiente e a tecnologia utilizada para a sua fabricação.

A argila, matéria-prima da cerâmica é um termo com várias definições. Para um cientista de solos, é uma fração particular do solo de granulação bem fina (menores de 0,002mm), com propriedades coloidais e que se torna plástico ou maleável quando umedecida. As outras frações do solo dependem da distribuição exata do tamanho de partícula. São chamadas de silte, quando o diâmetro varia de 0,002 a 0,050mm e areia, acima de 2 μ m. Para um mineralogista, a argila é um mineral da terra que pertence a grande família dos silicatos. Está relacionada com as micas. Quimicamente são folhas de silicatos de alumínio hidratados. Para um geólogo, argilas são produtos do intemperismo das rochas. São classificadas de acordo com fatores, tais como a natureza da rocha mãe (por exemplo: granito e gnaisse), intemperismo envolvido e sua posição em relação a sua rocha mãe (por exemplo: residual, coluvial ou transportada).

Para um técnico ceramista as argilas são classificadas de acordo com as suas propriedades, tais como argila para cerâmica branca, refratária e tijolo.

III.3.1. Química da argila

Quimicamente as argilas são produtos do intemperismo de rochas de silicato, composto primariamente de sílica e alumínio, os dois elementos químicos mais resistentes ao intemperismo. Muitas argilas podem ser

descritas como silicatos de alumínio hidratado com fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As porcentagens relativas dos três componentes, alumina, sílica e água, variam consideravelmente em diferentes argila. A composição média é 39,4% de alumina, 46,6% de sílica e 13,9% de água, mas em virtude dos diferentes tipos de estrutura das argilas ou argilominerais, a razão entre a sílica e a alumina pode variar de 1:1 até 4:1 ou maior, e a quantidade de água pode de 30% a 35% da argila.

Além das argilas de silicato, existe o grupo químico que consiste em argila de óxido de ferro e alumínio hidratado. Estas argilas estão associadas ao intemperismo ácido em regiões tropicais e semitropicais. Elas representam o estado mais avançado de alteração (laterização) do solo/material rochoso. Geralmente, vermelho ou amarelo, a argila de óxido hidratada é misturada à argila silicada e são representadas pela formulas $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (Andrade et al.).

A composição e a estrutura química das argilas determinam importantes propriedades para confecção e uso de potes. É útil pensar nas argilas como composta de dois tipos de blocos de construção. Cada bloco é um arranjo de dois dos três componentes químicos da argila – átomos de silício combinados com oxigênio e átomos de alumínio com vários oxigênio ou hidroxilas – e o arranjo destas unidades é indicado em termos de fórmulas químicas. Os componentes da estrutura da argila existem como íons, que possuem cargas elétricas que precisam ser entendidas como espécies individuais.

O silício combina com o oxigênio para formar tetraedros, com o cátion silício rodeado por quatro átomos de oxigênio (figura 10a). Este tetraedro de silício - oxigênio é o bloco básico de todas as rochas de silicato. Nas argilas, os tetraedros se ligam basicamente em folhas, compartilhando oxigênios pelos vértices. Isto ocorre porque a transferência de 4 elétrons do silício para 4 átomos de oxigênio, não satisfaz o balanço de cargas do oxigênio. O balanço é obtido quando os oxigênios de um tetraedro se ligam a oxigênios de cinco tetraedros pela base, formando um anel hexagonal de tetraedros.

(figura 10.b,c) Este processo repete-se indefinidamente, formando uma estrutura tipo esqueleto, formado de hexágonos.

Figura 10 Configurações da sílica. (Rice, 1987)

a) arranjo tetraédrico de silício e oxigênio;

b) e c) arranjos hexagonais da sílica tetraédrica.

De modo similar, cátions de alumínio formam octaedros com dois oxigênios e quatro hidroxilas equidistantemente espaçados ao redor do alumínio. (figura 11) Neste arranjo, o íon alumínio é trivalente, dando metade da carga para cada uma das 6 partículas, ficando eletricamente insatisfeito. Como resultado, tetraedros de alumina se juntam a outros para compartilhar vértices de oxigênio e hidroxilas de modo a formar camadas na forma de folhas como os tetraedros de sílica. Muitas argilas minerais de silicato são compostas de camadas alternadas de folhas de octaedros de alumina e tetraedros de sílica, que são fracamente ligadas entre si, pelo compartilhamento de oxigênio entre as duas camadas. Esta estrutura cristalina tipo folha, achatada, com ligações fracas entre as camadas, resulta em formatos de partículas de argila lamelar e de plaqueta, que torna fácil sua clivagem.

Figura 11. Arranjo octaédrico do alumínio, oxigênio e hidroxila.
(Rice, 1987)

Esta configuração é a composição teórica ou estrutura ideal de um silicato de argila. Pode ser confundida, porque silício e alumínio, cátions básico destes arranjos tetraédrico e octaédrico, podem ser substituídos por outros elementos em variados graus. Por exemplo, Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Fe^{3+} podem substituir Al^{3+} ou o próprio Al^{3+} pode substituir Si^{4+} , para satisfazer o balanço de cargas ou similaridades de tamanho do íon (raio iônico). Estes cátions podem então permanecer entre oxigênio e hidroxilas. A complexidade na composição dá origem a muitos tipos de argilas, aproximadamente 50 espécies de argila mineral.

Quando as extremidades das partículas de argilas não estão eletricamente satisfeitas, elas tendem a se ligar a outros elementos. Esta tendência, junto com os elementos anexados, tem grande importância no comportamento e propriedade de uma argila em particular. Elementos como o ferro, titânio, cálcio, sódio e magnésio podem substituir o átomo central da estrutura de diferentes argilas. Podem também se ligar a partículas como impurezas na forma de óxidos sais solúveis para satisfazer o balanço de cargas necessário. Estes elementos e compostos, assim como os compostos de carbono são constituintes minoritários e traços da argila e podem afetar suas propriedades.

III.3.2. Sistema argila/água e plasticidade

Segundo Rice, (1987) para entender a plasticidade da argila é preciso compreender a natureza da água adicionada. A água que produz este efeito não é a água que está na rede entre camadas sílica e alumina, ou a quimicamente combinada, as hidroxilas, ou a que faz parte da estrutura química da argila. É a água adsorvida pelas partículas de argila, ou fracamente ligada a sua superfície ou extremidade, e removida a baixas temperaturas. É a água que quando mecanicamente combinada com a argila, torna a argila seca maleável, adsorvida, em vez de ligá-la como parte da estrutura química das partículas de argila.

A estrutura atômica da água é similar a da sílica. As moléculas de água possuem comportamento dipolar e tendem a se juntar uma com a outra em tetraedros. Estes tetraedros irão se juntar para formar anéis hexagonais. (figura 12). Entretanto, a estrutura hexagonal da água é tridimensional e não bidimensional como a estrutura de folha do silício. As ligações que prendem as moléculas são fracas porque as cargas dipolares são parciais e de atração reduzida. Além disso, a interação dipolo/dipolo fraco depende da distância e diminui rapidamente com o aumento da separação.

Outra característica desta carga dipolar é a interação com simples íons. Cátions são atraídos pelo lado negativo da molécula de água, ao passo que ânions serão atraídos pelo lado positivo. Além da carga, o tamanho do íon também é importante. Íons pequenos tais como Ca^{2+} ou Al^{3+} , que se encaixam no centro da estrutura hexagonal da água, aumentam a estabilidade. Inversamente, íons com raio iônico maior que a área central do hexágono ($\sim 10\mu\text{m}$), tal como o K^+ ou Ba^{2+} irão quebrar o arranjo hexagonal.

Figura 12. Estrutura da água. (Rice, 1987)

- a) molécula única, mostrando a estrutura dipolar resultante do arranjo de dois núcleos de hidrogênio
- b) arranjo tetraédrico das moléculas
- c) estrutura de anel hexagonal formado pelo arranjo de tetraedros

Outro aspecto da relação íon/dipolo da água é o efeito da adição de íons na estrutura da água. Um campo elétrico é criado na água ao redor do íon. As moléculas de água que foram adsorvidos imediatamente ao redor do íon estão em um estado físico diferente da água comum; tornam-se organizadas e mobilizadas em um estado denominado, algumas vezes, como não líquido ou quase-cristalino. As moléculas sofrem uma atração íon/dipolo, com um cátion atraindo a região negativa e um anion, atraindo a região positiva.

Desta forma, nas regiões próximas do íon, a água forma camadas finas sólidas, semelhante ao gelo. Podem formar uma região desordenada entre a região imobilizada e a estrutura de água líquida normal da atração dipolo/dipolo. A espessura ou tamanho da área da água não-líquida ao redor do líquido é uma função do tamanho e carga do íon. Esta área aumenta para íons pequenos e altamente carregados que penetram na estrutura hexagonal da água sem quebrar, ao passo que íons grandes, monovalentes diminuem a imobilidade e a estabilidade da estrutura.

A plasticidade da argila pode ser explicada em termos de partículas individuais de argila rodeada de um filme de água. Nesta situação as plaquetas de argila estão ativas em razão dos sítios eletricamente carregados nas superfícies e nas extremidades, produzidos pelas imperfeições e localização das ligações rompidas pelos íons Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} ou OH^- .

De uma forma geral, as extremidades das partículas possuem carga positiva e a superfície uma carga negativa; as partículas de argila possuem um momento de dipolo, mas com uma carga global negativa. Para as caulinitas, quando há quebra, na superfície das plaquetas estão íons O^{2-} ou OH^- , ao passo que nas extremidades estão íons Al^{3+} ou Si^{4+} .

Para satisfazer a deficiência de carga destes íons, os sítios da superfície da argila atraem os dipolos da molécula de água (e outro íon). Os íons OH^- e o O^{2-} ligam-se aos Al^{3+} e ao H^+ na água; Si^{4+} ligam-se aos O^{2-} na água. Este processo forma uma camada ou casca de água adsorvida ao redor da plaqueta, que atua como um grande íon ou serie de íons cercado por uma camada de água. Esta água pode estar imobilizada ou não estruturada como descrita acima.

O grau de estruturação, ou tamanho da região imobilizada é parcialmente dependente do tamanho e carga do íon deficiente sobre a plaqueta de argila e do seu posicionamento. Depende também do tipo da argila mineral e dos íons presente na solução de água. (Rice, 1987)

III.3.3. Secagem e encolhimento

A secagem ocorre após a massa de argila ter o formato desejado. Durante a secagem podem ocorrer rachaduras e encolhimento. Estas deformações ocorrem porque o filme de água ao redor das plaquetas de argila evapora e as plaquetas se agregam diminuindo a plasticidade.

Segundo Rice (1987) existem dois tipos de água que podem ser perdidas: a água combinada mecanicamente e a combinada quimicamente; as consequências são o encolhimento e o aparecimento de trincas. A água mecanicamente combinada é perdida mesmo a temperatura ambiente, mas a quimicamente ligada é perdida somente com a queima da cerâmica.

A água que provoca o encolhimento separa as partículas na massa argila/água e se comporta como um filme que ao ser removido, aumenta a densidade da massa, mas mantém as plaquetas juntas, em virtude da tensão superficial. Com a remoção da água, as plaquetas se tornam mais densamente empacotadas e no final não existe mais espaços entre elas. Durante os primeiro estágios de secagem, a umidade e o volume variam linearmente.

Uma vez que a água é eliminada, o encolhimento a temperatura ambiente ou a temperatura baixa ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) cessa, mas ainda há água no sistema. O resultado é a formação de uma estrutura rígida ou esqueleto devido às ligações entre as partículas de argila.

O tamanho de partícula de argila determina os defeitos na secagem. Partículas mais finas evaporam mais rapidamente, contraindo mais que o corpo da cerâmica consegue acomodar. Cria-se um gradiente de tensões da superfície para o interior que provoca trincas ou deformações.

Se a argila é sedimentar ou altamente orgânica, a água nos poros pode conter sais ou colóides orgânicos. Como a água é retirada do interior, estes sais e pequenas partículas orgânicas também fluem para a superfície, podendo formar resíduos e mudar a densidade, a cor ou a dureza a peça. As partículas coloidais de argila também podem migrar desta forma, afetando a densidade e a dureza da superfície, causando o aparecimento de rachaduras para compensar as tensões durante a secagem.

As partículas maiores necessitam de menos água para serem plásticas e por isso encolhem menos, mas apresenta menor resistência.

A configuração (torneamento) da massa de argila pode contribuir para o encolhimento desigual das peças, uma vez que áreas repetidamente

esfregadas e alisadas são mais úmidas que as outras, assim como a superfície é mais úmida que o interior e a base é mais úmida que a porção superior.

Faz parte da fração coloidal da argila, partículas com diâmetros menores ou igual a $1\mu\text{m}$ que estão suspensas ou dispersas na água. As partículas em suspensão coloidal se mantêm separadas por causa de suas cargas e em movimento Browniano, causando agitação e colidindo com outras partículas da solução.

Na argila dois tipos de colóides são importantes: os orgânicos e os colóides inorgânicos, que são as próprias partículas de argila bem finas. As partículas do tamanho de colóides no sistema da argila aumentam o volume de água na massa de argila e, portanto, em virtude de sua grande área superficial, aumenta a possibilidade de trocas e absorção de íons, mudando a dispersão das plaquetas de argila. A capacidade de troca iônica da argila está relacionada com a habilidade das partículas finas de argila, cercadas por filmes de água, adsorver fracamente íons que estão dissolvidos na água. Algumas superfícies podem absorver, preferencialmente certos tipos de íons da solução e o íon pode ser trocado por outro devido à ligação fraca, mas nem todos os íons são trocáveis ou substituíveis.

Existem muitas explicações sobre a capacidade de troca iônica das partículas de argila.

1º. A troca iônica satisfaz as ligações das extremidades quebradas, que atuam como ânions, absorvendo íons positivos nos planos de clivagem de sua superfície e íons negativos nas extremidades.

2º. Substituição na rede. Muitas destas substituições ocorrem nas camadas octaédricas, com magnésio e ferro, particularmente substituindo o alumínio.

3º. Aderência de pequenas quantidades de minerais de três camadas (esmetita, montmorilonita, vermiculita)

Argila também absorve íons seletivamente. Em geral, íons de maior carga são adsorvidos mais fortemente que os de menor carga. Os cátions trocáveis mais comuns são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ e Na^+ . Os ânions mais comuns são SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . O poder de troca destes íons é variável e dependem da concentração, tamanho, temperatura e presença de outros íons. Entretanto, quanto maior o íon monovalente, menor é a energia de ligação; mais móvel e menos plástico se tornam devido à ruptura da estrutura não-líquida dos filmes de água ao redor da partícula de argila.

Os íons são importantes dentro do sistema água/argila porque ocupam sítios eletricamente desbalanceados na superfície da partícula. Afetam o arranjo das partículas de argila, produzindo um estado floculado ou defloculado, que depende do pH da argila. A defloculação de uma argila floculada pode ser obtida com a adição de cátions, como sódio; sais básicos como Na_2CO_3 ou NaSO_3 ou alcalinos como amônia. Esta adição vai tornar a argila, mais macia. A adição de cátions positivos carregados duplamente, como Ca^{2+} ou Mg^{2+} , irá flocular um sistema, aumentando sua dureza.

III.3.4. Queima da argila

A queima depende de três variáveis: duração, temperatura e atmosfera na qual o aquecimento é aplicado e dissipado. A queima da argila altera as características químicas e físicas e elas acontecem em sistemas controlados, como fornos ou não controlados como fogueiras. A diferença está no produto final.

A atmosfera de queima está relacionada com a presença de gases durante o aquecimento e resfriamento da cerâmica, especialmente o oxigênio. Em uma fogueira usada para queima estão presentes os gases da atmosfera terrestre, sobretudo oxigênio, nitrogênio e outros resultantes da combustão como a água e o gás carbônico. Monóxido de carbono (CO) é

resultado da combustão incompleta em uma atmosfera com falta de oxigênio livre. Gases sulfurosos (SO_2) podem escapar do combustível usado para queima. A própria argila dependendo das inclusões e impurezas, pode liberar vapor de água, dióxido de carbono ou dióxido de enxofre, quando aquecida.

A atmosfera é dita oxidante, se existe bastante oxigênio livre circulando na superfície da argila. Se existe pouco oxigênio livre, a atmosfera é dita redutora e a superfície da argila é freqüentemente esfumaçada. A composição desta atmosfera afeta muitas propriedades da cerâmica como cor, dureza, porosidade e encolhimento.

Segundo Rice, (1987) a temperatura em que ocorre a queima é importante na classificação da cerâmica, uma vez que é possível distinguir três classes de vasilha: de terra (earthenware), de pedra (stoneware) e porcelana. As vasilhas de terra são queimadas a temperaturas entre 900°C e 1200°C , vasilhas de pedra, entre 1200°C e 1350°C ; porcelana a aproximadamente 1400°C . Normalmente, vasilhas vitrificadas necessitam de duas queimas que podem ocorrer a temperaturas diferentes. As terracotas, material de interesse arqueológico, foram queimadas a baixas temperaturas, $< 1000^\circ\text{C}$, mas não são vitrificadas e nem foram ao forno.

Em uma fogueira usando madeira, a taxa de aquecimento não é controlada, mas é muito rápida e a temperatura máxima de 700 a 900°C , é mantida brevemente antes de começar o resfriamento. A atmosfera também não é controlada, já que depende dos gases liberados pela cerâmica e pela madeira usada como combustível, assim como presença de vento. O resultado pode ser uma atmosfera redutora ou oxidante.

III.3.5. Mudanças química e física na queima

Segundo Rice, (1987), as mudanças começam com o movimento da água e outros materiais, em particular os orgânicos, do interior para a

superfície da peça, mesmo a baixas temperaturas e continua com o aumento da temperatura. Este movimento ocasiona a volatilização e escape destes elementos para a atmosfera na forma de gases, causando perda de massa e encolhimento da peça. As mudanças mais pronunciadas acontecem à temperatura de queima acima de 800 – 900°C. Acima desta temperatura ocorre a sinterização e vitrificação, intensificada pela ação das inclusões e impurezas da mistura de argila. A consequência é a produção de uma cerâmica vítrea e não porosa.

Com base nos ensaios efetuados em laboratórios, verificou-se que cada argila mineral se comporta de uma maneira única durante a queima. Esta variabilidade é em parte uma consequência da composição química dos materiais de argila e das inclusões. Dependem também da duração, temperatura e atmosfera da queima. Entretanto, existe uma seqüência de reações e mudanças que ocorrem em um corpo de argila durante a queima.

- Temperatura ambiente até 200°C. Durante esta fase de aquecimento, a água mecanicamente combinada, ou seja, água adsorvida na superfície das partículas de argila é perdida na forma de vapor de água. Na argila de três camadas, como as esmetitas, a água intercamada também pode ser perdida. Nesta fase o encolhimento é pequeno ou nulo.

- Intervalo de temperatura de 200 a 400°C. A esta temperatura começa a oxidação da matéria orgânica presente na argila. As partículas orgânicas migram do interior para o exterior da argila, escurecendo a superfície, antes de evaporar na forma de CO₂.

- Intervalo de temperatura de 450 – 600°C. Ocorre a perda de hidroxila ou de água da rede combinada quimicamente em toda a argila. Existe um aumento na porosidade, mas o encolhimento é menor nesta fase.

- A 573 ± 5°C ocorre a inversão do quartzo alfa para o quartzo beta, com uma ligeira expansão volumétrica do mineral.

- Intervalo de temperatura de 750 - 850°C. Quando a temperatura atinge este intervalo, a maioria do material orgânico presente, já foi queimada. Caulinitas e esmetitas começam a perder a característica

cristalina por causa da perda de água da rede. Carbonato de cálcio dissocia transformando-se em óxido de cálcio e liberando gás carbônico.

O óxido de cálcio, CaO é higroscópico e absorve umidade da atmosfera, transforma-se rapidamente em hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ com liberação de calor. Esta transformação é acompanhada por uma expansão de volume causando rachadura e fragmentação. Como as partículas da cal virgem (CaO) são comparativamente maiores, a sua re-hidratação, produz uma vasilha queimada com baixa resistência que pode se fragmentar totalmente.

- A 867°C - Quartzo beta transforma-se em tridimita.

- A 950°C - A maioria das caulinita e esmetita perde irreversivelmente a estrutura e se transformam em produtos de alteração da argila mineral a altas temperaturas aumentando o encolhimento. Um destes produtos é a quebra da metacaulinita, com liberação de SiO₂.

- Intervalo de temperatura de 1050 – 1200°C. Neste intervalo de temperatura acontecem mudanças do spinel da mulita em cristais do tipo agulha. O feldspato se funde, dissolvendo a sílica formada, mesmo com a presença do quartzo e do spinel. É o início da fase vítrea da cerâmica; os poros começam a se fechar e a porosidade diminui rapidamente.

- Acima de 1200°C. Com a fusão do corpo da cerâmica há formação de gases que provoca um aumento de porosidade. Se estes gases não conseguirem escapar, a cerâmica fica inchada. A tridimita transforma-se em cristobalita e se estabiliza a 1470°. (Rice, 1987)

III.4. Análise de material cerâmico

A análise de materiais cerâmicos na arqueologia começa com a catalogação, estudo descritivo e seu desenvolvimento, análise da argila e fabricação da cerâmica.

Estudos de procedência são feitos a partir da caracterização da cerâmica. Existem três níveis de exame: visual, petrológico e de composição.

A amostragem é um dos fatores mais importantes na determinação da composição em razão da grande variedade de matéria-prima e contaminações. Entretanto, outros fatores influenciam a composição final do produto tais como: variabilidade natural da argila; seleção e mistura de argila de diferentes fontes para a obtenção da cor e propriedades de trabalho desejado; processamento para retirada material não desejado e obtenção da textura desejada; adição do tempero (material não argiloso, como areia), para modificar as propriedades térmicas da cerâmica; e ciclo de aquecimento, que pode modificar a composição dos elementos voláteis. Além disso, pode haver alteração após o descarte. (Pollard, 1996, Cogswell, 1998)

Materiais cerâmicos são caracterizados por vários métodos e técnicas.

A fabricação de materiais cerâmicos de composição química conhecida e parâmetros bem determinados são usados para comparação das propriedades físicas e químicas dos potes. (Rice, 1987).

Os exames visuais podem ser auxiliados por lupas de várias magnificações.

Os exames petrológicos ou análise petrográfica podem ser feitos por: microscopia de luz polarizada; (Montana, 2003); microscopia eletrônica de varredura com detector de raios X por dispersão de energia – EDS-MEV (Drebushchak et al., 2005); difração de raios X (Bagnasco et al., 2001); análise por microsonda de elétron (Vandider et al., 1990; Padilla et al.,

2005), espectrometria de absorção de radiação infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Barone et al., 2005)

A análise de superfície pode ser feita por microscopia eletrônica de varredura com detector de raios X por dispersão de energia – EDS-MEV (Saviano et al., 2005); microespectroscopia Raman (Fortina et al., 2005)

A composição química pode ser determinada por: análise por espectrometria de massa (ICP-MS) (Marengo et al., 2005; Klein, 2004); análise por ativação de nêutrons (AAN) (Glascok et al., 2004, Munita et al., 2005, Herrera et al., 1999); análise por fluorescência de raios X (FRX) (Bishop et al., 1990; Hein et al., 2002; Klein, 2001; Punyadeera et al., 1997) análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) (Hall et al., 1999, Morgenstein et al., 2005); análise por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Burton et al., 1993; Cecil, 2004); análise por difração de raios X (DRX) (Minzoni-Déroche, 1981, Rathossi et al., 2004); análise por espectrometria de absorção atômica com atomização eletro-térmico em forno de grafite (GFAAS) (Pop et al., 1995); análise por ablação laser - espectrometria de massas acoplado a fonte de plasma acoplado indutivamente (LA-ICP-MS) (Blet et al., 1997, Gratuze, 1999; Gratuze et al., Mallory-Greenough et al., 1999)

Neste trabalho, serão utilizadas as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia e a espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente porque estas técnicas permitem a determinação de elementos majoritários e minoritários necessária para a determinação da composição química da cerâmica. Escolheram-se os elementos químicos a serem usados tendo como base os trabalhos publicados na área. (Glascok et al., 2004; Herrera et al., 1999; Munita et al., 2001). Desta forma, estas técnicas serão apresentadas a seguir.

III.4.1. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXFR)

Esta técnica pode ser usada para a determinação da concentração de elementos químicos majoritários e minoritários de amostras na forma de pastilhas compactadas, pós e líquida.

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes da amostra são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar que os elementos na amostra.

O sistema dispersivo permite que os raios X sejam detectados por meio de um detector semicondutor, de modo a obter análises simultâneas multi-elementar e extremamente rápida até na faixa de dezenas de $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Uma foto do espectrômetro utilizado é apresentado na figura 13.

Figura 13. Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia - EDX-900 produzido pela Shimadzu Corp.

No método analítico denominado método dos Parâmetros Fundamentais (PF), quando uma amostra de composição química conhecida, é submetida a parâmetros instrumentais bem definidos, o método permite a obtenção da curva de sensibilidade do equipamento para cada elemento de interesse. A principal vantagem deste método é o uso de um pequeno número de materiais de referência para calibrar o sistema de fluorescência de raios X para análise quantitativa. (Rousseau, 2001)

A curva de sensibilidade do equipamento relaciona a intensidade fluorescente teórica calculada e a intensidade fluorescente medida para cada elemento. Desta forma, é possível determinar a composição do material analisado.

O limite de determinação do método (LDM) (equação 1) pode ser calculado pela equação definida por Rousseau, R.M. (2001): Ele considera que esta forma permite a obtenção de valores LDM mais realísticos que os limites de detecção do método.

$$\text{LDM} = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}{N-1}} \quad \text{Equação 1}$$

onde: C_i é a concentração de 10 replicatas analisadas

$\bar{C}$ é a média de 10 replicatas analisadas

N é o número de replicatas

O índice Z (INMETRO, 2003) também chamado z score (equação 2) avalia o desempenho do laboratório usando um material de referência certificado. É calculado por:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_{ref})}{s} \quad \text{Equação 2}$$

onde X_{lab} é o valor de concentração obtida pelo laboratório

X_{ref} é o valor de concentração certificado do material de referência

s é a unidade de desvio padrão.

A avaliação segundo o ISO-Guia 43 (ABNT, 1999) é feita segundo a seguinte escala de pontuação:

Se $|Z| \leq 2$, satisfatório,

$2 < |Z| \leq 3$, questionável

$|Z| > 3$, insatisfatório

III.4.2. Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (HR-ICP-MS)

A aplicação mais comum desta técnica é a determinação de impurezas em nível de traços em diferentes matrizes.

O espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (figura 14) tem como base, o valor do potencial de ionização do argônio, 15,8 eV, grande o suficiente para ionizar a maioria dos elementos, com exceção do flúor, hélio e neônio.

Figura 14. Espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente – Element produzido pela Finnigan Mat

Como a temperatura da fonte de ICP é extremamente alta, esta temperatura é suficiente para quebrar todas as ligações químicas de uma amostra, produzindo íons monoatômico, que são virtualmente independente um dos outros. O resultado é a alta sensibilidade, linearidade de 4 ou mais ordens de magnitude e interferências espectrais mais baixas que as técnicas de emissão.

O ICP-MS é composto de cinco partes principais: sistema de introdução de amostras, a fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP), a interface, o sistema analisador e o sistema de detecção. (figura 15)

Figura 15. Esquema básico de um espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente.

As amostras mais comumente analisadas estão na forma líquida. E neste caso, o sistema de introdução de amostra é composto de uma bomba peristáltica, uma câmara de nebulização e um nebulizador tipo Meinhard ou MicroMist. A amostra é transformada em um aerossol e transportada pelo gás de arraste até o plasma, onde ocorre a dissociação, atomização e ionização dos elementos.

A fonte de ICP opera a pressão atmosférica e consiste basicamente de uma fonte de rádio frequência acoplada a uma bobina de cobre que circunda a extremidade final da tocha.

O plasma é iniciado por uma descarga elétrica e sustentado por um campo magnético oscilante, gerado por uma corrente que passa através da bobina.

A interface é constituída pelo cone amostrador e o cone *skimmer*. É a região de ligação entre o sistema de introdução de amostras e o analisador, onde os íons do plasma são transportados de uma região de menor pressão (pré-vácuo) para a região de alto vácuo. É a passagem mais crítica do ICP-MS: os íons passam pelo orifício do cone para uma região onde a pressão é de 10^{-4} mbar obtida por bombas do primeiro estágio, a uma velocidade supersônica e alcançam o *skimmer*, passando para o sistema analisador de massa, região de pressão de 10^{-7} mbar. A função principal da interface é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons.

No espectrômetro de dupla focalização, o sistema analisador é constituído por uma conjugação de campos magnético e eletrostático. Neste trabalho, o equipamento usado apresenta a configuração denominada Nier-Johnson reversa que consiste na presença do separador magnético antes do elétrico. (figura 16)

Neste sistema, o feixe iônico passa por duas separações sucessivas; a primeira em função da razão massa/carga e a segunda, em função de relação energia/carga, razão da alta resolução deste equipamento. O intervalo de massa deste tipo de sistema é uma faixa de massa de 6 a 254 unidades de massa atômica.

O sistema de detecção do equipamento usado é constituído basicamente por diodos de conversão e multiplicadores de elétrons secundários, podendo operar no modo analógico (*analog*) quando o sinal é maior que 10^7 cps ou no modo contagens (*counting*). A diferença básica entre estes dois modos é a quantidade de multiplicadores de elétrons ativada, impedindo a saturação dos contadores quando a intensidade de sinal é muito alta.

Os teores dos elementos químicos obtidos com esta técnica apresentam precisões da ordem de 10%, e dependem da digestão (Robinson et al., 1999).

Figura 16. Esquema do HR-ICPMS ELEMENT Finnigan MAT

1. Interface do plasma, 2. Sistema de focalização e transferidor óptico,
3. Acelerador e sistema de focalização do feixe, 4. Fenda de entrada,
5. Setor magnético, 6. Setor eletrostático, 7. Fenda de saída, 8.
- Multiplicador de elétrons, 9. Sistema detector.

III.4.3. Preparação de amostras para análises por EDXFR e ICP-MS

Na literatura existem vários métodos de preparação de amostra cerâmica para a determinação da composição química por fluorescência de raios X e espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente.

Para a análise por fluorescência de raios X, as amostras podem ser fundidas (Bagnasco, 2001; Tsolakidou et al., 2002a e 2002b). ou

compactadas como uma mistura de cerâmica na forma de pó homogêneo e um aglutinante como tetraborato de lítio p.a. (Scapin et al., 2002). Ou serem compactadas sem a adição aglutinante. (manual de preparação de amostras para FRX)

Para a análise por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente, devido ao sistema de introdução de amostra usado, as amostras devem ser líquidas.

Como a cerâmica utilizada é um produto de intemperismo do solo, a maioria dos métodos está baseada em métodos de digestão ácida de materiais geológicos e solos. (Jarvis, I. et al. 1997, Totland et al., 1992, Jarvis K.E., 1990)

A digestão da cerâmica pode ser feita em sistemas abertos, fechados ou em refluxo. Podem ser feitos em bomba de digestão fechada, beques de teflon abertos ou em refluxo, em fornos de micro-ondas abertos ou fechados. (Sen Gupta, 1995; Tsolakidou et al., 2002a)

A mistura ácida utilizada pode ser uma combinação; de ácidos: fluorídrico, nítrico, clorídrico e perclórico. (Burton et al., 1993; Jarvis K.E., 1990)

O método de digestão depende dos elementos a serem determinados.

Normalmente, o ácido fluorídrico é usado para uma digestão completa da cerâmica. Entretanto, é necessário o uso de sistemas fechados devido à formação de elementos voláteis tais como tetrafluoreto de silício ou trifluoreto de boro. Normalmente, o ácido fluorídrico remanescente é neutralizado, pois pode danificar os acessórios de sílica, principalmente do HR-ICP-MS.

Neste trabalho os elementos a serem determinados por HR-ICP-MS são óxidos de elementos de terras raras, cobre, tório e ítrio. Estes elementos reagem com HF, mas não produzem compostos voláteis. Apresentam recuperação em sistema aberto com béquer para La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb de 88% – 106%; para os outros elementos de $(100 \pm 20)\%$, .(Tsolakidou et al., 2002a).

III.5. Análise estatística multivariada

A análise dos resultados é uma parte importante em todo tipo de ensaio e a escolha das variáveis deve refletir as propriedades e características do estudo. Quando este ensaio envolve várias variáveis, utiliza-se a estatística multivariada. Mesmo sendo multivariada cada variável deve obedecer a uma distribuição normal e os valores anômalos, detectados e corrigidos sempre que possível.

III.5.1. Variáveis usadas na análise multivariada

Neste trabalho, as variáveis usadas para a análise estatística, análise de componente principal e de discriminante, são as concentrações dos elementos químicos e as características morfológicas da cerâmica.

As concentrações são variáveis numéricas, mas as características da cerâmica são variáveis alfabéticas, e foram transformadas em variáveis numéricas classificatórias definidas a partir de suposições feitas da descrição da cerâmica apresentada por Noelli (1999-2000), Soares (2005) e Rogge (2004), na página 19.

A variável função foi definida como:

30 = não ir ao fogo é um fragmento liso ou pintado.

31 = ir ao fogo é um fragmento corrugado ou corrugado-ungulado ou ungulado.

A variável espessura foi definida como (Myazaki e Aytai, 1974)

1 = fina < 8mm

2 = média entre 8mm e 15mm

3 = grossa > 15mm

A variável tratamento de superfície foi definida como:

10 = corrugada

11 = unzulada-corrugada

12 = unzulada

13 = lisa

14 = pintada branca

15 = pintada vermelha

16 = pintada branca e vermelha

Embora Soares (2005) e Fajardo (2001) não relacionem a variável forma com a espessura, aqui, foi definida, supondo apartir da descrição de Noelli (1999-2000) que:

21 = copo é um fragmento liso ou pintado, fino que não ir ao fogo;

22 = prato é um frgmento corrugado ou corrugado-unzulado ou unzulado, fino que ia ao fogo.

23 = tigela de beber é um fragmento liso ou pintado, espessura média que não ia ao fogo.

24 = tigela de cozer é um fragmento corrugado ou corrugado-unzulado ou unzulado, espessura média que ia ao fogo.

25 = talha é um fragmento liso ou pintado ou grossa que não ia ao fogo.

26 = panela é um fragmento corrugado ou corrugado-unzulado ou unzulado, grossa que ia ao fogo;

A variável sítio continha o nome dos sítios estudados e representa os locais em que as amostras foram coletadas.

III.5.2. Transformação de variáveis para cumprimento da premissa de normalidade

Existem vários pré-tratamentos de dados que podem ser usados quando do uso da análise multivariada (Ferreira et al., 1999), entretanto, quando os valores das variáveis, como a concentração dos elementos químicos da cerâmica, possuem ordem de grandeza diferente, os valores de concentração podem ser transformados em logaritmos na base 10. Com esta transformação, a curva de distribuição dos dados obedece à distribuição normal. (Glascok et al., 2004). A unidade de concentração é $\mu\text{g.g}^{-1}$. Um exemplo desta transformação de variável é apresentado na figura 17.

Figura 17. Gráfico de freqüência mostrando a transformação de variável de concentração de cálcio em logaritmo na base 10 da concentração de cálcio. Dados obtidos neste trabalho por FRX

III.5.3. Determinação de valores anômalos

A detecção de valores anômalos ou *outliers* é importante, pois sua presença distorce os resultados dentro da análise multivariada.

Rosa (1999) usou o procedimento com base nas distâncias de Mahalanobis (D^2) ao aplicar a análise de fatores em dados de potencial de mercado bancário no Brasil. Ele considerou D^2 /graus liberdade e $\alpha = 0,001$.

Um outro método para determinação de valores anômalos foi determinado por K. Penny (1996). O autor propõe a comparação do valor crítico de Wilks e a distância de Mahalanobis ao quadrado (D^2), para um conjunto de amostras. Este método foi utilizado por Munita et al., (2005), para verificar outliers em conjuntos de dados.

A distância de Mahalanobis, D^2_i , é definida como sendo a distância de um caso e ao centróide de todos os casos de cada grupo no espaço definido pelas variáveis independentes.

Para um conjunto de n amostras e p variáveis, a distância de Mahalanobis (equação 3) é definida como:

$$D^2_i = \sqrt{\{(x_i - \bar{x})^T S^{-1} (x_i - \bar{x})\}} \quad \text{Equação 3}$$

onde $\bar{x}$ = é o vetor médio da amostra

S = é a matriz covariante da amostra.

A matriz covariante da amostra (equação 4) é representada por:

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(x_i - \bar{x})^T \quad \text{Equação 4}$$

Penny mostra um método estatístico desenvolvido por Wilks para determinar valores anômalos em resultados multivariados para uma distribuição normal. Definiu um valor crítico, denominado valor crítico de Wilks, $D^2_{\text{crítico}}$, (equação 5) para comparar com a distância de Mahalanobis.

$$D^2_{\text{crítico}} = \frac{p(n-1)^2 F_{p, n-p-1; \frac{\alpha}{n}}}{n \left(n - p - 1 + p F_{p, n-p-1; \frac{\alpha}{n}} \right)} \quad \text{Equação 5}$$

onde $F_{p, n-p-1; \frac{\alpha}{n}}$ é o valor da função de distribuição F para p e $n-p-1$ graus

de liberdade, com significância de $\frac{\alpha}{n}$

III.5.4. Análise de componente principal

A análise de componente principal é uma técnica estatística exploratória que tem como objetivo diminuir a dimensão dos dados originais e permitir a visualização de informações mais importantes, em um número menor de fatores ou componente principais.

Esta redução é obtida por meio de combinações lineares entre variáveis de maior variabilidade nas variáveis originais.

Neste novo sistema de eixos, cada componente principal é gerado tomando-se como base a combinação linear das variáveis originais, e são ortogonais entre si.

De uma forma simplificada, as combinações lineares das m variáveis originais que geram cada componente principal pode ser representada pela equação 6: (Ribeiro, 2001)

$$CP_i = a_{i1}v_1 + a_{i2}v_2 + \dots + a_{ij}v_j + \dots + a_{im}v_m \quad \text{Equação 6}$$

Onde v_j ($j = 1, 2, \dots, m$), são as variáveis originais

a_{ij} ($j = 1, 2, \dots, m$), são os coeficientes que medem a importância de cada variável na i -ésima componente principal, (CP_i). São os pesos que cada variável tem naquela combinação linear. Quanto mais próximo de ± 1 , maior

a influência que esta variável tem na descrição desta componente principal. Isto é, quanto mais próximo de zero, menor a influência desta variável naquela componente principal.

Um gráfico dos pesos no eixo das componente principal mostra a importância da variável para aquele componente principal. (Ferreira, 1999)

A projeção de cada amostra i ($i = 1, 2, \dots, n$) neste novo sistema de eixos fornece os escores, e cada amostra terá um valor de escore para cada um dos novos eixos.

O gráfico dos escores pode revelar agrupamentos ou tendências das amostras analisadas. Pode ainda, destacar amostras cujo comportamento é muito diferente do restante do conjunto. Estas amostras são chamadas amostras anômalas e devem ser retiradas do banco de dados original após minucioso exame. (Ribeiro, 2001).

III.5.5. Análise de discriminante

A análise de discriminante é um método de análise supervisionada e, portanto, é usada para determinar variáveis que diferenciam os grupos e as variáveis que melhor prevêm os grupos.

A seleção das variáveis para construir um modelo é feita passo a passo. Em cada passo, todas as variáveis não selecionadas são avaliadas para saber quem contribui mais para a separação entre os grupos e é então incluída no modelo.

Para identificar características de grupos conhecidos, a análise de discriminante é a mais adequada. É uma técnica estatística que relaciona amostras de grupos conhecidos. Ela pode ser usada para interpretar grupos de amostras pré-classificadas, a partir do conjunto de variáveis medidas para cada amostra produzindo, uma função discriminante entre os grupos. (Latini e Bellido, 2001).

Dado um conjunto de variáveis independentes, a análise de discriminante tenta encontrar combinações lineares dessas variáveis que melhor separem os grupos de casos. Estas combinações são chamadas funções discriminantes e tem a forma exibida na equação 7 (SPSS v.13.0)

$$d_{ik}=b_{0k}+b_{1k}x_{i1}+...+b_{pk}x_{ip} \quad \text{equação 7}$$

onde: d_{ik} é o valor da k-ésima função discriminante para o i-ésimo caso

p é o número de previsores

b_{jk} é o valor do j-ésimo coeficiente k-ésima função

x_{ij} é o valor do i-ésimo caso do j-ésimo previsores

O número de funções discriminante é igual ao mínimo entre o número de grupos menos 1 e o número de previsores, ou seja, o número de funções é igual ao mínimo entre o número de grupos menos um e o número de previsores.

O procedimento escolhe de modo automático, uma primeira função que separará os grupos. Escolhe uma segunda função que não é correlacionada com a primeira função e fornece uma separação adicional tanto quanto possível. O procedimento continua adicionando funções até alcançar o número de máximo de funções como determinado pelo número de previsores e categorias na variável dependente.

O modelo de discriminante tem as seguintes suposições:

- os previsores não são altamente correlacionados entre si.
- a média e as variâncias de um determinado previsor não são correlacionadas.
- a correlação entre dois previsores é constante dentro do grupo.
- os valores de cada previsor têm uma distribuição normal.

Para a análise estatística dos resultados de composição química utilizam-se os programas computacionais *Statistica* versão 6.0, Stat Soft, Inc. e *SPSS* (Statistical Package for the Social Science), versão 13.0, SPSS, Inc.)

Capítulo IV: Parte Experimental

Neste capítulo são apresentadas informações sobre a área de estudo, as amostras e as metodologias químico-analítica utilizadas para a determinação da composição química dos fragmentos cerâmicos.

IV.1. Área de estudo

Os sítios arqueológicos das amostras em estudo estão localizados nos entorno dos rios:

Ibicuí Mirim, no município de São Pedro do Sul;

Vacacaí Mirim, no município de Santa Maria;

Jacuí: Alto e Médio Jacuí; municípios de Ibarama e Agudo;

Ijuí, no município de São Luiz Gonzaga.

A escolha dos sítios foi, como verificado no item III.1, (página 1112) ter a região central do Rio Grande do Sul, um grande número de sítios arqueológicos e ter sido densamente povoada no período pré-contato com os europeus.

Estes municípios fazem parte das seguintes regiões fisiográfica (Lemos, 1973):

- Depressão Central. Região de planícies aluviais e coxilhas sedimentares, onduladas com declives, em dezenas de metros, hidrograficamente correspondente à bacia do Rio Jacuí. As altitudes decrescem gradativamente para leste, de 200 metros para menos de 40 metros
- Planalto Médio, região aplanada do Planalto, entre 400 e 800 metros de altitude. Na parte sul ocorre arenito. Na parte norte, relevo ondulado.
- Missões, região suavemente ondulada, caracterizada por elevações arredondadas (coxilhas) apresenta cotas de 100 e 400m. (Lemos et al., 1973)

As toposseqüências são identificadas pela quantidade de água que percola no solo.

No Planalto na área das Missões são freqüentes a toposseqüência do tipo (figura 18):

Figura 18. Toposseqüência da região sul das Missões (Lemos, 1973)

Nesta região o material de origem do solo é predominantemente basalto, com precipitação pluviométrico maior que 1500mm e sem período de seca pronunciada. Estas condições dão origem a presença predominante de argila caulinitica.

Na Depressão Central ocorrem os sedimentos gondwânicos constituídos por arenitos, siltitos, argilitos e folhelhos de diferentes formações geológicas. A toposseqüência entre as cidades de São Pedro do Sul e Santa

Maria é a apresentada na figura 19, onde predominam os siltitos e arenitos das Camadas de Santa Maria.

Com a lixiviação diferenciada das bases devido ao regime hídrico, as partes mais elevadas são drenadas para a parte inferior, dando origem a solos negros, ricos em cálcio e magnésio e com teores elevados de argila montmoriloníticas (figura 19)

Figura 19. Toposequência da região oeste da depressão central (Lemos, 1973)

Segundo Lemos (1973), a temperatura média anual do Estado do Rio Grande do Sul é de 18°C, variando de 16 a 19,4°C dependendo da região fisiográfica. As regiões mais quentes são Campanha, Missões e Depressão Central. As mais frias são Campos de Cima da Serra, Encosta Superior do Nordeste e Planalto Médio.

A temperatura média mensal varia de 9,9°C a 13,6°C normalmente no mês de julho e 22,3°C a 26,1°C normalmente no mês de janeiro. Usando-se o sistema Köppen, o clima do Estado do Rio Grande do Sul pode ser dividido em duas variações específicas:

- Cfa – clima subtropical (ou Virginiano), úmido sem estiagem. A temperatura do mês mais quente é superior a 22°C e a do mês menos quente varia de 3 a 18°C;
- Cfb – clima temperado (ou de Faías) em que a temperatura do mês mais quente é inferior a 22°C. (Lemos, 1973). Este tipo de clima é característico da região nordeste do Estado.

Da mesma forma, as chuvas são variáveis. Variam a cada anos e também na distribuição durante o ano. As chuvas normais anuais variam de 1.186 a 2.468mm. As regiões onde ocorrem as maiores precipitações são Encosta do Nordeste, Planalto Médio e Campos de Cima da Serra. As menores precipitações ocorrem no Litoral, Depressão Central, Serra do Sudeste e Campanha.

A vegetação natural do Rio Grande do Sul é composta de dois grandes grupos: a mata e o campo. Devido ao uso contínuo das terras, não é possível delimitar atualmente até onde a mata se estendia.

De uma forma geral, na região central do Estado, principalmente a área de estudo, apresenta formação de matas subtropical alta. Estas matas são semelhantes às que se desenvolvem em clima tropical, sendo formadas por espécies arbóreas, arbustivas e rasteiras.

Lemos (1973) também mostra a vegetação da região.

Destaca que a vegetação alta é formada por árvores de grande porte. Originalmente destacavam-se as seguintes espécies: canafístula (*Peltophorum vogelianum*), cabreúva (*Myrocarpus frondosus*), cangerana (*Cabratea oblongifolia*), cedro (*Cedrela fissilis*), guatambu (*Balfourdendron viedelianum*), guajuvira (*Patagonula americana*), ipê (*Tecoma* spp), imbuia (*Cecropia* sp), ingá (*Ingá* spp), jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba*), louro (*Cordia trichotoma*), piquiá (*Aspidosperma australe*), pessegueiro do mato (*Prunus subcoriácea*), timbaúva (*Enterolobium contortisiliquum*), umbu (*Phytolacea elegans*), angico (*Pittadeni* spp), canela (*Ocotea*, *Cryptocarya* e *Nectandra* sp).

Na vegetação baixa destacam-se: cincho (*Sorocea ilicifolia*), espécies de crissiumas (*Chusquea* spp), veludo (*Guettarda uruguensis*), urtigão (*Ureia baccifera*), laranjeira do mato (*Actinostemon concolor*), pau de ervilha (*Trichilia elegans*), pariparoba (*Piper* spp) e uricana (*Genoma schottiana*)

Na vegetação rasteira formando o tapete, fazem parte:- avencas, gramíneas de baixo e grande porte, cipós rasteiros como o guaco (*Mikania* sp), cipó milhomens (*Aristolochia* sp), espécies de *Cissampelus* e

salsaparrilhas espinhosas (*Smilax* sp). Os cipós que co-habitam nas árvores em geral, pertencem à família das bigononiáceas, salpindáceas e algumas leguminosas, representadas por espécies dos gêneros: *Bignonia*, *Clytostoma*, *Cuspidaria*, *Paullinia*, *Serjania*, *Urvillea* e *Acacia*.

Ainda habitando todo este complexo vegetal encontram-se as epífitas (*Orquidáceas*, *Cactáceas* e *bromeliáceas*), além de musgos, hepáticas, líquenes, pteridófitas e outras espécies absolutamente típicas desta formação.

Dentro desta vegetação é possível destacar algumas espécies que poderiam ter sido usada pelos grupos da região, como alimentação ou fármaco, tais como jabuticaba, canela, umbu, canafíssula, cabreúva, cangerana, cedro, *Cissampelus*, salsaparrilhas, bromeliáceas. (Bueno, 2005).

A área de estudo é apresentada nas figura 20 e figura 21

Foram analisadas amostras de 16 sítios. Entretanto, a localização dos sítios em termos de coordenadas geográficas é conhecida somente para o sítio Wilmoth Röpke. Estas coordenadas a partir de Greenwich são:

S = 29°26'45"	W = 53°16'41"
S = 29°26'44"	W = 53°16'37"
S = 29°26'42"	W = 53°16'37"

As coordenadas correspondentes em metros a partir de Mercator (UTM) são:

N = 6.740.538,112	E = 279.151,293
N = 6.740.443,634	E = 279.045,299
N = 6.740.476,532	E = 279.152,497

O resumo dos dados conhecidos dos sítios estudados é apresentado na tabela 2.

O sítio Wilmoth Röpke foi escavado como tendo duas áreas distintas. Foram “encontrados nas barrancas do Rio Jacuí, aproximadamente 50 m do sítio, vestígios com depósitos antrópicos, compostos de diversas lentes de solo antropogênico”. Esta área foi denominada lixeira, e a área da habitação, trincheira (Soares, 2005). Desta forma, as amostras encontradas nestes locais foram analisadas como dois sítios distintos, Wilmoth Röpke-L e Wilmoth Röpke-T, para as amostras da lixeira e da trincheira, respectivamente. (figura 22)

Figura 20. Mapa do Rio Grande do Sul. Área dos sítios analisados. Fonte: Brasil. Polivisual. Região Sul

Figura 21. Entorno dos Rios Jacuí, Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim. Área de estudo em retângulos de linha contínua. Fonte SCHMITZ et al., 2000 e Rogge, 1996

Figura 22. Desenho esquemático do local do sítio Wilmoth Röpke (trincheira) com a barranca do sítio à esquerda (lixreira) (Soares, 2005)

A Pedra Grande é um abrigo com petroglifos, e ao seu redor foram encontrados vários sítios cerâmicos abertos e superficiais. Supõe-se que vários grupos usaram esta região devido a estas inscrições. (Brochado, 1971). As amostras recebidas são desta região.

Cabeceira do Raimundo é um sítio cerâmico com quatro áreas de concentração, estudadas em duas épocas distintas, por Silva (1992) e Fajardo (2001). Este sítio situa-se a aproximadamente 300m das nascentes do arroio Raimundo que pertence à bacia do Rio Vacacaí Mirim.

A cronologia relatada por Silva et al. (1992) baseada na cerâmica e localização do sítio é de 1500 até ± 1700 d.C. (séc. XVI até séc. XVIII). Foi considerado um sítio-acampamento, de campo aberto, com enterramento secundário, com urnas cerâmicas. Entretanto, “não foram encontrados material associado à tradição ceramista Tupiguarani, assim como material que indicasse um processo de aculturação”.

Fajardo (2001) retoma os estudos feitos neste sítio. Mostrou a possibilidade de que a área fosse uma habitação indígena de 12 x 20 m, com orientação a nordeste. Analisou “os componentes do solo que foram utilizados na confecção das cerâmicas corrugada e pintada, no sítio

arqueológico Cabeceira do Raimundo”. Apresenta datações de 700 a 1000 AP (séc. X a sé. XIII), obtidas por termoluminiscência.

A cerâmica produzida em Odair Montana é classificada como sendo Taquara. Supondo que o mesmo tipo de ocupação ocorreu no entorno dos Rios Jacuí e Pardo, provavelmente a região do sítio Odair Montana poderia ter sido ocupada pelo grupo Taquara. Ribeiro em Rogge (1996) mostra uma periodização para a ocupação humana no vale do Rio Pardo, área paralela ao Rio Jacuí como a mostrada na tabela 1. Ou seja, a cerâmica Taquara é mais antiga que a Tupiguarani.

Tabela 1. Periodização para ocupação humana na região dos Rios Jacuí – Pardo

Tradição	Cultura
Umbu	Pré-cerâmica
Humaitá	Pré-cerâmica
Taquara	Cerâmica
Tupiguarani	Cerâmica
Iberoindígena	-

Klamt (2005) comprovou a ocupação ou uso da região do vale do Jacuí por grupos das tradições Taquara e Tupiguarani.

Tabela 2. Dados conhecidos dos sítios estudados. Distâncias relativas dos sítios das amostras em estudo

Denominação do sítio	Catálogo	Nome do sítio	Rio / localidade	Distâncias (Km)	Datação	Município
RS-JC-138	2004	Odair Montana	Alto Jacuí	15	a)	Ibarama
RS-JC-119	1984	Ademar Kitel	Alto Jacuí	14	a)	Ibarama
RS-JC-118	1983	Nilton Puntel	Alto Jacuí	11	a)	Ibarama
RS-JC-106	1919	Arnaldo Hall	Alto Jacuí	6	a)	Ibarama
RS-JC-116	1981, 1982	Gentil Menegasse	Alto Jacuí	5	a)	Ibarama
RS-JC-54	1825	Henrique Schumacher	Alto Jacuí	5	a)	Agudo
RS-JC-66	1846	Valderi Scapini	Alto Jacuí	0.5	(400 ± -200 DC)	Ibarama
RS-JC-56	256	Wilmoth Röpke - L	Alto Jacuí	0	200 – 1200 DC	Ibarama
RS-JC-57	257, 179,180,1321	Wilmoth Röpke - T	Alto Jacuí	0	200 – 1200 DC	Ibarama
RS-JC-110	1932	Sonil Tuchtenhagen	Médio Jacuí	2	a)	Agudo
RS-JC-95	1894	Aldomiro Friedrich A	Médio Jacuí	4	a)	Agudo
RS-JC-72	1852	Nélio Cavalheiro	Médio Jacuí	5	a)	Agudo
RS-JC-83 A e B	1865, 1866	Marsílio Bartz	Médio Jacuí	5	a)	Agudo
RS-VM5	56, 95	Cabeceira do Raimundo	Vacacaí Mirim	69	300 – 1000 DC	Santa Maria
	75, 76	Pedra Grande	Ibicaú Mirim	95	700 – 1600 DC	São Pedro do Sul
	060, 061, 062, 063	São Lourenço Mártir	Ijuí	182	1600 – 1700 DC	S. Luiz Gonzaga

a)Ribeiro, P.A.M. (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até século VXII (1630DC).

O sítio São Lourenço Mártir fazia parte dos Sete Povos das Missões Orientais no Uruguai. Foi fundada em 1690, no interior do município São Luiz Gonzaga. Em 1807 foi ocupada militarmente pelas tropas portuguesas e em 1809 saqueada. Nas Figura 23 e Figura 24 são apresentadas fotos das ruínas da praça e da igreja e do local de escavação.

As cerâmicas deste local pertence à série Missões, de tradição européia introduzida pelos missionários. Esta cerâmica foi feita em torno e com queima completa ou quase completa, em forno. Eram cerâmicas monocromáticas que podem ser divididas em quatro grupos:

1. fabricação e tipologia Guarani
2. fabricação Guarani e forma européia
3. fabricação e forma Guarani, mas decoração européia
4. forma e decoração européia, mas produzida por Guarani.

Após a retirada dos jesuítas houve uma regressão e a tradição européia foi substituída pela tradição indígena devido à falta de orientação dos padres e instrumentos de trabalho. Ou seja, a cerâmica poderia ter voltado a ser fabricada em roletes e a queima, em covas. (Brochado, 1969; Funari)

Figura 23. Ruínas do sítio São Lourenço Mártir: praça e igreja. Foto de Vladimir Fernando Stello, em [HTTP://WWW.MISSOES.IPHAN.GOV.BR/IMGREMFISBIG](http://www.missoes.iphan.gov.br/imgremfisbig)

Figura 24. Escavações no sítio São Lourenço Mártir. Foto de Paulo Zanettini

IV.1.1. Amostras

As amostras analisadas são amostras de solos antropogênicos e não antropogênicos do entorno do rio Jacuí e fragmentos cerâmicos pertencentes a vasilhas de diversos formatos e funções, dos tipos simples, pintada, corrugada, corrugada-ungulada e ungulada. Sempre que possível foram analisadas cinco amostras de cada tipo. Os estudos técnico-tipológicos foram efetuados pelos pesquisadores da Universidade Federal de Santa Maria e da Universidade de Santa Cruz do Sul, RS.

Alguns fragmentos são apresentados na figura 25. Na figura 26 estão alguns tipos de temperos, pastas e queima da cerâmica analisada. O número de amostras analisada de cada sítio é apresentado na tabela 3. Cada amostra é um fragmento escolhido aleatoriamente dentre os encontrado em cada sítio.

Tabela 3. Número de amostras analisadas por sítio segundo a disponibilidade

Sítio	Nomenclatura	N. amostras
Ademar Kitel	AK	3
Arnaldo Hall	AH	19
Gentil Menegasse	GM	16
Henrique Schumacher	HS	20
Nilton Puntel	NP	14
Odair Montana ^{a)}	OM	5
Valderi Scapini	VS	20
Wilmoth Röpke_L ^{b)}	WR_L	9
Wilmoth Röpke_T ^{b)}	WT_T	18
Aldomiro Friedrich A	AF	20
Marsílio Bartz	MB	26
Nelio Cavalheiro	NC	19
Sonil Tuchtenhagen	ST	14
Cabeceira do Raimundo	CR	12
Pedra Grande	PG	9
São Lourenço Martir	SLM	16
Total de fragmentos cerâmicos		240
Total de amostras de solo		6
Total de amostras analisadas		246

^{a)} A cerâmica deste sítio foi classificada como sendo Taquara

^{b)} As cerâmicas do sítio Wilmoth Röpke foram separadas em dois grupos, lixeira e trincheira, devido à possibilidade de que fossem temporalmente distintas.

Figura 25. Amostras exemplificando os tratamentos de superfície das amostras analisadas

Figura 26. Diferentes tipos de fragmentos simples analisados

As amostras do sítio Odair Montana foram classificadas como cerâmica Taquara, mas foram incluídas nesta análise devido a sua localização. É um sítio próximo aos sítios com cerâmica Tupiguarani da região. Além disso, as amostras analisadas, visualmente, não apresentam variações em relação à cerâmica Tupiguarani.

Nas tabela 4 e tabela 5 são apresentados os números de amostras separadas por tratamento de superfície e espessura para cada sítio.

Como consequência da definição de variáveis morfológicas definidas em III.5.1. página 44, construíram-se as tabelas 6 e 7, que mostra o número de amostras analisadas por função e forma para cada sítio.

Tabela 4. Número de amostras analisadas com os diferentes tratamentos de superfície

sitio	tratamento de superfície							total
	corrugada	ungulada-corrugada	ungulada	lisa	pintada branca	pintada vmelha	pintada branca vermelha	
Ademar Kittel	0	3	0	0	0	0	0	3
Arnaldo Hall	5	5	0	5	4	0	0	19
Gentil Menegasse	5	5	0	4	2	0	0	16
Henrique Schumacher	5	5	0	5	5	0	0	20
Nilton Puntel	5	0	0	4	5	0	0	14
Odair Montana	0	0	1	4	0	0	0	5
Valderi Scapini	5	5	0	5	5	0	0	20
Wilmoth Röpke_L	2	0	2	1	1	1	2	9
Wilmoth Röpke_T	3	2	4	4	3	1	1	18
Aldormiro Friedrich A	5	0	5	5	5	0	0	20
Marsílio Bartz	10	5	0	11	0	0	0	26
Nélio Cavalheiro	5	4	0	5	5	0	0	19
Sonil Tuchtenhagen	5	3	0	4	2	0	0	14
Cabeceria do Raimundo	4	0	5	0	3	0	0	12
Pedra Grande	3	0	3	2	1	0	0	9
São Lourenço Mártir	0	0	3	6	0	4	3	16
total	62	37	23	65	41	6	6	240

Tabela 5. Número de amostras analisadas com diferentes espessuras

sitio	espessura			
	fina	média	grossa	total
Ademar Kittel	0	3	0	3
Arnaldo Hall	2	16	1	19
Gentil Menegasse	0	11	5	16
Henrique Schumacher	0	13	7	20
Nilton Puntel	0	5	9	14
Odair Montana	3	2	0	5
Valderi Scapini	5	11	4	20
Wilmoth Röpke_L	4	5	0	9
Wilmoth Röpke_T	5	9	4	18
Aldormiro Friedrich A	5	11	4	20
Marsílio Bartz	1	18	7	26
Nélio Cavalheiro	1	12	6	19
Sonil Tuchtenhagen	0	9	5	14
Cabeceria do Raimundo	3	9	0	12
Pedra Grande	1	7	1	9
São Lourenço Mártir	0	14	2	16
total	30	155	55	240

Tabela 6. Número de amostras analisadas com as diferentes funções

Tabela de Correspondencia

sitio	função		
	não ir ao fogo	ir ao fogo	total
Ademar Kittel	0	3	3
Arnaldo Hall	9	10	19
Gentil Menegasse	6	10	16
Henrique Schumacher	10	10	20
Nilton Puntel	9	5	14
Odair Montana	4	1	5
Valderi Scapini	10	10	20
Wilmoth Röpke_L	5	4	9
Wilmoth Röpke_T	9	9	18
Aldormiro Friedrich A	10	10	20
Marsílio Bartz	11	15	26
Nélio Cavalheiro	10	9	19
Sonil Tuchtenhagen	5	9	14
Cabeceria do Raimundo	3	9	12
Pedra Grande	3	6	9
São Lourenço M ártir	14	2	16
total	118	122	240

Tabela 7. Número de amostras analisadas com diferentes formas

sitio	forma						total
	copo	prato	tigela de beber	tigela de cozer	talha	panela	
Ademar Kittel	0	0	0	3	0	0	3
Arnaldo Hall	2	0	7	9	0	1	19
Gentil Menegasse	0	0	4	7	2	3	16
Henrique Schumacher	0	0	5	8	5	2	20
Nilton Puntel	0	0	4	1	5	4	14
Odair Montana	3	0	1	1	0	0	5
Valderi Scapini	2	3	6	5	2	2	20
Wilmoth Röpke_L	2	2	3	2	0	0	9
Wilmoth Röpke_T	2	3	4	5	3	1	18
Aldormiro Friedrich A	2	3	5	6	3	1	20
Marsílio Bartz	0	1	7	11	4	3	26
Nélio Cavalheiro	1	0	5	7	4	2	19
Sonil Tuchtenhagen	0	2	3	7	2	0	14
Cabeceria do Raimundo	0	3	3	6	0	0	12
Pedra Grande	0	1	3	4	0	1	9
São Lourenço Mártir	0	0	12	2	2	0	16
total	14	18	72	84	32	20	240

IV.2. Metodologia

A metodologia usada tem como base os métodos estatísticos aplicados à concentração de elementos químicos Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Gd, K Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V, Y e Zn determinados pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) e Ce, Cu, La, Nd, Pr, Sm e Th, por espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS) A técnica de EDXFR é mais adequada para análise de elementos majoritários e a HR-ICP-MS, para elementos em nível de traços. Portanto, inclui um procedimento químico, um procedimento analítico e um procedimento estatístico.

Para cada método analítico (EDXFR e HR-ICP-MS) foram aplicados procedimentos de preparação de amostras cerâmicas e materiais de referência.

Os dados de composição química dos fragmentos cerâmicos são discutidos por meio da análise de componente principal e análise de discriminante.

IV.2.1. Procedimento químico

O procedimento químico consta de etapas de escolha dos reagentes, descontaminação dos materiais usados, preparação de amostras para análise por fluorescência de raios X, preparação de amostras para análise por espectrometria de massas e resultados obtidos para os materiais de referência para as duas técnicas e análise da cerâmica.

IV.2.2.Reagentes

Os reagentes devem ter pureza necessária para não introduzir contaminantes nas amostras. Desta forma, foram utilizados materiais de referência da National Institute of Standards and Technology -NIST SRM 679 – Brick Clay, SRM 2709 – San Joaquin Soil, SRM 2710 – Montana Soil, concentrações de elementos traços extremamente alto e SRM 2711 — Montana Soil, concentração de elementos traços alto; soluções de estoque monoelementar de concentração $1.000 \mu\text{g.g}^{-1}$ da Spex Corp.; reagentes de grau analítico (p.a.) da Merck: ácido fluorídrico (HF), ácido perclórico (HClO_4), ácido nítrico (HNO_3), etanol e acetona e água desmineralizada e deionizada, com resistividade maior que $300\text{K}\Omega$ e $18\text{M}\Omega$, respectivamente. Além disso, o ácido nítrico usado na análise por HR-ICP-MS, foi purificado no sistema de sub ebulição (*sub boiling*)

IV.2.3. Descontaminação de materiais

A descontaminação dos materiais é importante para não afetar a concentração dos elementos de interesse. Dentre os materiais que poderiam causar a contaminação devido ao reuso estão o almofariz e o pistilo de ágata usados para pulverização e homogeneização das amostras; os béquers de teflon usados para digestão ácida e os frascos de polipropileno usado para armazenar as amostras digeridas.

IV.2.3.1. Descontaminação do almofariz de ágata

O almofariz e o pistilo de ágata foram usados para a obtenção de amostra na forma de pó homogêneo. O procedimento de descontaminação usado envolveu o enxágüe em água corrente; limpeza com chumaço de algodão embebido em HNO_3 30%; enxágüe com água desmineralizada; enxágüe em etanol p.a.; enxágüe em acetona p.a. e secagem em estufa a ~

60°C. O chumaço após o uso é deixado em água corrente antes de ser descartado.

A eficiência deste procedimento foi verificada com a análise por HR-ICP-MS para os elementos de interesse, de uma solução de HNO₃ 2% purificada que permaneceu no interior do almofariz, juntamente com o pistilo a temperatura ambiente por 4 horas.

IV.2.3.2. Descontaminação de béquers de teflon

Como o número de béquers usados para a digestão ácida é 14, os mesmos foram reutilizados e sofreram um processo de limpeza após cada etapa de digestão.

O procedimento consta dos seguintes itens: enxágüe em água corrente; - banho em solução de EXTRAN 5% por 6 h.; enxágüe em água corrente; banho em solução de HF:HNO₃ concentrado na proporção 2:3 por uma noite a temperatura ambiente; enxágüe em água desmineralizada; banho em HNO₃ 30% a 60°C. por uma noite; resfriamento da solução a temperatura ambiente; enxágua em água desmineralizada e secagem em capela com sistema de exaustão e mantido em um recipiente fechado até o seu uso.

A eficiência deste processo foi verificada com a análise dos elementos de interesse em soluções ácidas obtidas a partir do procedimento de digestão, mas sem a adição de amostra cerâmica ou de materiais de referência, por HR-ICP-MS

IV.2.3.3. Descontaminação de frascos de polipropileno

Os frascos de polipropileno usados para o acondicionamento das soluções digeridas foram descontaminadas com soluções de EXTRAN 5% por 4 horas a temperatura ambiente; enxaguados com água desmineralizada; limpeza ácida com HNO_3 10% por 4 horas a temperatura ambiente; novo enxágüe com água desmineralizada e secos em capela com sistema de exaustão e mantidos fechados até seu uso.

A eficiência deste método foi verificada com a análise por HR-ICP-MS dos elementos de interesse, em soluções de HNO_3 2% que permaneceram nos frascos limpos por 4 horas.

IV.2.4. Preparação de amostra

A preparação de amostra está relacionada com o método analítico e deve considerar as etapas necessárias para a obtenção de uma amostra representativa.

A análise por EDXFR foi realizada em amostras na forma de pastilhas compactadas, enquanto que a análise por HR-ICP-MS em amostras líquidas.

Os materiais de referência usados são padrões de solo que estavam na forma de pós.

As amostras de cerâmica estavam na forma de fragmentos sólidos.

IV.2.4.1. Preparação da pastilha do padrão de solo.

Para os ensaios preliminares foi usada amostra de tijolo pulverizado e homogeneizado. Foram preparadas pastilhas fundidas com tetraborato de lítio e pastilhas compactadas.

Para as pastilhas fundidas variou-se a relação entre as massas da amostra e do fundente de 1:2 e 1:4 e a temperatura de fusão de 1000°C e 1200°C.

Para as pastilhas compactadas variou-se a massa, pressão de compactação e tempo de aplicação da pressão.

Procurou-se um procedimento que produzisse pastilhas homogêneas, sem rachaduras, não quebradiças e estáveis.

Na literatura são apresentados trabalhos que foram realizados usando-se pastilhas fundidas, entretanto, durante os ensaios preliminares, não foi possível produzir pastilhas com superfície plana e estável o suficiente para as análises por fluorescência de raios X. Após algum tempo as pastilhas se tornaram opacas com a absorção possivelmente de umidade do ar e nem todas as amostras tinham a superfície plana.

Desta forma, optou-se por usar pastilhas compactadas.

O procedimento utilizado para amostras de material de referência de solo envolve a pesagem de quantidades de amostra conforme os dados da tabela 3; secagem em estufa por 18 h a 105°C; estabilização da temperatura até a temperatura ambiente em dessecador (~4 h); preparo de pastilhas com a introdução do pó em molde de aço e compactação do pó em prensa hidráulica com a pressão variada conforme dados da tabela 8.

Com este procedimento obtiveram-se pastilhas de 3 cm de diâmetro e espessura variada.

IV.2.4.2. Limpeza da amostra.

Schwedt et al. (2004) estudou as alterações elementares em potes devido a enterramento. Analisou a superfície e o centro das amostras por ativação de nêutrons. Algumas amostras também foram analisadas por difração de raios X. Verificou-se que é necessário analisar a amostra como

um todo, retirando a parte externa sujeita a deposição do solo ou lixívia da superfície.

Como o objetivo da análise é a determinação da composição química da pasta para posterior comparação, foi usado um procedimento de limpeza. As amostras de cerâmica tiveram a superfície polida para retirada de pintura e contaminação da superfície com furadeira elétrica e disco de carbeto de tungstênio. Posteriormente foram tratadas pelo método de limpeza usando o ultra-som; ou seja as amostras foram submetidas à ação do ultra-som em sucessivos banhos. Inicia-se com água desmineralizada por 30 min; a seguir um banho em etanol p.a. por 30 min. e finalmente em banho em acetona p.a. por 30 min. As amostras tratadas foram secas na estufa a 105°C por 18 h. Posteriormente, as amostras secas foram colocadas em dessecador, até atingirem a temperatura ambiente.

Na figura 27 apresenta-se o dessecador com os fragmentos cerâmicos após o processo de limpeza.

Figura 27. Acondicionamento de fragmentos cerâmicos após o processo de limpeza

IV.2.4.3. Preparação de pastilha prensada da amostra de cerâmica

Após a limpeza da amostra, faz-se a moagem e homogeneização da mesma. Algumas amostras desta etapa são apresentadas nas figuras 28 e 29.

Pesagem de quantidades de amostra dependeu das etapas do trabalho. Para os ensaios preliminares com materiais de referência e amostra AM18 as amostras foram pesadas conforme a tabela 8.

As pastilhas foram produzidas a com a introdução do pó em molde de aço e compactadas em prensa hidráulica com a pressão variada conforme dados da tabela 8.

Obtiveram-se pastilhas de 3 cm de diâmetro e espessura variada. (figura 30).

Algumas amostras preparadas na forma de pós são apresentadas na figura 28 e Figura 29. Verifica-se que as pastas possuem coloração que varia do ocre até o preto. A cor preta pode ser devida a maior quantidade de material orgânico.

Algumas pastilhas preparadas para análise por fluorescência de raios X são apresentadas na figura 30.

Figura 28. Amostras preparadas na forma de pós, antes da prensagem ou digestão ácida.

Figura 29. Algumas amostras preparadas do sítio Gentil Menegasse.

Figura 30. Pastilhas prensadas analisadas por EDXFR

IV.2.5. Ensaios preliminares da amostra de cerâmica por EDXFR.

Como a superfície das amostras analisadas não é lisa e pode sofrer alterações elementares após o enterramento (Schwedt, A. et al., 2004), a

homogeneidade da amostragem foi verificada a partir da análise de replicatas de um fragmento de cerâmica, após a retirada de uma camada da superfície.

Foram preparadas pastilhas em número, massa e pressão de compactação diferente. (tabela 8). Pretendeu-se verificar a variação na concentração da amostra das diferentes massas e pressões da pastilha.

Tabela 8. Amostras preparadas para verificação da homogeneidade da amostra.

Amostra	Número de pastilhas	Massa da pastilha (g)	Pressão de compactação (ton)
A	6	2,00	10
B	3	1,50	10
C	3	5,00	10
D	3	2,00	5

IV.2.6. Preparação de amostra para análise por via úmida

Para a determinação de composição química por HR-ICP-MS, a amostra deve ser solubilizada e a limpeza da amostra para essa fase é a mesma utilizada anteriormente, quando da preparação de pastilhas. Posteriormente sofrem digestão ácida e são diluídas.

IV.2.6.1. Digestão ácida de amostra para análise por via úmida

Ensaio preliminares envolveram o uso do sistema de digestão por micro ondas. Entretanto, este método não foi utilizado devido à introdução de altos teores de boro usado para neutralizar o ácido fluorídrico usado na digestão da sílica. O sistema por micro-ondas utilizado é fechado e não permite a evaporação de gases produzidos durante a digestão.

Desta forma, a digestão ácida foi efetuada em sistema aberto com refluxo e aquecida em placa elétrica. Todas as digestões foram efetuadas em capela com sistema de exaustão especial para ácidos.

A cada batelada de amostras digeridas foram adicionados um material de referência e uma amostra de branco.

As etapas deste procedimento são: limpeza e moagem da amostra; homogeneização dos pós por 20 min; pesagem de 0,300g da amostra em pó; colocação do pós em béquer de Teflon; umedecimento da amostra com 1mL de água desmineralizada, Milli Q; digestão ácida com 10mL de HF concentrado e 4mL de HClO_4 concentrado; aquecimento a 180°C até próximo a secura; repetição da digestão ácida; adição 4mL de HClO_4 concentrado; novo aquecimento amostra a 180°C até próximo a secura; adição de 10 mL de HNO_3 2%, quando a temperatura da amostra for de 60°C .; aquecimento lento até 80°C ; resfriamento e o volume completado com ácido nítrico purificado pela técnica de sub-ebulição 2%, até que a concentração final seja de $10000 \mu\text{g.g}^{-1}$

Posteriormente todas as amostras foram diluídas com ácido nítrico purificado 2%, de modo que a concentração de sólidos dissolvidos fosse $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$

Cuidados foram tomados com o manuseio dos ácidos concentrados. Usaram-se equipamentos de proteção individual e todas as manipulações foram efetuadas em capela com sistema de exaustão.

O ácido perclórico, HClO_4 de concentração acima de 72% é explosivo a temperatura ambiente.

O ácido fluorídrico, HF é extremamente reativo. Em contato com a pele, é rapidamente absorvido, causando dor intensa de difícil diagnóstico e tratamento.

Os vapores de ácido nítrico, HNO_3 atacam as mucosas da boca, garganta e pulmões. O ácido nítrico em contato com a pele produz uma reação xantoprotéica, tornando-a amarelada.

IV.3. Procedimento analítico

Procedimento analítico envolve a descrição dos métodos utilizados para a determinação da composição química dos elementos majoritários e minoritários pelas técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) e espectrometria de massas de dupla focalização com fonte de plasma acoplado indutivamente, (HR-ICP-MS) por via úmida.

IV.3.1. Análise por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXFR)

O equipamento utilizado foi o EDX-900 produzido pela Shimadzu e os parâmetros de operação do espectrômetro foram:

Tubo de raios X de Ródio (Rh),
Tensão de 5KV,
Corrente ajustada automaticamente de no máximo de 1mA
Filtros e colimadores automáticos
Detector de silício.
Resfriamento: termoelétrico.
Tempo de medida: 40s
Número de varredura por análise: 8

As curvas analíticas foram determinadas usando-se os materiais de referência: SRM 2709 — San Joaquim Soil, SRM 2710 – Montana Soil, concentrações de elementos traços extremamente alto e SRM 2711 — Montana Soil, concentração de elementos traços alto. Todos são de procedência do National Institute of Standards and Technology - NIST

Quinze elementos químicos foram determinados: Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V e Zn.

Como a superfície das amostras analisadas não é lisa e pode sofrer alterações elementares após o enterramento. Verificou-se a homogeneidade da amostragem e a variação da concentração em função da massa e da pressão de compactação da pastilha. Analisou-se uma amostra de cerâmica (amostra AM 18) e os materiais de referência SRM 2710 e 2709.

Foram confeccionadas e analisadas 6 pastilhas de 2,00g cada e pressão de compactação de 10 toneladas durante 1 minuto. Com este ensaio verificou-se a homogeneidade da amostragem da cerâmica arqueológica.

A dependência da massa foi verificada com a análise de pastilhas com massas de 1,5g, 2,00g e 5,00g. Neste ensaio a pressão e o tempo de compactação foram mantidos constantes.

Para verificar a variação da pressão de compactação foram preparadas pastilhas com 10 e 5 toneladas de compactação. Massa de 2,00g e tempo de compactação de 1 min, constante.

Após os ensaios preliminares, os parâmetros de preparação das amostras para análises por EDXFR foram:

Massa = 2,00 g de amostra cerâmica

Pressão de compactação: 10 ton.

Tempo de compactação: 1 min.

IV.3.2. Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (HR-ICP-MS)

O espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS) utilizado é o modelo Element da Finnigan MAT (Bremen, Alemanha).

Os parâmetros de operação do equipamento HR-ICP-MS usados foram:

Acessórios

Cones e <i>skimmer</i>	Níquel
Autosampler	CETAC 500 AX
Câmara de Nebulização	Scott
Nebulizador	Meinhard

Vazão do gás (L.min⁻¹)

Amostrador	1,2
Auxiliar	0,8
Refrigeração	16,0

Parâmetros experimentais

Varreduras e passes	3 x 10
Potência da RF	1250 W
Resolução (m/Δm)	300 e 3000
Tempo de análise por isótopo (<i>segment duration</i>)	3 ms
Tipo de varredura	Escan (eletrostático)
Sensibilidade do In	65000 cps.(μg kg ⁻¹) ⁻¹

Os elementos analisados por HR-ICP-MS foram Ce, Cu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Th e Y.

Os isótopos utilizados para a determinação destes elementos são apresentados tabela 9. Destes elementos somente o cobre foi analisado em média resolução. Os outros foram analisados em baixa resolução.

Tabela 9. Isótopos usados para determinação dos elementos por HR-ICP-MS

Isótopo usado
¹⁴⁰ Ce
⁶³ Cu
¹⁵⁵ Gd
¹³⁹ La
¹⁴⁶ Nd
¹⁴¹ Pr
¹⁴⁷ Sm
²³² Th
⁸⁹ Y

Utilizou-se uma solução de 10µg.g⁻¹ de índio como padrão interno, para corrigir possíveis distorções durante a aquisição de dados e minimizar os efeito da matriz. O isótopo ¹¹⁵In foi corrigido automaticamente pelo programa computacional do equipamento para a possível presença de antimônio, pela equação 8:

$$\text{In}^{115} = -0,0149\text{Sn}^{115} \quad \text{Equação 8}$$

A interferência isobárica devido a matriz foi verificada utilizando-se solução de padrão monoelementar da Spex Corp. de mesmo nível de concentração.

O nível de contaminação dos béquers de teflon foi verificado pela análise do branco para cada batelada de digestão. E para cada batelada de amostras digeridas, os valores de branco foram usados para corrigir possíveis contaminações dos ácidos usados.

Um material de referência foi digerido a cada batelada de amostras de cerâmica analisada e a partir destes dados foi feito o estudo de recuperação usando-se os materiais de referência SRM 2709, 2710 e 2711.

Capítulo V. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões dos ensaios preliminares, dos resultados de composição química, das correlações encontradas entre os dados de composição química e características morfológicas da cerâmica e locais de coleta e os resultados e discussões das análises de componente principal e discriminante.

V.1. Ensaio preliminares

Os ensaios iniciais envolveram a utilização dos materiais de referência de solos para a avaliação dos métodos utilizados e a verificação da homogeneidade da amostragem para as análises por EDXFR e HR-ICP-MS

A avaliação dos métodos foi feita a partir da determinação de parâmetros como sensibilidade, limite de detecção ou determinação e repetibilidade, que fornecem informações sobre a capacidade do método.

V.1.1 Resultados obtidos para materiais de referência por EDXFR

Para EDXFR foram analisadas materiais de referência SRM 679 e 2711. Os dados obtidos usando-se a curva analítica são apresentados nas tabela 10 e tabela 11. Verifica-se que ao desvio padrão (DP) encontrado é $\leq 10\%$ para os elementos analisados. O coeficiente de variação (CV) é $\leq 10\%$ Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Pb, Rb, Si, Sr, Ti e V, mas depende do material analisado.

Os valores de limite de determinação e z score são satisfatórios para Al, Ba, Ca, Cr, K, Fe, Mn, Rb, Ti, V e Zn, mas depende do material de referência usado. Nas mesmas tabelas são apresentados, valores certificados, valores determinados, desvios padrões relativos ao valor certificado (DP (%)) e o coeficiente de variação (CV (%)). Embora o Z score seja questionável e insatisfatório para alguns elementos, esses foram utilizados para a análise multivariada de componente principal e discriminante porque os desvios padrões relativos e o coeficiente de variação são menores que 10%. Verifica-se que os maiores valores de Z score são devidos aos menores valores de desvio padrão devido a sua definição .

Como para cada batelada de análise de cerâmica por EDXFR foi analisado um material de referência, a homogeneidade do conjunto analisado foi verificada por meio do gráfico de componente principal. (figura 31).

Tabela 10 Valores obtidos para o material de referência Brick Clay - SRM 679. Técnica utilizada EDXFR. Elementos com valores de referência certificado

elemento	certificado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	DP (%)	CV (%)	LDM (%)	Z score
Al	110100 $\pm$ 3400	112580 $\pm$ 2009	2	2	4449	1,1
Ba	432,2 $\pm$ 9,8	471 $\pm$ 33	7	9	69	1,1
Ca	1628 $\pm$ 13	1738 $\pm$ 71	4	7	139	1,6
Cr	109,7 $\pm$ 4,9	105 $\pm$ 11	10	-4	20	-0,5
Fe	90500 $\pm$ 2100	94970 $\pm$ 1899	2	5	2852	3,1
K	24330 $\pm$ 470	24927 $\pm$ 563	2	2	971	1,2
Mn	(1730)	1866 $\pm$ 65	3	8	126	2,2
Si	243400 $\pm$ 3000	252450 $\pm$ 4570	2	4	9154	2
Sr	73,4 $\pm$ 2,4	80 $\pm$ 4	5	8	7	1,7
Ti	5770 $\pm$ 330	5896 $\pm$ 441	7	2	880	0,3

Tabela 11 Valores obtidos para o material de referência Montana Soil - SRM 2711. Técnica utilizada EDXFR

elemento	certificado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	DP (%)	CV (%)	LDM (%)	Z score
Al	65300 $\pm$ 900	61769 $\pm$ 4840	8	-5	9681	-0,7
Ba	726 $\pm$ 38	698 $\pm$ 29	4	-4	58	-1,0
Ca	28800 $\pm$ 800	28285 $\pm$ 1555	5	-2	3109	-0,3
Cr	(47)	46 $\pm$ 3	7	-2	7	-0,3
Fe	28900 $\pm$ 600	29368 $\pm$ 1474	5	-2	2948	0
K	24500 $\pm$ 800	22817 $\pm$ 1261	6	-7	2522	-1,3
Mn	638 $\pm$ 28	682 $\pm$ 34	5	7	68	1,3
Pb	1162 $\pm$ 31	1080 $\pm$ 51	5	-7	102	-1,6
Rb	(110)	109 $\pm$ 4	4	1	8	-0,4
S	420 $\pm$ 10	450 $\pm$ 13	3	7	25	2,3
Si	304400 $\pm$ 1900	279899 $\pm$ 5700	2	-8	11399	-4,3
Sr	245,3 $\pm$ 0,7	227 $\pm$ 2	1	-8	4	-9,9
Ti	3060 $\pm$ 230	2852 $\pm$ 39	1	-7	77	-5,4
V	81,6 $\pm$ 2,9	81 $\pm$ 5	6	-1	10	-0,1
Zn	350,4 $\pm$ 4,8	353 $\pm$ 18	5	1	37	0,2

O gráfico da figura 31, mostra que para um mesmo tipo de amostra, não há uma dispersão muito grande. Todos os valores estão dentro da elipse

de confiabilidade. Observa-se também a formação de grupos para uma amostra de cerâmica (18) e para os materiais de referência, SRM 678, SRM 2709, SRM 2710 e SRM 2711, indicando a adequação dos métodos analíticos utilizados. As elipses representam nível de confiabilidade de 95%.

Figura 31. Gráfico de escores para CP1 e CP2. Amostra de cerâmica arqueológica 18 e materiais de referência SRM 679, 2709, 2710 e 2711. Amostras analisadas por EDXFR

Para verificar a influência da quantidade de material, foram analisadas pastilhas com 1,50g, 2,00g e 5,00g e pressão constante de 10 ton. O gráfico de componente principal da figura 32 representa a distribuição das varreduras obtidas para estas pastilhas. Não há formação de grupos. Ou seja, não há uma influência marcante da massa da pastilha, dentro das condições estudadas, na concentração dos elementos analisados.

Figura 32 Gráfico de escores para componente principal, CP1 e CP2, para verificação da dependência da massa da pastilha. Análise de pastilhas de massas de 1,50g, 2,00g e 5,00g e mesma pressão de compactação por EDXFR

Em relação à pressão de compactação, foram analisadas pastilhas com pressão de compactação de 5 ton e 10 ton e massa de 2,0g. O gráfico de componente principal da figura 33 mostra que a variação na pressão de compactação provoca alterações na concentração dos elementos analisados, mas uma vez escolhida, não varia.

Figura 33. Gráfico de escores para componente principal, CP1 e CP2, para verificação da dependência da pressão de compactação da pastilha. Análise de pastilhas de mesma massa, mas com pressão de compactação de 10 ton e 5 ton por EDXFR.

Desta forma, os parâmetros de preparação massa, pressão de compactação e tempo de compactação, uma vez escolhidos devem ser mantidos para todos os experimentos. E as pastilhas para análise de material de referência e amostras de cerâmica por EDXFR foram preparadas usando-se massa de 2,0 g, pressão de compactação de 10 ton e tempo de compactação de 1 min.

V.1.2. Resultados obtidos com materiais de referencia por HR-ICP-MS

Os ensaios preliminares foram efetuados usando-se os materiais de referência SRM 679, 2709, 2710 e 2711, porque todos os elementos analisados não são certificados para um único material de referência. Soluções elementares padrão da Spex Corp. foram utilizadas para calibração do espectrômetro de massas e montagem das curvas analíticas.

Após os ensaios para verificação do efeito de supressão de sinal devido a matriz,

Os elementos analisados por HR-ICP-MS foram Ce, Cu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Th e Y. Após a análise de padrões monoelementares, os possíveis interferentes para os elementos de terra rara foram verificados como sendo não significativos. Observou-se que a intensidade de sinal devido à formação de íons interferentes destes elementos na região de massa dos elementos analisados, não era significativa.

As possíveis contaminações do processo de digestão foram verificadas com a análise do branco. Ou seja, análise da solução digerida sem a presença de amostra. O mesmo branco foi usado para a análise de cada batelada por HR-ICP-MS.

Cada resultado representa a média de 30 varreduras. Foram descartados resultados com desvio padrões relativos maiores que 10% para não introduzir distorções na análise arqueométrica.

Na tabela 12 são apresentados os limites de determinação assim como a sensibilidade do equipamento

Tabela 12. Valores de sensibilidade e limite de detecção para técnica de HR-ICP-MS

Elemento	Sensibilidade (cps/ng.g ⁻¹)	Limite de detecção (ng.Kg ⁻¹)
Ce	671603	7
Cu	4601	1110
Gd	103319	5
La	720066	3
Nd	137378	2
Pr	789303	1
Sm	116365	2
Th	1177991	4
Y	403146	4

Uma solução de índio de concentração 10µg.g⁻¹ foi usada como padrão interno. Desta forma, os valores de concentração dos materiais de referência SRM 2710 e 2711 foram corrigidos para a presença deste elemento.

Os valores médios de concentração, desvio padrão (DP), desvio padrão relativo (DPR) e os valores de recuperação em porcentagem obtidos para os materiais de referência, SRM 679, 2709, 2710 e 2711 são apresentados nas tabelas 13, 14, 15 e 16, respectivamente. Estes dados são apresentados somente para os elementos certificados nos materiais de referência.

Verifica-se que os valores de desvio padrão relativo são menores que 10%, entretanto, a exatidão para elemento Y e Th dos materiais de referência SRM 2709 e 2711, respectivamente, foram não satisfatórios, mas foram usados porque os desvios padrão desses elementos foram menores que 10% e o método arqueométrico é comparativo.

Tabela 13. Resultados obtidos para o material de referência Brick Clay - SRM 679, por HR-ICP-MS

elemento	recomendado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	DP	DPR [%]	recuperação (%)
Ce	105	96,6	6,2	6	92
Eu	1,9	1,6	0,1	3	86
Th	14	13,6	0,6	4	97

Tabela 14. Resultados obtidos para o material de referência San Joaquim Soil - SRM 2709, por HR-ICP-MS

elemento	recomendado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	DP	DPR [%]	recuperação (%)
Ce	42	38,0	0,5	1	90
Cu ^a	34,6 $\pm$ 0,7	32,0	2,7	9	92
Eu	1	0,8	0,1	15	89
La	23	22,0	0,6	3	96
Nd	19	16,8	0,4	2	88
Sm	3,8	3,6	0,3	10	95
Th	11	10,0	1,2	12	91
Y	18	16,4	0,2	1	91

^a valor certificado

Tabela 15. Resultados obtidos para o material de referência SRM 2710, por HR-ICP-MS

elemento	recomendado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	DP	DPR [%]	recuperação (%)
Ce	57	50,0	0,7	1	88
Cu ^a	2950 $\pm$ 130	3038	260	9	103
Eu	1	0,7	0,1	14	90
La	34	32,0	0,9	3	95
Nd	23	21,0	0,5	2	91
Sm	8	6,7	0,6	10	86
Th	13	12,5	1,6	12	96
Y	23	16,0	0,2	1	90

^a valor certificado

Tabela 16. Resultados obtidos para o material de referência SRM 2711, por HR-ICP-MS

elemento	recomendado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	DP	DPR [%]	recuperação (%)
Ce	69	68,1	8,4	12	99
Cu ^a	114 ± 2	109	15	13	96
Eu	1	1,0	0,1	6	89
La	40	36,6	2,2	6	91
Nd	31	30,4	1,9	6	98
Sm	6	5,6	0,3	6	94
Th	14	13,0	1,2	10	93
Y	25	22,5	1,8	8	90

^a valor certificado

V.1.3. Métodos usados para análise de amostras cerâmica

Como informado anteriormente, para cada batelada de digestão amostra de cerâmica foi adicionada uma amostra do material de referência.

A adequação dos métodos utilizados foi verificada utilizando-se os materiais de referência e análise de componente principal. Neste caso foram usadas como variáveis, os valores de concentração dos 24 elementos analisados, tanto por HR-ICP-MS e EDXFR. Este gráfico é apresentado na Figura 34. Verificam-se quatro agrupamentos referentes aos materiais de referência (figura 31 - EDXFR e figura 34 - HR-ICP-MS e EDXFR). Observa-se que os grupos formados continuam relacionados com os materiais de referência, mesmo que a disposição destes grupos seja diferente.

Figura 34. Gráfico de escores para componente principal, CP1 e CP2, para materiais de referências SRM 679, 2709, 2710 e 2711, analisados pelas técnicas HR-ICP-MS e EDXFR.

V.2. Análise de composição química da cerâmica Tupiguarani por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) e espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS)

As amostras de cerâmica arqueológica foram preparadas usando-se massa constante de 2,00g, pressão de 10 ton e tempo de compactação de 1min. porque a concentração dos elementos determinados por EDXFR depende da pressão de compactação, mas uma vez escolhida e mantida constante, não interfere na medida da concentração.

Inicialmente foram analisados 30 elementos pelas duas técnicas. Entretanto, por causa da grande variabilidade nos valores de concentração foram selecionados 24 elementos que foram utilizados para a análise dos resultados. Os elementos analisados por EDXFR foram: Al, Ba, Ca, Cr, Fe,

K, Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V e Zn e por HR-ICP-MS foram Ce, Cu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Th e Y.

No total foram analisadas 240 amostras de cerâmica e 6 amostras de solos pelas duas técnicas: EDXFR e HR-ICP-MS, distribuídas conforme a tabela 3.

Os valores médios, desvio padrão, desvio padrão relativo, máximos e mínimos da concentração encontrados para todas as 240 mostras analisadas, são apresentados na tabela 17. Em anexo estão apresentados os valores médios dos logaritmos da concentração para cada sitio e o desvio padrão (tabela A3).

Tabela 17 Valores de concentração médio, desvio padrão, desvio padrão relativo, máximo e mínimo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos elementos determinados por EDXFR e HR-ICP-MS. Amostras de cerâmica = 240.

Elemento	Média	DP ^{a)}	DPR ^{b)} (%)	Máximo	Mínimo
Al	75958	9570	12,6	100022	40070
Ba	2210	979	44,3	8436	317
Ca	4600	3038	66,1	40010	240
Ce	68,86	28,59	41,5	155,13	18,08
Cr	60,90	24,09	39,6	166,07	23,75
Cu	52,01	21,11	40,6	178,86	4,70
Fe	52832	15017	28,4	99952	9520
Gd	11,96	5,32	44,4	33,85	3,19
K	9206	3686	40,0	24429	2630
La	37,34	17,17	46,0	105,19	10,59
Mn	866	557	64,3	6280	140
Nd	40,56	19,70	48,6	124,94	10,99
Pb	93	30	32,6	346	30
Pr	10,20	4,86	47,6	29,30	2,77
Rb	88	23	26,5	185	28
S	194	57	29,6	400	47
Si	254869	27962	11,0	308730	130880
Sm	9,06	4,57	50,4	29,47	1,98
Sr	71	34	47,4	277	8
Th	10,92	3,29	30,1	30,35	3,38
Ti	8726	3804	43,6	32687	1250
V	235	108	46,0	895	41
Y	38,35	19,82	51,7	131,71	7,60
Zn	147	38	25,9	272	26

a) Desvio padrão

b) Desvio padrão relativo

Os valores médios, desvio padrão, desvio padrão relativo, máximos e mínimos da concentração encontrados para as amostras de solos analisadas, são apresentados na tabela 18.

Tabela 18 Valores de concentração médio, desvio padrão, desvio padrão relativo, máximo e mínimo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos elementos determinados por EDXFR e HR-ICP-MS. Amostras de solos antropogênicos e não antropogênicos..

Elemento	Média	DP ^{a)}	DPR ^{b)} (%)	Máximo	Mínimo
Al	56924	5988	10,5	62054	49062
Ba	2126	128	6,0	2322	1962
Ca	14430	12100	83,9	31863	4462
Ce	67,00	12,96	19,3	80,70	50,16
Cr	36	9	25,5	45	24
Cu	52,65	4,79	9,1	57,62	46,40
Fe	4180	297	7,1	4665	3823
Gd	10,49	2,55	24,3	13,97	7,47
K	1413	114	8,1	1548	1259
La	37,12	8,04	21,6	46,79	27,08
Mn	158	30	19,3	206	133
Nd	36,98	9,97	27,0	50,41	25,79
Pb	77	12	15,6	89	58
Pr	9,28	2,32	25,0	12,28	6,58
Rb	120	7	5,8	131	110
S	368	107	29,1	523	235
Si	279705	22779	8,1	300708	239720
Sm	7,84	2,17	27,7	10,88	5,44
Sr	123	47	38,6	185	71
Th	9,51	1,27	13,3	11,00	7,82
Ti	8351	508	6,1	9141	7710
V	216	11	5,2	236	205
Y	33,93	10,00	29,5	48,08	22,91
Zn	171	32	18,6	204	130

^{a)}DP = desvio padrão

^{b)}DPR = desvio padrão relativo

V.3. Análise estatística multivariada aplicada a resultados de composição química da amostras – Assinaturas químicas

Como indicada anteriormente, a assinatura química em cerâmica arqueológica tem como pressuposto básico que a composição química da cerâmica queimada é indicativa da composição química da matéria-prima, a argila, que é um produto de intemperismo do solo. Ela está associada a uma localidade. Portanto, a partir da composição química da cerâmica é possível encontrar correlações características de grupos de cerâmica que possibilitam a identificação de procedência.

Estas correlações são determinadas a partir da aplicação dos métodos estatísticos.

Primeiramente construiu-se um banco de dados com as características necessárias para a aplicação da estatística multivariada. Posteriormente, verificaram-se as correlações entre a composição química e as características morfológicas da cerâmica.

Fez-se um estudo exploratório para verificar as variáveis correlacionadas, com a aplicação da análise de componente principal.

Finalmente, aplicou-se a análise de discriminantes para classificar os fragmentos cerâmicos como pertencente a determinado sítio, de modo a observar as relações de troca de cerâmicas entre os sítios.

Construiu-se uma matriz de dados com 29 colunas e 240 linhas. Além dos logaritmos da concentração dos elementos químicos analisados (24), adicionou-se cinco variáveis com as características morfológicas da cerâmica, definida anteriormente: função, forma, espessura, tratamento de superfície e sítios. (item IV.4)

Para que as variáveis seguissem uma distribuição normal, os valores de concentração dos elementos da composição química foram transformados em logaritmos da concentração.

Considerou-se como amostra anômala, amostras que pela análise estatística possuíam composição química muito diferente do grupo declarado. Neste trabalho, as amostras anômalas foram consideradas como não pertencentes ao banco de dados, e sua existência foi detectada e conseqüentemente, as amostras retiradas. Considerou-se que todas as declarações de procedência estavam corretas. Inicialmente, desconsiderou-se que as amostras poderiam ter sido levadas para o local em que foram coletadas ou seja se a composição química da amostra analisada não era semelhante ao grupo declarado, essa foi retirada.

Foi aplicado o método de detecção do valor crítico de Wilks. Como o uso deste método depende do número de amostras e do número de variáveis, foi usado o conjunto de amostras classificadas por rio, considerando os rios Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim como uma mesma região. Não foi usado para cada conjunto de amostras por sítio porque para alguns sítios, o número de amostras analisadas foi menor que o número de variáveis usado para a análise multivariada.

Os dados utilizados para a determinação das distâncias de Mahalanobis D^2_i e distâncias críticas de Wilks ($D^2_{crítica}$) para a determinação de valores anômalos são apresentados na tabela 19.

Tabela 19. Dados usados para determinação do valor crítico de Wilks.

Grupos	Número de amostras	Número de variáveis	Valor de F	$D^2_{crítico}$	$D^2_{crítico}$
Alto Jacuí	124	14	1,66	21,4	
Médio Jacuí	79	14	2,25	25,4	
Vacacaí Mirim - Ibicuí Mirim	21	14	5,88	17,8	16,4
Ijuí	16	14	16,12	14,0	

Os valores de distâncias críticas e de Mahalanobis para o conjunto de dados de composição química determinados são apresentada na tabela 20. A partir desta tabela observa-se que dois valores são considerados anômalos

e foram retirados do banco de dados: amostras 210 e 222. A tabela completa é apresentada em anexo (tabela a4).

Tabela 20. Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{\text{crítica}}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).

Amostra	Grupo/Localidade	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i
197	Médio Jacuí	25,4	3,8	25,4	3,8
198	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
199	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
200	Médio Jacuí	25,4	3,4	25,4	3,4
201	Médio Jacuí	25,4	1,1	25,4	1,1
202	Médio Jacuí	25,4	3,6	25,4	3,6
203	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
204	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	2,7	16,4	3,0
205	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	2,3	16,4	0,9
206	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,5	16,4	1,8
207	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	7,8	16,4	9,8
208	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	8,8	16,4	10,5
209	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,2	16,4	1,9
210	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	24,8		
211	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,3	16,4	2,0
212	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,2	16,4	1,1
213	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	5,9	16,4	3,8
214	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	7,7	16,4	10,2
215	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,1	16,4	1,7
216	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,1	16,4	3,2
217	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	11,0	16,4	10,0
218	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	7,5	16,4	6,8
219	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,7	16,4	4,5
220	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	3,1	16,4	3,9
221	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	0,9	16,4	0,3
222	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	22,9		
223	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	1,6	16,4	2,5
224	Vacacai-Ibicui Mirim	17,8	0,1	16,4	0,2
225	Ijuí	14,0	4,6	14,0	4,6
226	Ijuí	14,0	3,7	14,0	3,7
227	Ijuí	14,0	2,6	14,0	2,6
228	Ijuí	14,0	1,0	14,0	1,0
229	Ijuí	14,0	4,5	14,0	4,5
230	Ijuí	14,0	0,5	14,0	0,5
231	Ijuí	14,0	3,8	14,0	3,8
232	Ijuí	14,0	0,2	14,0	0,2
233	Ijuí	14,0	1,3	14,0	1,3
234	Ijuí	14,0	1,3	14,0	1,3
235	Ijuí	14,0	2,3	14,0	2,3
236	Ijuí	14,0	0,9	14,0	0,9
237	Ijuí	14,0	2,8	14,0	2,8
238	Ijuí	14,0	0,8	14,0	0,8
239	Ijuí	14,0	8,6	14,0	8,6
240	Ijuí	14,0	2,8	14,0	2,8

A existência de valores anômalos também pode ser verificada por meio de gráficos entre variáveis como a apresentada na Figura 35. (Ribeiro, 2001; Glascock, 2004).

A amostra 222 faz parte do conjunto de amostras do sítio Pedra Grande. A amostra 210 faz parte do conjunto de Cabeceira do Raimundo. Estas amostras não têm características químicas semelhantes à maioria das amostras analisadas do seu respectivo grupo. Mas podem fazer parte de um outro grupo não analisado. A verificação desta hipótese poderá ser feita, após a análise de um número maior de amostras destes locais.

A adequação da amostragem para o uso da análise de componente principal foi verificada com a medida de Kaiser-Meyer-Olkin. Este teste indica a proporção de variância dentro do sistema de dados que pode ser causada pelos componente principal. O valor obtido para a medida de adequação foi 0,836, o que indica que a análise de componente principal é um método adequado para analisar os dados experimentais.

O valor do teste esfericidade de Bartlett, indicou que existe relação significativa entre as variáveis. Nível de significância menor que 0,05.

Os mesmos testes foram aplicados para o conjunto de todas as amostras 246 e os resultados foram os mesmos: a adequação da amostragem e existência de relações significativas entre as variáveis.

Figura 35. Gráfico do logaritmo da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de gadolínio e titânio. Amostras de cerâmica

V.3.1. Análise de componente principal

Foram realizados testes não paramétricos de Spearman, análises de componente principal e análise de discriminante.

Para estudar as relações entre o logaritmo da concentração das amostras dos sítios do Rio Grande do Sul, pelo método de componente principal, observou-se o número de componente principal necessários para descrever o sistema e a capacidade de cada um destes componentes explicarem a variabilidade do sistema de amostras. Estes dados são apresentados na tabela a1. (anexo)

Esta tabela revela que o sistema possui uma grande variabilidade e para explicar 100%, é necessário de um conjunto com 24 componente principal. Entretanto, quando a porcentagem da variância de um componente é menor que 10%, a quantidade de informação descrita por esta componente pode ser pequena e introduzir um resíduo desnecessário para a descrição dos dados. (Ribeiro, 2001).

A descrição feita por três componentes, ou seja, um gráfico tridimensional, explica 66,6% da variabilidade. O valor de cada componente extraído ou rotacionado é diferente, porque depende do método utilizado e do erro das medidas. (tutorial SPSS) (figura 36). Nesse gráfico são apresentados os pesos das variáveis usadas para a análise de componente principal (logaritmos dos elementos químicos) e os escores CP1 e CP2, resultado desta análise.

Conforme mostrado no item IV.4., os elementos que influenciam os componente principal são elementos com valores de pesos próximos a 1 e as variáveis que compõem cada componente principal estão correlacionadas. Dessa forma, os elementos que influenciam a componente 1 são ítrio, elementos terras raras, tório, cobre, cálcio, e zinco. Ou seja, as amostras caracterizadas pela correlação destes elementos são dos sítios, por exemplo, 110, 113 e 114.

V.3.2. Análise da cerâmica Guarani

O uso de diferentes argilas e temperos para classes de forma e função de diferentes vasilhas é conhecido etnograficamente. (Rice, 1987).

Neste trabalho, as relações da composição química da cerâmica com suas características, tais como função, forma, espessura e tratamento de superfície foram estudadas a partir da aplicação do teste não paramétrico de Spearman e análise de componente principal.

As correlações encontradas entre as características da cerâmica com os logaritmos da concentração dos elementos químicos da tabela 21 foram determinadas para todas as amostras de cerâmica analisadas.

Essas correlações são válidas para um nível de significância **$2\sigma = 0,05$** (em negrito e itálico) e **$2\sigma = 0,01$** (em negrito).

Tabela 21. Correlação de Spearman entre as variáveis : função, forma, espessura, tratamento de superfície e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.

Spearman		função	forma	espessura	superfície
log Y	coef correl	0,072	-0,058	-0,153	-0,081
	significância (2σ)	0,271	0,379	0,019	0,213
	N	236	236	236	236
log La	coef correl	0,014	-0,075	-0,148	-0,030
	significância (2σ)	0,831	0,253	0,023	0,642
	N	236	236	236	236
log Ce	coef correl	-0,023	-0,066	-0,126	0,010
	significância (2σ)	0,724	0,311	0,053	0,877
	N	236	236	236	236
log Pr	coef correl	0,046	-0,100	-0,188	-0,039
	significância (2σ)	0,486	0,124	0,004	0,551
	N	236	236	236	236
log Nd	coef correl	0,041	-0,104	-0,189	-0,040
	significância (2σ)	0,528	0,112	0,004	0,543
	N	236	236	236	236
log Sm	coef correl	0,060	-0,098	-0,192	-0,053
	significância (2σ)	0,356	0,133	0,003	0,421
log Gd	coef correl	0,059	-0,089	-0,182	-0,050
	significância (2σ)	0,368	0,172	0,005	0,449
	N	236	236	236	236
log Th	coef correl	0,003	-0,086	-0,150	0,028
	significância (2σ)	0,967	0,189	0,022	0,673
log Cu	coef correl	-0,070	-0,029	0,016	0,061
	significância (2σ)	0,284	0,662	0,805	0,348
	N	236	236	236	236
log Al	coef correl	0,011	-0,016	-0,057	0,048
	significância (2σ)	0,872	0,810	0,387	0,462
	N	236	236	236	236
log Si	coef correl	0,067	-0,079	-0,070	-0,043
	significância (2σ)	0,305	0,227	0,287	0,510
	N	236	236	236	236

Correlação é significativa para o nível 0,01 (2σ).

Correlação é significativa para o 0,05 (2σ).

Tabela 21 (continuação) Correlação de Spearman entre as variáveis : função, forma, espessura, tratamento de superfície e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.

Spearman		função	forma	espessura	superfície
log S	coef correl	0,120	0,059	0,040	-0,109
	significância (2 σ)	0,066	0,367	0,537	0,096
	N	236	236	236	236
log K	coef correl	0,216	-0,035	-0,112	-0,174
	significância (2 σ)	0,001	0,596	0,085	0,007
	N	236	236	236	236
log Ca	coef correl	-0,035	-0,152	-0,154	0,051
	significância (2 σ)	0,591	0,020	0,018	0,439
	N	236	236	236	236
log Ti	coef correl	-0,123	-0,088	0,015	0,129
	significância (2 σ)	0,058	0,176	0,814	0,047
	N	236	236	236	236
log Cr	coef correl	-0,070	-0,172	-0,143	0,143
	significância (2 σ)	0,283	0,008	0,028	0,028
	N	236	236	236	236
log Mn	coef correl	0,083	0,041	-0,067	-0,083
	significância (2 σ)	0,203	0,528	0,307	0,203
	N	236	236	236	236
log Fe	coef correl	0,115	0,007	-0,032	-0,076
	significância (2 σ)	0,077	0,910	0,622	0,245
	N	236	236	236	236
log Zn	coef correl	0,071	-0,027	-0,081	-0,017
	significância (2 σ)	0,274	0,680	0,216	0,791
	N	236	236	236	236
log Rb	coef correl	0,205	0,015	-0,057	-0,168
	significância (2 σ)	0,002	0,823	0,382	0,010
	N	236	236	236	236
log Sr	coef correl	0,046	-0,086	-0,113	-0,029
	significância (2 σ)	0,481	0,186	0,083	0,653
	N	236	236	236	236
log Ba	coef correl	-0,123	-0,085	0,019	0,129
	significância (2 σ)	0,060	0,195	0,772	0,047
	N	236	236	236	236
log Pb	coef correl	0,032	-0,125	-0,113	0,044
	significância (2 σ)	0,628	0,055	0,083	0,498
	N	236	236	236	236
log V	coef correl	-0,109	-0,083	0,013	0,127
	significância (2 σ)	0,095	0,203	0,848	0,051
	N	236	236	236	236

Correlação é significativa para o nível 0,01 (2 σ).

Correlação é significativa para o 0,05 (2 σ).

A seguir apresenta-se uma possível explanação das correlações encontradas para as amostras de cerâmica apresentadas na tabela 21.

A variável *função* está correlacionada positivamente com o logaritmo da concentração de potássio e rubídio. Ou seja, existe uma tendência do potássio e do rubídio estarem em maior quantidade em amostras que iam ao fogo. Como indicado anteriormente, (sistema argila/água e plasticidade) estes íons têm uma tendência a se ligarem com o lado negativo da molécula de água presente na estrutura da água e quebra a sua estrutura hexagonal. Quando um utensílio é aquecido durante o cozimento pode perder água que ao ser resfriado pode reabsorvê-la. E quanto mais vezes ocorrer estas reações entre a carga dipolar da água e íons como potássio e bário, provavelmente haverá mais aumento da quantidade destes íons na cerâmica.

Porém, ao construir o gráfico de $\log K$ em função do $\log Rb$, verificam-se três regiões: uma região com mais amostra que não iam ao fogo do sítio São Lourenço Mártir; outra com mais amostra que iam ao fogo de Marsílio Bartz e a região central do gráfico em que existe uma mistura tanto de amostras que iam ao fogo como as que não iam ao fogo. (figura 37). Ou seja, na região central, a assinatura química do local pode estar interferindo nesta correlação, pois a quantidade de K e Rb não é igual para todos os sítios. Neste gráfico não foram identificadas todas as amostras para não dificultar a visualização das amostras identificadas.

Figura 37. Gráfico entre $\log_{10}\text{Rb}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e $\log_{10}\text{K}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a visualização da tendência de correlação destes elementos e a função dos fragmentos de ir e não ir ao fogo.

Para diminuir a interferência da procedência das amostras, verificaram-se as correlações entre função e composição química para as amostras cada sítio. (tabela 22). O número de amostras analisadas com a função de ir e não ir ao fogo para cada sítio é apresentada na tabela 6

Tabela 22. Correlação de Spearman entre as variáveis função e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.

sítio	função		
	elemento ^{a)}	coeficiente correlação	significância
Aldomiro Friedrich A	Al	0,468	0,037
Cabeceira do Raimundo	Fe	-0,710	0,014
Cabeceira do Raimundo	Cu	-0,645	0,032
Cabeceira do Raimundo	Ti	-0,645	0,032
Cabeceira do Raimundo	Ba	-0,645	0,032
Cabeceira do Raimundo	V	-0,645	0,032
Gentil Mnegasse	K	0,728	0,001
Gentil Mnegasse	Sr	0,504	0,046
Marsílio Bartz	Zn	0,400	0,043
Nilton Puntel	Th	0,832	0,000
Nilton Puntel	La	0,758	0,002
Nilton Puntel	Ce	0,722	0,004
Nilton Puntel	Pr	0,721	0,004
Nilton Puntel	Nd	0,721	0,004
Nilton Puntel	Y	0,647	0,012
Nilton Puntel	Sm	0,610	0,020
Pedra Grande	Ti	0,756	0,030
Pedra Grande	Ba	0,756	0,030
Pedra Grande	Pb	0,756	0,030
Pedra Grande	V	0,756	0,030
São Lourenço Mártir	Rb	0,533	0,034
Valderi Scapini	Cu	0,468	0,037
Não apresentaram correlações			
Arnaldo Hall			
Henrique Schumacher			
Nélio Cavalheiro			
Sonil Tuchtenhagen			
Wilmoth Röpke			
Não foram incluídas. Poucas amostras			
Ademar Kitel			
Odair Montana			

^{a)} correlação é significativa para $2\sigma < 0,01$ (negrito)

Comparando as duas tabelas (tabela 21 e tabela 22) observa-se que os elementos não são os mesmos. Potássio e rubídio são elementos que estão correlacionados com a função de ir ou não ao fogo quando todas as amostras estão envolvidas na análise. Potássio está correlacionado com função apenas nas amostras do sítio Gentil Menegasse. Rubídio está correlacionado com função apenas nas amostras do sítio São Lourenço Mártir. Mas os dois elementos não estão correlacionados com função nas amostras de sítios isoladamente.

Uma visualização de tendência das correlações entre função e composição química, para os fragmentos do sítio Nilton Puntel, Gentil Menegasse e Cabeceira do Raimundo são apresentadas nas figuras 38,39 e 40. Os elementos químicos que estão correlacionados com função de ir ao fogo ou não ir ao fogo são La, K, V e Cu, para os sítios anteriormente citados. Foi usado log Al e log Cu, porque a concentração destes elementos é praticamente constante nestes sítios o que permite a visualização dessa correlação.

Figura 38. Gráfico entre $\log_{10}\text{Al}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e $\log_{10}\text{La}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a visualização da tendência de correlação entre log La e a função dos fragmentos de ir e não ir ao fogo.

Figura 39. Gráfico entre $\log_{10} \text{Al}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e $\log_{10} \text{K}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10} \text{K}$ e a função dos fragmentos cerâmicos de ir e não ir ao fogo.

Figura 40. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Cu e V para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10} \text{K}$ e a função dos fragmentos cerâmicos de ir e não ir ao fogo.

A amostra 215 de Cabeceira do Raimundo (figura 40) possui tratamento de superfície corrugada e espessura média. Poderia ter sido usada como tigela de cozer, mas não ter ido ao fogo, pois não havia marcas de fogo ou ter quebrado logo após a confecção.

Para todas as amostras de cerâmica analisada, (tabela 21) a variável *tratamento de superfície* está correlacionada positivamente com o logaritmo da concentração dos elementos: titânio, cromo e bário. Ou seja, os fragmentos com tratamento de superfície pintada, apresentaram concentrações destes elementos maiores que os fragmentos corrugados. Estes elementos poderiam estar relacionados com a pintura, mas Appolloni et al. (2001) analisando a pintura da cerâmica Tupi-Guarani sem indicação de localidade, mostra que a pintura branca é caracterizada pela presença de bário, a pintura vermelha com a presença de ferro e a pintura preta, pela presença de manganês. Nas amostras analisadas não foi possível verificar se a presença de bário era devida à pintura branca. Ou seja, se esse elemento migrou da superfície para o centro do fragmento.

Esse trabalho, variável *tratamento de superfície* (tabela 21) está correlacionada negativamente com o logaritmo da concentração de potássio e rubídio. Ou seja, os fragmentos corrugados apresentam maiores concentrações de potássio e rubídio que os fragmentos pintados. Mas, como esta correlação está associada também a localidade, ao verificar as correlações para cada sítio, (tabela 23) constatou-se que nem todos os sítios apresentaram assinatura química relacionada com o tratamento de superfície e que os elementos também são diferentes. O número de amostras analisadas com os diferentes tratamentos de superfície para cada sítio é apresentada na tabela 4.

A superfície dos fragmentos foi removida, de modo a analisar somente a pasta, para comparar todas as amostras, mas as reações que ocorreram dentro da cerâmica mostram que a mobilidade destes elementos pode ser diferente devido ao seu uso. Etnograficamente, sabe-se que o tratamento

ajuda a reduzir a permeabilidade ou a qualidade da vasilha para um determinado uso.

Tabela 23. Correlação de Spearman entre as variáveis, tratamento de superfície e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.

tratamento de superfície			
sítio	elemento ^{a)}	coeficiente correlação	signifi- cância
Arnaldo Hall	Ce	0,474	0,040
Arnaldo Hall	Y	0,465	0,045
Gentil Mnegasse	Sr	-0,674	0,004
Gentil Mnegasse	Cu	0,601	0,014
Gentil Mnegasse	K	-0,586	0,017
Gentil Mnegasse	Ce	0,523	0,038
Gentil Mnegasse	Ca	-0,502	0,048
Nilton Puntel	Nd	-0,734	0,003
Nilton Puntel	Ce	-0,714	0,004
Nilton Puntel	Pr	-0,692	0,006
Nilton Puntel	Th	-0,671	0,009
Nilton Puntel	Y	-0,650	0,012
Nilton Puntel	La	-0,608	0,021
Nilton Puntel	Sm	-0,608	0,021
Valderi Scapini	Si	0,535	0,015
Valderi Scapini	Sr	0,473	0,035
Valderi Scapini	Cu	-0,465	0,039
Wilmoth Röpke	K	-0,148	0,040
Wilmoth Röpke	Cr	0,167	0,048

Não apresentaram correlações

Aldomiro Friedrich A
Cabeceira do Raimundo
Henrique Schumacher
Pedra Grande
São Lourenço Mártir
Sonil Tuchtenhagen

Não foram incluídas. Poucas amostras

Ademar Kitel
Odair Montana

^{a)} **correlação é significativa para $2\sigma < 0,01$ (negrito)**

Os resultados obtidos para a correlação tratamento de superfície e elemento químico são semelhantes aos encontrados por Fajardo (2001). Este pesquisador sugere que o aumento da concentração de cálcio, fósforo e potássio nas cerâmicas corrugadas em relação a amostras unculadas, podem ser devido aos constantes aquecimentos e resfriamentos da cerâmica corrugada, ao ir ao fogo. Desta forma, Fajardo demonstra a relação da cerâmica corrugada com a função de ir ao fogo.

Schwedt et al. (2004) mostraram que a concentração dos metais alcalinos estudados, K, Rb, Cs, Na e Ca, apresentaram menor concentração na superfície da amostra. Verificam que o cálcio é lixiviado na superfície da cerâmica. Neste caso, os autores não discutem os tratamentos de superfície ou a função do fragmento analisado. Um parâmetro estudado por estes autores é a temperatura de queima do pote. Averiguaram por meio de difratogramas que as concentrações de cério e rubídio são menores na superfície. Confirmaram a lixiviação e desvios apresentados pelo potássio e rubídio, relatada por outros pesquisadores.

A visualização dessa tendência de correlação entre a composição química e o tratamento de superfície das cerâmicas analisadas, (tabela 23) é apresentada nos gráficos do logaritmo da concentração dos elementos químicos correlacionados com a variável tratamento de superfície para alguns sítios. (figura 41, figura 42 e figura 43).

No gráfico da figura 41, verifica-se que $\log_{10}\text{Nd}$ e $\log_{10}\text{Ce}$ estão correlacionados e existe indícios de correlação destes elementos com o tratamento de superfície da amostra. Essas correlações podem ser devidas também ao uso uma vez que as amostras corrugadas, que poderiam ir ao fogo, formam grupos separados das amostras lisas e pintadas, que poderiam não ir ao fogo. Como indicado anteriormente, a cerâmica lisa poderia ser pintada, mas as corrugadas e ungladas não.

Figura 41. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Nd e Ce para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Nd}$ e $\log_{10}\text{Ce}$ e o tratamento de superfície dos fragmentos cerâmicos. Amostras do sítio Nilton Puntel.

Figura 42. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Al e Ca para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10} \text{Ca}$ e o tratamento de superfície dos fragmentos cerâmicos.

Figura 43. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Al e K para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10} \text{K}$ e o tratamento de superfície dos fragmentos cerâmicos.

Esses gráficos mostram agrupamentos significativos da variável tratamento de superfície e os elementos químicos apresentados.

Embora o significado das correlações entre a forma e a composição química do fragmento não seja de fácil compreensão, essa foi verificada matematicamente. Como apontado anteriormente, a forma está relacionada com o uso da vasilha para cozinhar ou armazenar líquido.

A partir da análise de todas as amostras, (tabela 21) a variável *forma* está correlacionada negativamente com o logaritmo da concentração dos elementos: cálcio e cromo. Ou seja, estes elementos podem estar em maior quantidade em amostras em utensílios como as panelas e em menor quantidade em copos. Os íons como o Ca^{2+} e as espécies iônicas do cromo, Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} , podem ser atraídos pelo lado negativo da água e se alojarem no centro da estrutura hexagonal da água. Esta estrutura é estável, mas quando vão ao fogo, perdem a água, mas possivelmente não alcançam a temperatura de evaporação destes íons.

Como a assinatura química de localidade em que os fragmentos foram encontrados pode influenciar na assinatura química da forma, apresenta-se na tabela 24 as correlações entre a forma e os elementos químicos dos fragmentos analisados para cada sítio. O número de amostras analisadas com as diferentes formas, para cada sítio é apresentada na tabela 7

Tabela 24. Correlação de Spearman entre as variáveis forma e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.

sítio	forma		
	elemento ^{a)}	coeficiente correlação	signifi- cância
Aldomiro Friedrich A	Cr	-0,534	0,015
Gentil Mnegasse	S	0,714	0,002
Gentil Mnegasse	Ba	0,645	0,007
Gentil Mnegasse	Ti	0,614	0,011
Gentil Mnegasse	V	0,549	0,028
Gentil Mnegasse	Sr	0,545	0,029
Gentil Mnegasse	Th	-0,500	0,048
Henrique Schumacher	Ti	-0,476	0,034
Henrique Schumacher	Ba	-0,476	0,034
Henrique Schumacher	Pb	-0,452	0,046
Nelio Cavalheiro	Si	0,500	0,029
Nilton Puntel	K	-0,660	0,010
Nilton Puntel	Th	0,621	0,018
Nilton Puntel	La	0,580	0,030
Nilton Puntel	Sr	-0,548	0,043
Valderi Scapini	Sr	-0,591	0,006
Valderi Scapini	Si	-0,533	0,016
Valderi Scapini	Cu	0,516	0,020
Wilmoth Röpke	Zn	-0,026	0,014
Não apresentaram correlações			
Arnaldo Hall			
Cabeceira do Raimundo			
Marsílio Bartz			
Pedra Grande			
São Lourenço Mártir			
Sonil Tuchtenhagen			
Não foram incluídas. Poucas amostras			
Ademar Kitel			
Odair Montana			

^{a)} correlação é significativa para $2\sigma < 0,01$ (negrito)

A visualização destas tendências de correlação entre a forma e os elementos químicos são apresentados nas figuras 44, 45 e 46, que são gráficos de logaritmo da concentração dos elementos determinados pelo teste de Spearmann.

No gráfico da figura 44 verifica-se que embora exista correlação entre $\log Th$ e forma (tabela 24) a visualização gráfica traz indícios de uma correlação entre esses elementos químicos e a função.

Figura 44. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de K e Th para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}Th$ e forma dos fragmentos cerâmicos.

A variável forma foi definida no item III.5.1. página 45 como sendo:

21 = copo = (liso, pintado, fina, não ir ao fogo);

22 = prato = (corrugado, corrugado-ungulado, unguado, fina, ir ao fogo).

23 = tigela de beber = (liso, pintado, média, não ir ao fogo)

24 = tigela de cozer = (corrugado, corrugado-ungulado, ungulado, média, ir ao fogo)

25 = talha = (liso, pintado, grossa, não ir ao fogo);

26 = panela = (corrugado, corrugado-ungulado, ungulado, grossa, ir ao fogo);

Dessa forma, embora não seja linear, o gráfico da figura 45 mostra indícios de uma correlação positiva do log Ba e a forma da cerâmica, pois a panela, da forma definida, apresenta maior quantidade de Ba que a tigela de cozer.

Figura 45. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Al e Ba para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}\text{Ba}$ e forma dos fragmentos cerâmicos.

A visualização da correlação encontrada para as amostras de Valderi Scapini entre forma e $\log Si$ e $\log Sr$ mostra que esta correlação não é linear, mas existem indícios de que estes elementos estão correlacionados negativamente com a forma.

Figura 46. Gráfico entre o logaritmo na base 10 das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de Si e Sr para a visualização da tendência de correlação entre $\log_{10}Si$ e $\log_{10}Sr$ e forma dos fragmentos cerâmicos.

A espessura está relacionada com o tamanho e intenção de uso, como indicada anteriormente e definida no item III.5.1. página 44 Considerou-se como fragmento fino, amostras com espessura menor que 8 mm, fragmento médio, amostras com espessura entre 8 e 15 mm e fragmento grosso, amostras com espessura maior 15 mm.

Para todas as amostras analisadas, as correlações entre elementos químicos e a variável *espessura* estão apresentadas na tabela 21 que está correlacionada negativamente com o logaritmo da concentração dos elementos: ítrio, lantânio, praseodímio, neodímio, gadolínio, tório, cromo e cálcio. Ou seja, existe uma indicação de os fragmentos mais finos apresentam maior concentração destes elementos que os grossos. Esta correlação pode ser explicada se considerarmos que a quantidade destes íons dentro cerâmica é maior no centro do que nas extremidades. Os íons de terras raras quando aquecidos, têm tendência a migrar do centro para a superfície pela fase vítrea. Ao amostrar os dois fragmentos, na amostra mais grossa, o segmento da extremidade, com maior concentração de terras raras, é menor que na amostra mais fina. (figura 47) que poderia acarretar em uma menor quantidade de terras raras na amostra grossa.

Figura 47. Desenho esquemático das frações usadas para análise.

O número de amostras analisadas com as diferentes espessuras, para cada sítio é apresentada na tabela 5.

Tabela 25. Correlação de Spearman entre as variáveis espessura e o logaritmo da concentração dos elementos químicos determinados.

espessura			
sítio	elemento ^{a)}	coeficiente correlação	signifi- cância
Aldomiro Friedrich A	Cr	-0,465	0,039
Gentil Mnegasse	Ba	0,746	0,001
Gentil Mnegasse	Ti	0,717	0,002
Gentil Mnegasse	V	0,687	0,003
Gentil Mnegasse	S	0,602	0,014
Henrique Schumacher	Y	-0,500	0,025
Henrique Schumacher	Sm	-0,500	0,025
Henrique Schumacher	Gd	-0,500	0,025
Henrique Schumacher	Cu	-0,500	0,025
Henrique Schumacher	Pb	-0,500	0,025
Henrique Schumacher	La	-0,482	0,031
Henrique Schumacher	Pr	-0,482	0,031
Henrique Schumacher	Nd	-0,482	0,031
Henrique Schumacher	Ce	-0,464	0,040
Henrique Schumacher	Mn	-0,446	0,049
Nelio Cavalheiro	Fe	-0,472	0,041
Nilton Puntel	K	-0,536	0,048
Sonil Tuchtenhagen	S	0,725	0,003
Sonil Tuchtenhagen	Si	0,610	0,020
Sonil Tuchtenhagen	Gd	-0,573	0,032
Sonil Tuchtenhagen	Th	-0,573	0,032
Sonil Tuchtenhagen	Y	-0,536	0,048
Sonil Tuchtenhagen	Sm	-0,536	0,048
Valderi Scapini	Sr	-0,549	0,012
Valderi Scapini	Ce	0,451	0,046
Wilmoth Röpke	Cr	-0,384	0,023
Não apresentaram correlações			
Arnaldo Hall			
Cabeceira do Raimundo			
Marsílio Bartz			
Pedra Grande			
São Lourenço Mártir			
Não foram incluídas. Poucas amostras			
Ademar Kitel			
Odair Montana			

^{a)} correlação é significativa para $2\sigma < 0,01$ (negrito)

A visualização da provável correlação entre espessura e o $\log Y$ e $\log Gd$, para as amostras do sítio Henrique Schumacher, é apresentada nas figura 48. Verifica-se que as amostras com espessura menor apresentam maiores concentrações de Y e Gd que as grossas.

Uma outra forma de verificar as correlações entre as características da cerâmica é a análise de componente principal. Este método permite a observação de relações de difícil visualização entre as variáveis originais através do gráfico de escores.

A partir dos dados da análise de componente principal determinados pela composição química dos fragmentos analisados, foram construídos gráficos de modo a correlacionar os parâmetros não quantitativos da cerâmica. São gráficos de escores para componente principal 1, 2 e 3.

No gráfico de escores para CP 2 e CP 3 aplicadas a todas as amostras de cerâmica analisada (figura 51), não é possível verificar correlações entre tratamento de superfície e forma.

Figura 51. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada às amostras de todos os sítios analisados do Rio Grande do Sul. Correlação entre tratamento de superfície e forma

Para verificar se existem correlações entre as características morfológicas da cerâmica, construíram-se gráficos para cada sítio. Neste caso verifica-se que as panelas poderiam estar relacionadas com tratamento de superfície corrugado, ao passo que a talha e tigela de beber, poderiam

estar relacionadas com tratamento de superfície pintada branca e simples ou lisa.

O gráfico de escore para CP2 e CP3, aplicada às amostras do sítio Valderi Scapini, o gráfico não apresenta correlações entre tratamento de superfície e forma. (figura 52). Todas as elipses de confiabilidade são abrangentes.

Figura 52. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Valderi Scapini. Correlação entre tratamento de superfície e forma

O gráfico de escore para CP2 e CP3, aplicada às amostras do sítio Nélio Cavalheiro, apresenta uma sobreposição de amostras. (figura 53).

Figura 53. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Nélío Cavalheiro. Correlação entre tratamento de superfície e forma

A correlação entre forma e função é mostrada no gráfico da figura 54, no gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio São Lourenço Mártir. Verifica-se que devido ao pequeno número de amostras analisadas que vão ao fogo, a elipse de confiança se torna muito grande e engloba as amostras que não foram ao fogo. As amostras 233 e 237 são amostras que foram ao fogo.

A verificação da correlação entre as variáveis, função e tratamento de superfície necessitaria de um número maior de amostras que iam ao fogo para ser confirmada. O mesmo é observado para as amostras de Cabeceira do Raimundo (figura 55). É necessário analisar um número maior de amostras que não iam ao fogo, tais como copos e talhas. As tigelas de beber são utensílios que não iam ao fogo, enquanto que os pratos, tigelas de cozer e panelas iam ao fogo.

Figura 54. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio São Lourenço Mártir. Correlação entre forma e função. #237 e #233 são amostras que foram ao fogo.

Figura 55. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Cabeceira do Raimundo. Correlação entre forma e função

As figuras 56 e 57 apresentam gráficos de escores para CP2 e CP3 aplicadas a amostras dos sítios Arnaldo Hall e Nélio Cavalheiro, mas estas não apresentam indícios de correlação entre forma e função.

Figura 56. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Arnaldo Hall. Correlação entre forma e função.

Figura 57. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Nélio Cavalheiro. Correlação entre forma e função.

Os gráficos das figura 58 e figura 59 aplicadas a amostras dos sítios Henrique Schumacher e Aldomiro Friedrich A são indicativos de correlação entre espessura e função, mas da mesma forma que o anterior a comprovação necessitará de mais análises de fragmentos de espessura diferentes e amostras que foram ao fogo e não foram ao fogo.

Figura 58. Gráfico de escores para CP1, CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Henrique Schumacher. Correlação entre espessura e função

Figura 59. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Aldomiro Friedrich A. Correlação entre espessura e função

As figuras figura 60 e figura 61 apresentam gráficos de escores CP2 e CP3 para os sítios Marsílio Bartz e Wilmoth Röpke. Observa-se que não existe correlação entre espessura - tratamento de superfície e espessura – forma quando são usados elementos químicos existentes na pasta da cerâmica para a verificação destas correlações.

Figura 60. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Marsílio Bartz. Não há correlação entre espessura e tratamento de superfície.

Figura 61. Gráfico de escores para CP2 e CP3, aplicada a amostras do sítio Wilmoth Röpke. Não há correlação entre espessura e tratamento de superfície.

Os resultados dos testes não paramétricos de Spearmann assim como os gráficos dos logarítimos da concentração aplicados a características morfológicas da cerâmica estudada, revelam indícios de correlação entre elementos alcalinos como cálcio, potássio, rubídio e bário, assim como as terras raras, que poderiam migrar do interior da pasta da cerâmica para a superfície quando esta é seca ou aquecida (Rice, secagem/encolhimento, 1987) e as características morfológicas da cerâmica.

Os gráficos dos logarítimos da concentração de alguns elementos químicos indicam possíveis agrupamentos relativos a variáveis característicos da cerâmica, uma indicação da existência dessas correlações.

A análise de componente principal aplicados às características morfológicas da cerâmica, ou seja, por meio dos gráficos de escore CP2 e CP3, mostra indícios de correlação apenas para as amostras que iam ao fogo e não iam ao fogo. Para as outras características, não foi observado indício de correlação.

Entretanto, para maior consistência dos resultados de correlação entre elementos químicos e características morfológicas da cerâmica é necessário analisar um número maior de amostras com as características que se quer avaliar, além da análise dos elementos químicos da pasta e da superfície dos potes em número adequado.

V.3.3. Relação entre as amostras e os sítios pela análise de componente principal – Assinatura química de procedência

A análise de componente principal analisa as relações existentes entre as variáveis. Portanto, é possível verificar relações entre um grupo de amostras que são caracterizadas por muitas variáveis, como o caso da composição química de uma amostra. Estas variáveis podem ser numéricas ou não e com isto determinar relações entre localidades ou outra característica classificatória.

A análise de componente principal foi realizada a fim de verificar as relações entre as localidades em que as amostras foram encontradas e a composição química dos fragmentos cerâmicos (procedência).

A relação entre as amostras dos sítios obtidos pela a análise de componente principal para todas as amostras, incluindo solos, é apresentada no gráfico de escores da figura 62. Apresentou-se o gráfico dos componente principal 2 e 3 por serem estes os componentes mais adequados para a visualização dos grupos formados. As elipses possuem fator de confiabilidade de 95% e são apresentadas apenas as curvas não coincidentes.

Observa-se que as amostras analisadas formam grupos que podem ser relacionados com os rios, que marcam a localização dos sítios nos quais as amostras foram encontradas, Jacuí, Vacacaí-Mirim, Ibicuí Mirim e Ijuí, além dos solos da região. (figura 62 e figura 63). Os gráficos mostram que a composição química do solo é diferente da composição química da cerâmica. A matéria prima, considerando a parte mais interna da cerâmica e o uso do pote imprimem uma assinatura química na cerâmica diferente do solo. Lembrando que a parte externa das amostras foi retirada antes da análise.

As assinaturas químicas de procedência podem ser visualizadas quando comparadas com as regiões onde as amostras foram encontradas. (figura 63).

Figura 62. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Todas as amostras analisadas, incluindo solos. Elipses de confiabilidade (95%).

CR = Cabeceira do Raimundo; HS = Henrique Schumacher; PG = Pedra Grande; SLM = São Lourenço Mártir; WR = Wilmoth Röpke

	Ademar Kitel		Aldomiro Friedrich A
	Arnaldo Hall		Marsílio Bartz
	Gentil Menegasse		Nélio Cavalheiro
	Henrique Schumacher		Sonil Tuchtenhagen
	Nilton Puntel		Cabeceira do Raimundo
	Odair Montana		Pedra Grande
	Valderi Scapini		São Lourenço Mártir
	Wilmoth Röpke-T		solo
	Wilmoth Röpke-L

A tabela 2, pagina 63, mostra que a distância entre os sítios dessas regiões é maior que 60 Km. Herrera et al. (1999) também obteve esse tipo de separação, confirmando que quando as condições geológicas não são semelhantes, as amostras de sítios que estão separadas com mais de 30 Km apresentam assinatura química diferente.

A interação das amostras do Rio Jacuí pode ser explicada se considerarmos que uma aldeia não poderia ocupar novas terras sem preparação prévia, transportando plantas, assim como se apoderando de novas espécies vegetais. As aldeias mudavam, para locais vizinhos algumas vezes a menos de um quilômetro do local anterior (Rodrigues et al., 2002)

As amostras pertencentes aos sítios do Cabeceira do Raimundo (CR) e Pedra Grande (PG) estão sobrepostas, mas apresentam duas elipses não coincidentes. Isto significa que embora de origem distinta, estas amostras poderiam ter sido fabricada com matéria prima semelhante. As amostras analisadas podem ter a mesma origem seja devido à mesma fonte de matéria-prima como de interações entre os dois sítios. (Figura 64). A análise de um número maior de dados destes dois sítios, assim como de prováveis fontes de matéria-prima poderia elucidar esta questão.

Figura 64. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras dos sítios: Cabeceira do Raimundo (CR) e Pedra Grande (PG) – Rios Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim.

Para as amostras dos sítios Nilton Puntel e Valderi Scapini, Alto Jacuí, o gráfico de escores para CP2 e CP3 (Figura 65) mostra que existe uma pequena sobreposição entre as amostras. O mesmo fato pode ser verificado no gráfico do logaritmo das concentrações de gadolínio e titânio (Figura 66).

Provavelmente, devido à geologia da região ou ao próprio regime das águas do Rio Jacuí, foi possível verificar uma discreta separação entre amostras de sítios que estão distantes aproximadamente 10Km. Ou ainda, parte das amostras de Nilton Puntel e Valderi Scapini tem a mesma origem, mas nem todas as amostras vêm do mesmo lugar.

Figura 65. Gráfico escores para CP2 e CP3 para amostras dos sítios do Alto Jacuí, Nilton Puntel (NP) e Valderi:Scapini (VS).

Figura 66. Gráfico do logaritmo das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de gadolínio e titânio. Amostras dos sítios do Alto Jacuí, Nilton Puntel (NP) e Valderi:Scapini (VS).

Para averiguar a hipótese de que as duas áreas de escavação do sítio Wilmoth Röpke, lixeira e trincheira fossem temporalmente diferentes, é apresentado o gráfico de CP2 e CP3 (figura 67) e os gráficos do logaritmo da concentração de cálcio e titânio (figura 64)

Figura 67. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras do sítio Wilmoth Röpke: lixeira e trincheira

As amostras da lixeira e da trincheira estão dentro da região comum das duas elipses de confiabilidade. Entretanto, verifica-se uma distribuição consistente entre as amostras da lixeira e da trincheira. (figura 67 e figura 68). Parte das amostras encontradas na lixeira tem composição química semelhante das amostras da trincheira e podem ter a mesma origem.

Este resultado está de acordo com a hipótese de Soares (2005) de que as duas áreas poderiam ter sido ocupadas na mesma época, sendo que uma delas ter sido usada como habitação enquanto que outra poderia ter sido uma área de descarte. Entretanto, Klamt (2005), considera que as duas áreas seriam dois sítios diferentes, sem caracterizá-los como habitação ou lixeira.

A análise de componente principal e a descrição das amostras pela assinatura química de procedência indicada pelo gráfico de $\log_{10}\text{Ca}$ e $\log_{10}\text{Ti}$, mostraram que estas ferramentas podem introduzir dados para a verificação da hipótese de que algumas amostras da lixeira podem ter a mesma origem das amostras da habitação, além de levantar outra hipótese: o uso desta área de descarte por outros grupos quando a composição química for diferente.

Figura 68. Gráfico do logaritmo das concentrações de cálcio e titânio. Amostras do sítio Wilmoth Röpke, lixeira e trincheira

Outro estudo é a relação entre as amostras de Wilmoth Röpke (lixeira + trincheira) e Valderi Scapini. As elipses de confiabilidade de 95%, pertencem às amostras de Valderi Scapini e Wilmoth Röpke (lixeira + trincheira).

A partir do gráfico de $\log_{10}\text{Al}$ e $\log_{10}\text{La}$, (figura 69) observa-se que as amostras dos dois sítios são semelhantes, mas com uma diferença, as amostras da lixeira apresentam níveis de alumínio menores que as amostras da trincheira e de Valderi Scapini.

Para explicar este fato, podemos supor que o grupo que ocupou a habitação de Wilmoth Röpke (trincheira), ocupou também Valderi Scapini e ambas usaram a mesma área (lixeira). Pois, as amostras da lixeira possuem menores níveis de alumínio e uma separação de 500m das fontes de matéria prima, não deveria mostrar uma diferença deste nível na concentração de alumínio.

Este fato também pode ser explicado com dados etnoarqueológicos que indica transferências para espaços vizinhos, a distâncias menores que um quilômetro. (Rodrigues et al., 2002).

Um resultado mais consistente depende da análise de um número maior de amostras dos dois sítios adequado ao número de elementos químicos determinados.

Figura 69. Gráfico do logaritmo das concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de alumínio e lantânio. Amostras do sítio Wilmoth Röpke, lixeira e trincheira e Valderi Scapini

A cerâmica do sítio Odair Montana foi classificada como sendo Taquara, entretanto, o número de amostras analisadas é pequeno, cinco, mas para subsidiar um possível trabalho futuro, é apresentado o gráfico de componente principal (Figura 70) e o gráfico do logaritmo da concentração de cálcio e titânio (Figura 71). Nestes gráficos verifica-se que as elipses não são coincidentes e algumas amostras de Odair Montana fazem parte da elipse relacionada às amostras de Gentil Menegasse.

Este fato merece um estudo mais detalhado, pois poderia indicar uma ocupação ou re-ocupação pelos Guarani das terras utilizadas anteriormente pelos Taquara. Ou ainda se forem contemporâneos, indicar uma relação de troca de cerâmica. Klamt (2005) verificou que os Taquara e os Guarani poderiam ter tido algum tipo de interações.

Figura 70. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras dos sítios Odair Montana (cerâmica Taquara) e Gentil Menegasse (cerâmica Guarani)

Figura 71. Gráfico de escores para CP2 e CP3. Amostras dos sítios Odair Montana (cerâmica Taquara) e Gentil Menegasse (cerâmica Guarani)

O gráfico da figura 72 é uma representação das assinaturas químicas das cerâmicas Tupiguarani e do solo da região central do Rio Grande do Sul.

Figura 72. Gráfico de escores para CP2 e CP3. as amostras de solo e os sítios São Lourenço Mártir, Cabeceira do Raimundo e Wilmoth Röpke. Elipses de confiabilidade (95%).

A partir dos resultados da análise de componente principal (figura 72) é possível observar a existência de quatro grupos consistentes, relacionados com as amostras do entorno dos rios Ijuí, Jacuí e Vacacaí Mirim.

Esses resultados podem ser usados para examinar a procedência das amostras de cerâmica e com a ajuda de dados arqueológicos, etnográficos e históricos é possível sugerir ou mesmo confirmar modelos de assentamento ou organização social como a de Rogge (2004) ou de Soares (1997), que propõem uma ocupação Guarani no Rio Grande do Sul como partindo de uma direção genérica do oeste para o leste e do norte para o sul, seguindo o entorno dos rios. (figura 73).

Figura 73. Procedência das amostras de cerâmica da região Central do Rio Grande do Sul, determinada pela análise de componente principal. Proposta de ocupação Guarani e Rogge (2004) e Soares (19970). Elipses indicativas.

V.3.4. Análise de discriminante para amostras de cerâmica do Rio Grande do Sul

A identificação de grupos, de composição química semelhante, pode ser usada para o estudo das interações entre estes grupos. Essa identificação pode ser efetuada por meio da análise de discriminantes que relaciona amostras de grupos conhecidos, pré-classificados como no caso de amostras de cerâmica encontradas em um determinado local.

Estas interações poderiam ser devidas ao sistema de compadrio e *cuñadazgo*. As mulheres Guarani são as fabricantes dos potes cerâmicos. Elas poderiam levar a tecnologia da produção e conhecimento da fonte da matéria-prima para confecção de potes quando do casamento. (Soares, 1997).

Etnograficamente sabe-se que os Guarani Mbyá, que atualmente ocupam a região Sul e Sudeste do Brasil, vivem em famílias nucleares ou família extensas que costumam se visitar ou conviver juntos por algum tempo. O objetivo destas visitas é a “troca de notícias, curas, rezas, remédios, auxílio nas atividades de roça e coleta, cultivos agrícolas e espécies da flora nativa com as mais diferentes utilidades e apoio nos processos de (re) ocupação familiar em uma determinada região.” (FELIPIM, 2003). Ou seja, estes deslocamentos de fragmentos cerâmicos poderia ser um indício de que os Guarani de antes do contato com os europeus poderiam ter estes mesmos hábitos.

Inicialmente, a análise de discriminantes foi aplicada à composição química das amostras pré-classificadas em dois grupos. Isso porque para alguns sítios (tabela 3), o número de amostras disponível era menor que o número variáveis usado para esta análise. Para este estudo, as amostras foram classificadas usando-se como grupos os rios e posteriormente, os sítios com número de amostra maior ou igual a 16.

As 238 amostras dos 16 sítios do entorno de 4 rios do Rio Grande do Sul formam o sistema de dados usado na análise de discriminante. Foram retiradas duas amostras, consideradas *outliers* e as amostras de solo por não estarem correlacionadas.

Foi usado o método de Mahalanobis para construção das funções discriminante para os 4 grupos pré-definidos, a partir das 14 variáveis medidas. Os grupos são: Alto Jacuí, Médio Jacuí, Ibicuí-Vacacaí Mirim, Ijuí. A escolha destes grupos foi devida a relação do número de amostras de cada grupo e o número de variáveis usadas na análise de discriminantes. As variáveis usadas foram: log Al, log Ba, log Ca, log Cr, log Fe, log Gd, log Si, log Sm, log Sr, log Th, log Ti, log V, log Y e log Zn

O resultado desta análise foi à concordância de 176 amostras dentro dos grupos pré-definidos e 60 amostras deslocadas pela função discriminante para um dos grupos pré-definidos.

As amostras do sítio São Lourenço Mártir se mostraram homogêneas. Ou seja, todas as amostras analisadas foram classificadas como sendo deste grupo e nenhuma amostra foi deslocada pelas funções discriminantes.

O resumo dos resultados da análise de discriminante é apresentada na tabela 26. Observa-se que nem todas as amostras são representativas do grupo. A concordância varia de 66,1% a 100%. Ou seja, algumas amostras do Alto Jacuí têm características químicas de amostras de outras localidades ou todas as amostras são representativas como em São Lourenço Mártir.

Tabela 26 Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados com os rios.

nome do grupo	número de amostras iniciais analisadas	número de amostras mais representativas	concordância (%)	% amostras deslocadas	amostras deslocadas para o grupos			
					Alto Jacuí	Médio Jacuí	Ibicuí-Vacacaí Mirim	Ijuí
Alto Jacuí	124	82	66,1	33,9	0	37	5	0
Médio Jacuí	79	64	81,0	19,0	15	0	0	0
Ibicuí-Vacacaí Mirim	19	16	84,2	15,8	3	0	0	0
Ijuí	16	16	100,0	0,0	0	0	0	0

Baseado no resultado da análise de discriminante, (tabela 26) a figura 74 representa esquematicamente os deslocamentos das amostras entre as regiões dos entorno dos rios. Este esquema de deslocamento é válido para este conjunto de amostras analisadas, uma vez que este método de análise não prevê a existência de outros grupos. As funções discriminantes são criadas valendo-se de grupos pré-definidos.

Os deslocamentos de amostras pelas funções discriminantes sugerem interações, indicadas por setas de duplo sentido, poderiam ter ocorrido entre as amostras que foram encontradas no entorno dos rios Ibicuí Mirim – Vacacaí Mirim e o Alto Jacuí e entre Médio Jacuí e Alto Jacuí.

As distâncias apresentadas na figura 75 são valores indicativos pois representam as distâncias entre os sítios em linha reta.

A não interação das amostras do entorno do Rio Ijuí e dos outros rios, pode ser explicada porque estas amostras podem não ser contemporânea. (tabela 2)

O Rio Jacuí corre do norte para o sul e interações entre as amostras destes sítios poderiam ter ocorrido através do rio.

O Rio Ibicuí Mirim corre na direção leste - oeste e é um afluente do rio Uruguai. O Rio Vacacaí Mirim é um afluente do Rio Jacuí e corre para o leste, desaguando na lagoa dos Patos. Entretanto, nesta região existem muitos arroios e riachos que poderiam ter sido usados como vias de locomoção entre os sítios do entorno dos rios Ibicuí Mirim e Vacacaí Mirim e os sítios do entorno do Alto Jacuí.

A não indicação de interações entre amostras do Médio Jacuí e Ibicuí Mirim – Vacacaí Mirim, não pôde ser explicada, pois não foram feitas pesquisas históricas exaustivas por não ser este o escopo deste trabalho. A análise de um número maior de amostras poderia indicar outras interações, ou confirmar a interação obtida neste trabalho. A datação do material desses sítios poderia ser eficiente para verificar a ordem de ocupação dessas regiões.

Figura 74. Desenho esquemático dos deslocamentos das amostras entre os sítios, definida pela análise de discriminante.

É possível supor que houve interações entre os grupos do Alto Jacuí e Ibicuí Mirim – Vacacaí Mirim e entre o Médio Jacuí e Alto Jacuí. Rogge (2004) mostra uma possível expansão da tradição Tupiguarani pelos Rios Uruguai, Ijuí e Jacuí, em uma direção geral do oeste para leste. Soares (1997) por meios de dados históricos também considerou a possibilidade de interações entre grupos que habitaram essa região. E Klamt (2005) também verificou a existência destas interações a partir de dados de seriação da cerâmica.

A partir do esquema da figura 74 e da tabela 26, pode-se supor que: as amostras de São Lourenço Mártir são homogêneas. Ou seja, dentre as amostras analisadas, o grupo como um todo, tem composição química semelhante. Esta homogeneidade das amostras pode ser devida a tecnologia utilizada: uso de torno e forno. Visualmente verificou-se que o tempero utilizado tinha grãos menores e a pasta era mais homogênea, com menos vazios.

Os dados de datação não são conhecidos em todos os sítios. A periodização apresentada por Ribeiro, (1996) considera que os sítios do Rio Jacuí pertencem à fase Guaratã (século V até 1630 AD), ou seja, os sítios analisados poderiam ser contemporâneos. Mas não eram contemporâneos ao sítio São Lourenço Mártir.

Considerando a definição feita no início do item IVI.6.1, quanto à forma da cerâmica, uma análise dos fragmentos mais dispersos pela análise discriminante (AD) classificadas em relação aos rios, revela que proporcionalmente, os pratos foram os mais dispersos e as tigelas de cozer as menos dispersas. (tabela 27).

Tabela 27. Fragmentos segundo a forma mais dispersa pela função discriminante. Classificação segundo os rios

forma do fragmento	total analisada	total dispersa pela AD	dispersa/analisada (%)
prato	17	6	35,3
panela	20	6	30,0
copo	14	4	28,6
talha	32	9	28,1
tigela beber	73	18	24,7
tigela cozer	82	17	20,7

Cada amostra está caracterizada por sua forma, função, espessura, tratamento de superfície e local onde foi encontrada (sítio) e cada sítio está relacionado a um rio.

Como o número de amostras de cada característica da cerâmica é pequeno, as amostras deslocadas pela função discriminantes construída pela classificação por rios foram separadas e atribuídas à cada sítio, mantendo a classificação obtida por rio, para observar a proporção entre cada forma de fragmento e a região onde foram encontrados (tabela 28 e tabela 29).

Observa-se na tabela 28, que as amostras dos sítios do Alto Jacuí foram mais deslocadas que as amostras do Médio Jacuí. Por exemplo, 35,3% dos fragmentos definidos como talha, que foram identificadas como sendo do Alto Jacuí foram deslocadas para outras localidades por terem composição química diferente.

Tabela 28. Fragmentos segundo a forma mais dispersa pela função discriminante em relação ao número de amostras analisadas por localidade.

número de amostras analisada	copo	prato	tigela de beber	tigela de cozer	talha	panela
Alto Jacuí	11	8	34	41	17	13
Médio Jacuí	3	6	21	30	13	6
Ibicuí-Vacacaí Mirim	0	3	6	9	0	1
Ijuí	0	0	12	2	2	0

número de amostras dispersada pela AD	copo	prato	tigela de beber	tigela de cozer	talha	panela
Alto Jacuí	3	3	13	12	6	5
Médio Jacuí	1	2	5	3	3	1
Ibicuí-Vacacaí Mirim	0	1	0	2	0	0
Ijuí	0	0	0	0	0	0

amostras dispersas pela AD por localidade (%)	copo	prato	tigela de beber	tigela de cozer	talha	panela
Alto Jacuí	27,3	37,5	38,2	29,3	35,3	38,5
Médio Jacuí	33,3	33,3	23,8	10,0	23,1	16,7
Ibicuí-Vacacaí Mirim		33,3	0,0	22,2		0,0
Ijuí			0,0	0,0	0,0	

Na tabela 29 verifica-se que, apesar do pequeno número de amostras de cada tipo de fragmento de forma, verificou-se que 100% das talhas e das panelas do sítio Valderi Scapini tinham composição química diferente do conjunto de amostras identificadas como sendo característico do local. Ou seja, os fragmentos de talhas e panelas analisados podem não ter sido produzido no local e terem sido usadas como urna, uma vez que este sítio foi caracterizado como sendo uma área de enterramento e este tipo de cerâmica era usada para enterramentos.

Tabela 29. Tabela de proporção dos fragmentos cerâmicos definidos como talha e panela de cada sítio, deslocados pela análise de discriminante. Conservou-se a classificação obtida para Alto e Médio Jacuí

sítio	talha			sítio	panela		
	analisada	deslocada	% deslocada pela AD		analisada	deslocada	% deslocada pela AD
Gentil Menegasse	2	0	0		3	1	33
Henrique Schumacher	5	4	80		2	1	50
Valderi Scapini	2	2	100		2	2	100
Wlmoth Röpke	3	0	0		1	1	100
Aldomiro Friedrich A	3	1	33		1	0	0
Marsílio Bartz	4	1	25		3	1	33
Sonil Tuchtenhagen	2	1	50				

Como a pintura é uma característica cultural foram construídas tabelas do número de amostras com esta característica, deslocadas pela análise discriminante, em função do número de amostras analisadas. (tabela 30). O número de amostras de cada tipo de tratamento de superfície não é a mesma, mas verifica-se uma tendência das tigelas pintadas branca/vermelha serem as mais deslocadas. Se considerarmos que as vasilhas pintadas apresentavam partes lisas, sem pintura, o resultado encontrado para os deslocamentos das amostras lisas é consistente.

De uma forma geral, nos sítios Guarani encontram-se maior quantidade de amostras corrugadas do que as unculadas ou pintadas. Entretanto, a análise de discriminantes deslocou um menor número de amostras corrugada. Ou seja, as tijelas pintadas vermelha/branca ou corrugado-unculadas ou unculadas poderiam ter sido objeto de troca e levadas como presentes.

Tabela 30. Tabela de amostras deslocadas pela análise discriminante em função das amostras analisadas. Grupo classificatório: rios. Deslocamentos dos fragmentos em relação ao tratamento de superfície

tratamento superfície	número de amostras analisadas	número de amostras dispersa pela AD	% amostras dispersa em relação a analisadas
Pintada	6	0	0,0
Vermelha			
Corrugada	62	13	21,0
Pintada	40	9	22,5
Branca			
Corrugada-ungulada	37	10	27,0
Ungulada	22	6	27,3
Lisa	65	20	30,8
Pintada			
Branca/Ver-melha	6	2	33,3
	238	60	25,2

Para comparar a quantidade de fragmentos de diferentes tratamento de superfície, deslocados pela função discriminante, em função dos sítios em que foram encontrados, construíram-se tabelas. (tabela 31, tabela 32 e tabela 33). A classificação foi feita pela função discriminante construída a partir de grupos relacionados aos rios (Alto Jacuí, Médio Jacuí, Ibicuí mirim-Vacacaí Mirim e Ijuí).

A tabela 31 apresenta o número de fragmentos dos diferentes tipo de tratamento de superfície analisado em função dos sítios. Procurou-se analisar 5 amostras de cada tipo. Entretanto, somente para o sítio Wilmoth Röpke foi analisado todos os tipos de tratamento de superfície. Os espaços em branco correspondem aos tipos que não foram analisados.

Tabela 31 Número de amostras analisadas com os diferentes tratamentos de superfície em função dos sítios

sítio	Corrugada	Corrugada- ungulada	Ungulada	Lisa	Pintada Branca	Pintada Vermelha	Pintada Branca Vermelha
Arnaldo Hall	5	8		5	4		
Gentil Menegasse	5	5		4	2		
Henrique	5	5		5	5		
Schumacher							
Nilton Puntel	5			4	5		
Odair Montana			1	4			
Valderi Scapini	5	5		5	5		
Wilmoth Röpke	5	2	6	5	4	2	3
Aldomiro Friedrich A	5		5	5	5		
Marsílio Bartz	10	5		11			
Nelio Cavalheiro	5	4		5	5		
Sonil Tuchtenhagen	5	3		5	1		
Cabeceira de							
Raimundo	4		4		3		
Pedra Grande	3		3	1	1		
São Lourenço Mártir			3	6		4	3
total = 238	62	37	22	65	40	6	6

A tabela 32 apresenta o número de amostras deslocadas com diferentes tratamento de superfície pela função discriminante construída a partir da classificação por rios. Os espaços em branco correspondem aos tipos que não foram analisados.

Tabela 32. Tabela das amostras deslocadas pela análise discriminante. Grupo classificatório: rios. Tratamento de superfície em função dos sítios

sítio	Corrugada	Corrugada- ungulada	Ungulada	Lisa	Pintada Branca	Pintada Vermelha	Pintada Branca Vermelha
Arnaldo Hall	0	2		3	0		
Gentil Menegasse	1	4		1	1		
Henrique							
Schumacher	1	1		3	3		
Nilton Puntel	1			0	0		
Odair Montana			0	2			
Valderi Scapini	4	1		4	3		
Wilmoth Röpke	2	0	3	0	0	0	2
Aldomiro Friedrich A	1		0	2	1		
Marsílio Bartz	2	2		3			
Nelio Cavalheiro	0	0		1	0		
Sonil Tuchtenhagen	1	0		1	1		
Cabeceira de							
Raimundo	0		0		0		
Pedra Grande	0		3	0	0		
São Lourenço Mártir			0	0		0	0
total = 60	13	10	6	20	9	0	2

A tabela 33 apresenta a proporção entre as amostras deslocadas e as amostras analisadas. Observa-se que as amostras corrugadas e lisas de Valderi Scapini, as amostras corrugadas-unguladas de Gentil Menegasse, as unguladas de Pedra Grande, as pintadas branca/vermelha de Wilmoth Röpke e as pintadas brancas de Sonil Tuchtenhagen, foram as mais deslocadas. Ou seja, as amostras deslocadas não possuem características químicas do grupo correspondente. Por exemplo, 60% das amostras lisas de Arnaldo Hall não possuem característica do grupo.

Tabela 33. Proporção dos fragmentos mais deslocadas em função das amostras analisadas. Tratamento de superfície em função dos sítios. Funções discriminantes construídas a partir da classificação por rios.

sítio	Corrugada	Corrugada-ungulada	Ungulada	Lisa	Pintada Branca	Pintada Vermelha	Pintada Branca Vermelha
Arnaldo Hall	0	25		60	0		
Gentil Menegasse	20	80		25	50		
Henrique Schumacher	20	20		60	60		
Nilton Puntel	20			0	0		
Odair Montana							
			0	50			
Valderi Scapini	80	20		80	60		
Wilmoth Röpke	40	0	50	0	0	0	66,7
Aldomiro Friedrich A	20		0	40	20		
Marsílio Bartz	20	40		27,3			
Nelio Cavalheiro	0	0		20	0		
Sonil Tuchtenhagen	20	0		20	100		
Cabeceira de Raimundo	0		0		0		
Pedra Grande	0		100	0	0		
São Lourenço Mártir			0	0		0	0

A interação das amostras entre os sítios do Alto e Médio Jacuí, pela análise de discriminantes, não pode ser feita com todos os sítios estudados porque para alguns sítios, o número de amostras é muito pequeno. Ademar Kitel (3), Odair Montana (5), Nilton Puntel (14), Sonil Tuchtenhagen (14).

Desta forma, a análise foi feita para sítios com número de amostras maior ou igual a 16. Arnaldo Hall (19), Gentil Menegasse (16), Henrique Schumacher (20), Valderi Scapini (20), Wilmoth Röpke L e T (18), Aldomiro

Friedrich A (20), Marsílio Bartz (26), Nélio Cavalheiro (19) e São Lourenço Mártir (26).

As variáveis usadas foram: log Al, log Cu, log Mn, log Rb, log Si, log Sr, log Th, log Ti, log V.

O resultado desta análise foi à concordância de 84 amostras dentro dos grupos pré-definidos e 99 amostras deslocadas pela função discriminante para um dos grupos pré-definidos. A proporção destes deslocamentos variou entre todas as amostras dentro do grupo pré-definido até nenhuma amostra. Ou seja, nenhuma amostra de São Lourenço Mártir ou todas as amostras de Wilmoth Röpke_L foram deslocadas pelas funções discriminantes para um dos grupos pré-definidos. (tabela 34)

No caso das amostras do sítio Arnaldo Hall, as funções discriminantes mostraram que uma amostra deste sítio apresentou características das amostras do sítio Henrique Schumacher (HS), duas com características de Valderi Scapini (VS), uma com característica de Wilmoth Röpke_T (WR_T), duas com característica de Aldomiro Friedrich (AF) e três com característica de Nélio Cavalheiro (NC) (tabela 34 e 35).

Verifica-se que no caso de Nélio Cavalheiro das 19 amostras analisadas, somente 2 não tinham características químicas semelhante ao grupo. Pode-se supor que estas duas amostras não pertenciam ao grupo de amostras onde foram encontradas.

A quantidade de amostras representativa de cada grupo determinada pela análise de discriminante é apresentada na tabela 35. No caso de Arnaldo Hall 10 amostras são representativas do grupo e 9 foram deslocadas por apresentarem características químicas de outros grupos. No caso de Gentil Menegasse 8 amostras são representativas e 8 deslocadas.

Na tabela 36 verifica-se que, por exemplo, 1 amostra de Arnaldo Hall apresenta assinatura química de Henrique Schumacher, 2 de Valderi Scapini, 1 de Wilmoth Röpke_T, 2 de Aldomiro Friedrich A e 3 de Nélio Cavalheiro, no total de 9 amostras deslocadas pela função discriminante, correspondendo a 47,4% do total de 20 amostras analisadas de Arnaldo Hall.

Tabela 34. Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados aos sítios. Função discriminante construída a partir da classificação por sítios

nome do grupo	número de amostras iniciais analisadas	número de amostras representativas do grupo inicial	concordância (%)	amostras deslocadas para o grupo	número de amostras deslocadas	amostras deslocadas por sítio (%)
Arnaldo Hall (AH)	19	10	52,6	HS = 1 VS = 2 WR_T = 1 AF = 2 NC = 3	9	47,4
Gentil Menegasse (GM)	16	8	50,0	AH = 1 VS = 1 MB = 4 NC = 2	8	50,0
Henrique Schumacher (HS)	20	4	20,0	AH = 5 WR_T = 9 MB = 1 NC = 1	16	80,0
Valderi Scapini (VS)	20	5	25,0	AH = 1 WR_T = 5 AF = 1 MB = 1 NC = 7	15	75,0
Wilmoth Röpke - L (WR_L)	9	0	0,0	AH = 2 GM = 2 VS = 1 MB = 2 NC = 2	9	100,0
Wilmoth Röpke - T (WR_T)	18	6	33,3	AH = 1 VS = 1 MB = 6 NC = 4	12	66,7
Aldomiro Friedrich A	20	8	40,0	AH = 4 VS = 2 MB = 3 NC = 3	12	60,0
Marsílio Bartz (MB)	26	10	38,5	AH = 4 VS = 2 WR_T = 3 NC = 7	16	61,5
Nélio Cavaleiro (NC)	19	17	89,5	AH = 2	2	10,5
São Lourenço Mártir (SLM)	16	16	100,0		0	0,0
total	183	84			99	

Tabela 35. Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados aos sítios. Amostras representativas

predito \ original	Arnaldo Hall	Gentil Menegasse	Henrique Schumacher	Valderi Scapini	Wilmoth Röpke - L	Wilmoth Röpke - T	Aldomiro Friedrich A	Marsílio Bartz	Nélio Cavalheiro	São Lourenço Mártir	Total de amostras representativas	total de amostras deslocadas	número de amostras analisadas
Arnaldo Hall	10										10	9	19
Gentil Menegasse		8									8	8	16
Henrique Schumacher			4								4	16	20
Valderi Scapini				5							5	15	20
Wilmoth Röpke - L											0	9	9
Wilmoth Röpke - T						6					6	12	18
Aldomiro Friedrich A							8				8	12	20
Marsílio Bartz								10			10	16	26
Nélio Cavalheiro									17		17	2	19
São Lourenço Mártir										16	16	0	16
											84	99	183

Tabela 36. Resultados da análise de discriminante para grupos relacionados aos sítios. Amostras deslocadas pela função discriminante

distâncias relativa ao Wilmoth Röpke (Km)	predito original	Arnaldo Hall	Gentil Menegasse	Henrique Schumacher	Valderi Scapini	Wilmoth Röpke - L	Wilmoth Röpke - T	Aldomiro Friedrich A	Marsílio Bartz	Nélio Cavalheiro	São Lourenço Mártir	total de amostras deslocadas	% deslocada em relação ao sítio	amostras deslocadas com características do grupo original
6	Arnaldo Hall			1	2		1	2		3		9	47,4	HS=1 VS = 2 WR_T = 1 AF = 2 NC = 3 AH = 1
5	Gentil Menegasse	1			1				4	2		8	50,0	VS = 1 MB = 4 NC = 2 AH = 5
5	Henrique Schumacher	5					9		1	1		16	80,0	WR_T = 9 MB = 1 NC = 1 AH = 1
0,5	Valderi Scapini	1					5	1	1	7		15	75,0	WR_T = 5 AF = 1 MB = 1 NC = 7 AH = 2
0	Wilmoth Röpke - L	2	2		1				2	2		9	100,0	GM = 2 VS = 1 MB = 2 NC = 2 AH = 1
0	Wilmoth Röpke - T	1			1				6	4		12	66,7	VS = 1 MB = 6 NC = 4 AH = 4
4	Aldomiro Friedrich A	4			2				3	3		12	60,0	VS = 2 MB = 3 NC = 3 AH = 4
5	Marsílio Bartz	4			2		3			7		16	61,5	VS = 2 WR_T = 3 NC = 7
5	Nélio Cavalheiro	2										2	10,5	AH = 2
182	S. Lourenço Mártir											0	0,0	
	numero de amostras	20	2	1	9	0	18	3	17	29	0	99		
	% amostras dispersas em relação ao total analisado	10,9	1,1	0,5	4,9	0,0	9,8	1,6	9,3	15,8	0,0	54,1		= (numero amostras dispersas/número total amostras analisadas).100

A partir dos resultados da análise de discriminante construiu-se a figura esquemática de deslocamento entre amostras, (figura 75). Considerou-se que as amostras dos sítios eram contemporâneas pelo menos por algum período e os sítios superficiais, não estratificados.

Nesta figura observa-se, por exemplo, possíveis interações entre o sítio Arnaldo Hall e Henrique Schumacher distante aproximadamente 1 Km; Valderi Scapini distante aproximadamente 5,5Km; Wilmoth Röpke_T, distante aproximadamente 6Km, Aldomiro Friedrich, distante aproximadamente 10Km e Nélio Cavalheiro, distante 11Km. Já as amostras do sítio São Lourenço Mártir que provavelmente não são contemporâneas às amostras do Rio Jacuí, não apresentam possíveis interações.

^{a)}Ribeiro, P.A.M. (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 DC.

Figura 75. Desenho esquemático dos deslocamentos das amostras entre os sítios, definida pela análise de discriminante.

Os Guarani tinham como manejo da terra, plantar durante um determinado período e deixar a terra descansar por outro período. Partindo desta premissa são apresentados modelos de ocupação para os grupos Guarani que habitaram esta região. Cada grupo de amostra deslocada pela função discriminante é tratado como sendo cerâmica dos locais em que o grupo que a produziu ocupou. Neste caso os sítios são tratados não como unidades distintas, mas locais que foram ocupados pelo mesmo grupo, ou re-ocupado.

Rodrigues et al. (2002) relata que “as aldeias mudavam freqüentemente de lugar transferindo-se para locais vizinhos, muitas vezes a menos de um quilômetro do local anterior”. E que “uma comunidade Tupi-Guarani de três a quatro centenas de membros necessitava de um espaço econômico de subsistência e de coleta de matérias-primas de aproximadamente 45 Km. Em algumas regiões ricas em recursos naturais, apenas alguns quilômetros separavam uma aldeia da outra”. Como no caso do Vale do Rio Jacuí.

Os desenhos esquemáticos das relações entre amostras obtidas pela análise de discriminante para cada sítio individualmente foram considerados como interações entre sítios e são apresentados a seguir.

Ou seja, neste trabalho, optou-se por considerar que cada sítio era uma unidade separada e as interações entre cerâmicas, foram tratadas como interação entre locais ou de ocupação ou re-ocupação.

Arnaldo Hall

Neste sítio encontrou-se cerâmica com características de 5 sítios, mas em 8 outros sítios foram encontradas cerâmicas com características de Arnaldo Hall. Verificou-se neste sítio a maior dispersão de amostras de cerâmica. Neste caso supõe-se que houve contato, ocupações e re-ocupações pelo grupo de Arnaldo Hall nos locais em que as amostras foram deslocadas. Essas poderiam ter ocorrido em Henrique Schumacher, Wilmoth Röpke_T, Aldomiro Friedrich A e Nélcio cavalheiro. Já Valderi Scapini poderia ter sido usado como área de enterramento. Terem sido contato com os

grupos de Gentil Menegasse, Marsílio e a lixeira de Wilmoth Röpke.

Poderia ter sido um sítio central devido às interações entre as cerâmicas.(figura 76 e figura 77)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 76. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall. Resultado da análise de discriminante

Figura 77. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall

SÍTIO GENTIL MENEGASSE

Valderi Scapini (figura 78 e figura 79)

Neste sítio encontrou-se cerâmica com características de 4 outros sítios. Em Wilmoth Röpke_L. foram encontradas amostras com características das cerâmicas do sítio Gentil Menegasse. O grupo de Gentil Menegasse poderia ter tido contato com o grupo que ocupado ou re-ocupado os sítios de Arnaldo Hall, Marsílio Bartz e Nélío Cavalheiro, Além de terem possivelmente, usado o sítio

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 78. Desenho esquemático das interações do sítio Gentil Menegasse. Resultado da análise de discriminante

Figura 79. Desenho esquemático das interações do sítio Gentil Menegasse

Sítio Henrique Schumacher

O número de amostras encontradas neste sítio que tinham características de amostras de outros sítios, foi proporcionalmente a maior. Ou seja, 80% das amostras encontradas neste sítio tinham características das amostras dos outros sítios analisados. Poderiam ter mantido contato com os grupos de Arnaldo Hall, Wilmoth Röpke_T, Marsílio Bartz, Nélio Cavalheiro. Possivelmente, não manteve contato com Valderi Scapini. Poderia ter sido um sítio central devido a grande quantidade de cerâmica com características de outros sítios. Entretanto, devido à falta de dados ambientais e outras características do sítio,

não é possível defini-lo como a casa de um líder político de uma aldeia. (figura 80 e figura 81)

^{a)} Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 80. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall. Resultado da análise de discriminante

Figura 81. Desenho esquemático das interações do sítio Henrique Schumacher

SÍTIO VALDERI SCAPINI

Foi considerada uma área de enterramento por Klamt (2005). Este fato explicaria a quantidade de sítios que enviou cerâmica para o local, mas não explicaria a cerâmica com características desta localidade que foi encontrada em outros lugares. A não ser que haja ainda uma área de habitação que não foi descoberta, ou nas imediações haja uma fonte de matéria-prima de modo que se houvesse necessidade, um novo pote poderia ser fabricado e levado de volta após as atividades de enterramento. Pela análise de componente principal foi possível obter indícios de semelhança entre as cerâmicas de Valderi Scapini e Wilmoth Röpke. Os sítios que poderiam ter usado esta área como local de enterramento ou usado a matéria-prima deste local foram Arnaldo Hall,

Wilmoth Röpke, Aldomiro Friedrich A, Marsílio Bartz e Nélío Cavalheiro. As cerâmicas deste local poderiam ter sido enviadas para Gentil Menegasse. (figura 82 e figura 83)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 82. Desenho esquemático das interações do sítio Arnaldo Hall. Resultado da análise de discriminante

Figura 83. Desenho esquemático das interações do sítio Valderi Scapini

SÍTIO WILMOTH RÖPKE, LIXEIRA

Duas áreas de escavação do sítio Wilmoth Röpke foram denominadas lixeira e trincheira devido às peculiaridades da localização destas duas manchas de terra preta. Poderiam fazer parte de uma mesma unidade, mas serem temporalmente diferentes.

Todas as amostras analisadas de Wilmoth Röpke_L, tinham características de amostras dos outros sítios 4 sítios. Este fato pode ser explicado se considerarmos que o local era uma lixeira que pode ter sido usada por vários grupos como: Arnaldo Hall, Gentil Menegasse, Aldomiro Friedrich A, Marsílio Bartz, Nélcio Cavalheiro, além de Valderi Scapini.

Poderia também ter sido um sítio independente de Wilmoth Röpke_T e ter sido uma região de grande fluxo de cerâmica e conseqüentemente de pessoas. (figura 84 e figura 85)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 84. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_L. Resultado da análise de discriminante

Figura 85. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_L

SÍTIO WILMOTH RÖPKE, TRINCHEIRA

mesma assinatura química.

Wilmoth Röppe _T, tinha características das cerâmicas de 4 localidades. Mas, 4 localidades apresentaram características de Wilmoth Röppe _T. Este grupo poderia ter tido contato com os grupos de Henrique Schumacher e Nélio Cavalheiro. Ter ocupado e re-ocupado a região dos sítios Armando Hall, e Marsílio Bartz. Poderia ter usado a área de enterramento de Valderi Scapini. (figura 86 e figura 87) Por este esquema, não houve interação entre Wilmoth Röppe _L e T, embora as amostras dos dois sítios apresentem a

a) Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 86. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röppe _T. Resultado da análise de discriminante

Figura 87. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke_T

SÍTIO WILMOTH RÖPKE

Se considerarmos que as duas áreas (lixreira e trincheira) fazem parte do mesmo sítio, esta seria uma área de grande afluxo de cerâmica. O trabalho de Soares, (2005), mostra que Wilmoth Röpke_T tinha características de uma habitação, composta de no máximo 20 pessoas. Outra hipótese é o uso da área considerada lixeira como sendo temporalmente diferente da trincheira. Esta hipótese não foi conclusiva após as datações por termoluminiscência. (figura 88 e figura 89)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 88. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke _T. Resultado da análise de discriminante

Figura 89. Desenho esquemático das interações do sítio Wilmoth Röpke

SÍTIO ALDOMIRO FRIEDRICH A

Devido a uma simetria no desenho esquemático das relações entre as cerâmicas, pode-se supor que este grupo ocupou e re-ocupou locais como Arnaldo Hall. Além de ter usado a área de enterramento Valderi Scapini. Pode ter tido contato com os grupos de Marsílio Bartz e Nélío Cavalheiro. (figura 90 e figura 91)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 90. Desenho esquemático das interações do sítio Aldomiro friedrich A. Resultado da análise de discriminante

Figura 91. Desenho esquemático das interações do sítio Aldomiro Friedrich A

SÍTIO MARSÍLIO BARTZ

Este local pode ser sido uma área de intensas relações devido às interações entre as cerâmicas.

Este sítio pode ter ocupado ou re-ocupado Gentil Wilmoth Röpke. Ter tido contato com grupos de Arnaldo Hall, Henrique Schumacher, Aldomiro Friedrich A, Nélío Cavalheiro, além de ter usado a área de enterramento de Valderi Scapini. (figura 92 e figura 93)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 92. Desenho esquemático das interações do sítio Marsílio Bartz. Resultado da análise de discriminante

Figura 93. Desenho esquemático das interações do sítio Marsílio Bartz

SÍTIO NÉLIO CAVALHEIRO

Este grupo
poderia ter
ocupado e re-
ocupado
Aldomiro
Friedrich A,
Nélio Cavalheiro
e Marsílio Bartz.

Ter feito
enterramentos
em Valderi
Scapini. Entrado
em contato com
grupos de
Arnaldo Hall,
Gentil
Menegasse,
Wilmoth Röpke,
lixreira e
trincheira. É um
dos grupos que
teve uma das
maiores

proporções de
amostras
deslocadas.

(figura 94 e
Figura 95)

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 94. Desenho esquemático das interações do sítio Nélio Cavalheiro. Resultado da análise de discriminante

Figura 95. Desenho esquemático das interações do sítio Nélcio Cavalheiro

SÍTIO SÃO LOURENÇO MÁRTIR.

Sem interações.
Grupo homogêneo.
É um grupo
histórico,
provavelmente não
foram
contemporâneos
aos grupos do vale
do Jacuí. (Figura
96)

distâncias relativa ao sítio Wilmoth Röpke (Km)	amostras deslocada s com característ icas do grupo original	nome do grupo original
6	HS=1 VS = 2 WR_T =1 AF =2 NC = 3	Arnaldo Hall (AH) ^{a)}
5	AH = 1 VS = 1 MB = 4 NC = 2	Gentil Menegasse (GM) ^{a)}
5	AH = 5 WR_T = 9 MB = 1 NC = 1	Henrique Schumacher (HS) ^{a)}
0,5	AH = 1 WR_T= 5 AF =1 MB =1 NC =7	Valderi Scapini (VS) ^{a)}
0	AH =2 GM =2 VS = 1 MB =2 NC =2	Wilmoth Röpke - L (WR_L) ^{a)}
0	AH =1 VS = 1 MB =6 NC =4	Wilmoth Röpke - T (WR_T) ^{a)}
4	AH =4 VS =2 MB =3 NC =3	Aldomiro Friedrich A ^{a)}
5	AH =4 VS =2 WR_T =3 NC =7	Marsílio Bartz (MB) ^{a)}
5	AH =2	Nélio Cavalheiro (NC) ^{a)}
182		São Lourenço Mártir (SLM)

nome do grupo predito	número de amostras que o grupo predito deslocou para o grupo original
Arnaldo Hall	20
Gentil Menegasse	2
Henrique Schumacher	1
Valderi Scapini	9
Wilmoth Röpke - L	0
Wilmoth Röpke - T	18
Aldomiro Friedrich A	3
Marsílio Bartz	17
Nélio Cavalheiro	29
São Lourenço Mártir	0

^{a)}Ribeiro (1996) considera que os sítios desta região pertencem à fase Guaratã com periodização do século V até 1630 AD.

Figura 96. Desenho esquemático das interações do sítio São Lourenço Mártir. Resultado da análise de discriminante

A análise de discriminante é restrita a este conjunto de amostras, mas a análise de componente principal, que procura identificar grupos com características similares, não apresenta esta restrição.

O gráfico das funções discriminantes aplicadas a amostras do entorno dos rios é apresentado na figura 97

O resultado da análise de componente principal mostra um resultado semelhante. (figura 63). Neste gráfico verifica-se a sobreposição de amostras dos sítios do Alto e Médio Jacuí, e sobreposição de amostras de Pedra Grande e Cabeceira do Raimundo, no entorno dos Rios Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim e a separação das amostras de São Lourenço Mártir, no Rio Ijuí.

Figura 97. Gráfico de discriminante para as 238 amostras cerâmicas dos sítios dos Rios Jacuí, Vacacaí – Ibicuí Mirim e Ijuí, Rio Grande do Sul

Capítulo VI. Considerações Finais

A composição química de fragmentos de cerâmica, com diferentes tratamentos de superfície e localidades, do Estado do Rio Grande do Sul foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) e espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS) por causa do intervalo de concentração dos elementos químicos determinados. A técnica de EDXFR é mais adequada para análise de elementos majoritários e a HR-ICP-MS, para elementos em nível de traços.

Desta forma, a combinação das duas técnicas permitiu o melhor desempenho na determinação da composição química da cerâmica. Os elementos analisados por EDXFR foram: Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V e Zn. E por HR-ICP-MS, foram: Ce, Cu, Hf, La, Nd, Pr, Sm, Th e Y.

A partir do logaritmo da concentração dos elementos determinados, estudou-se a relação entre estas variáveis, por meio do teste não paramétrico de Spearman, da análise estatística de componente principal e da análise de discriminante.

Embora o número de amostras analisadas de cada sítio seja diferente, (variando de 3 a 26 amostras), devido à disponibilidade das amostras em estudo, o teste de Barlett, indicou que existe relação significativa entre os elementos da composição química.

As relações entre as variáveis: função (uso), forma, espessura, tratamento de superfície e a composição química dos fragmentos necessitam de análise de um número maior de amostras de modo a elucidar, com mais clareza, as correlações encontradas entre essas variáveis.

Um indício levantado é que elementos como cálcio, bário, titânio, cromo e terras raras provavelmente migram do interior da pasta da cerâmica para a superfície quando esta é seca ou aquecida. Logo, a cerâmica aquecida traz uma assinatura química distinta o que poderia, no futuro, auxiliar na identificação da função do fragmento estudado.

Como a superfície foi retirada para comparação da pasta, a concentração dos elementos citados (Ca, Ba, Ti Cr e ETR) é menor em fragmentos cerâmicos que foram ao fogo ou eram corrugadas. A análise dos elementos químicos da pasta e da superfície dos potes poderia confirmar esses indícios.

Os testemunhos arqueológicos, muitas vezes são pequenos fragmentos encontrados em sítios estudados ou mesmo ao seu redor, e nem sempre preservam claramente as informações de forma ou função do artefato original. Desta forma, o estudo de correlações entre composição química dos fragmentos com as variáveis: sítio (localidade), uso (função), forma, espessura e tratamento de superfície, junto com a assinatura química de procedência poderia indicar o deslocamento dos artefatos entre os grupos.

A análise de discriminantes indicou que os pratos sofreram maior dispersão que as talhas. Dentro do modelo descrito por essa técnica de análise, (análise de discriminante) podemos supor que devido à facilidade de produção de cerâmica e dificuldade de transporte das grandes peças, as pequenas vasilhas, foram as mais dispersas, enquanto que as grandes vasilhas não eram freqüentemente transportadas, pois poderiam se quebrar. As grandes panelas que poderiam ter sido usadas em festas e grande reuniões de pessoas poderiam ter sido confeccionadas nos locais das festividades.

Como os fragmentos com tratamento de superfície corrugado são mais freqüentes em sítios do Rio Grande do Sul, e a análise de discriminantes mostrou indícios de que os fragmentos pertencentes a vasilhas pequenas com tratamento de superfície pintados, lisos, ungulados e ungulado-corrugados, são os mais dispersos, pode-se supor que estes tipos de vasilha poderiam ser usados como presentes e trocados.

Por outro lado, a análise de componente principal é uma técnica de reconhecimento de padrão usada para obter gráficos que mostram as relações entre as espécies.

A partir desta técnica, a primeira conclusão deste trabalho é que quando a superfície da amostra é retirada antes da análise, é possível supor que a composição da argila, antiplástico e o histórico da vasilha são os principais fatores que influenciam em sua assinatura química.

Nas amostras analisadas, a composição química do solo não trouxe informação que contribuísse para a compreensão das interações entre as amostras cerâmicas.

Os resultados obtidos pela técnica de componente principal indicaram que não há relação entre amostras dos sítios do entorno dos Rios Jacuí, Vacacaí Mirim e Ibicuí Mirim com as amostras do entorno do Rio Ijuí. Esse resultado é confirmado por dados históricos que mostram que estas cerâmicas podem ter sido produzidas por grupos que habitaram as Missões Jesuíticas no século XVII – XVIII e possuíam uma tecnologia diferente dos grupos que habitavam o Vale do Rio Jacuí.

Verificou-se relação entre amostras dos sítios do entorno dos Rios Vacacaí-Ibicuí Mirim e Jacuí. Ou seja, os grupos que habitaram o sítio de Cabeceira do Raimundo, podem ter ocupado a Pedra Grande, e vice-versa, uma vez que nesta região foram encontrados vários sítios que poderiam ser indícios de uso ou re-ocupações.

Existem relações entre amostras dos sítios do vale do Rio Jacuí. Este fato pode ser explicado a partir de dados etnoarqueológico, pois os grupos mudavam para locais vizinhos com uma anexação contínua e paulatina

levando suas plantas e se apropriando de novas espécies, reproduzindo sua organização social. Verificou-se pela igualdade de assinatura química das duas áreas de escavação do sítio Wilmoth Röpke, lixeira e trincheira, que a lixeira poderia ter sido usada pelos habitantes da área da trincheira.

Outra verificação foi a assinatura química entre as amostras dos sítios Valderi Scapini e Wilmoth Röpke. Podemos supor que houve ocupação das duas áreas pelo mesmo grupo e novamente os dois grupos usaram a área denominada lixeira de Wilmoth Röpke. A datação das amostras desses ter sítios poderia confirmar esta hipótese.

Amostras de regiões diferentes apresentam diferentes agrupamentos, ou seja, determinaram-se as assinaturas químicas de procedência de cerâmica de foram encontradas em locais distantes entre si de 30 Km ou mais que são as distancias envolvidas neste trabalho. Este fato foi comprovado por pesquisadores americanos em estudos feitos no México ou sudoeste dos Estados Unidos.

A análise de discriminante apresentou o mesmo comportamento da análise de componente principal.

Supondo-se que os deslocamentos de amostras pela função discriminante sejam interações, estas poderiam ser devidas ao sistema de compadrio ou *cuñadazgo*.

Porém, se as amostras deslocadas pela função discriminante, são amostras de outros sítios encontradas no local de escavação, pode-se sugerir que, por exemplo, as amostras do sítio Nélio Cavalheiro foram encontradas em vários sítios da região. E desta forma, sugerir que Arnaldo Hall, Marsílio Bartz e Henrique Schumacher fossem locais de grande afluxo de cerâmica e conseqüentemente de pessoas.

Outra possibilidade é que a cerâmica foi produzida pela população durante a ocupação ou re-ocupação de um determinado lugar e as transportavam quando retornavam para o seu lugar de origem. As distâncias dos sítios estudados do Rio Jacuí são menores que 20 Km em linha reta. Proporcionalmente ao número de amostras analisadas, os grupos de Nélio

Cavalheiro e Arnaldo Hall, deslocaram a maior porcentagem de amostras (15,8% e 10,8%, respectivamente). Ou seja, as cerâmicas produzidas nestas localidades foram as mais dispersas. Mas se considerarmos que as vasilhas pequenas, como os pratos, no caso as pintadas, foram as mais dispersa, e que as fontes de argila eram abundantes, podemos supor que as vasilhas pequenas pintada eram objeto de troca

A ressalva feita é de que esta suposição é válida para este conjunto de amostras. A inclusão de novas amostras, de grupos diferentes, pode deslocar estas amostras em grupos diferentes. Entretanto, para estabelecer uma maior confiabilidade estatística é necessário analisar um número maior de amostras por sítio e por espécie da característica da cerâmica a ser estudada.

Estas análises associadas a uma maior quantidade de dados arqueológicos dos sítios e do seu ambiente, além de dados etnográficos torna possível sugerir ou confirmar modelos de sistema de ocupação e organização social e política. Os resultados obtidos indicam que houve interações entre os grupos que habitaram a região Central do Rio Grande do Sul, que grupos Taquaras poderiam ter interagido com os Guarani, que a poderia ter havido uma interação entre grupos do Vale do Rio jacuí e os grupos do entorno dos Rio Vacacaí Mirim e ibicuí Mirim, conforme as teorias de Soares (1997), Klamt (2005) e Rogge (2004).

A partir dos resultados obtidos pela análise de discriminante, para cada grupo de amostras analisado foram propostas interações entre sítios.

De uma forma geral, pode-se supor que os sítios do vale do Jacuí estudados faziam parte de aldeias e que houve contatos, ocupações ou re-ocupações do espaço.

As amostras do sítio São Lourenço Mártir, um sítio histórico, não apresentaram interações com amostras de outros sítios. Ou seja, não foi confirmada a re-ocupação deste espaço por grupos que habitaram o vale do Jacuí ou os sítios Cabeceira do Raimundo e Pedra Grande. Mas comprovou-

se que este grupo que não manteve contato com os Guarani do Vale do Jacuí ou de Cabeceira do Raimundo ou de Pedra Grande.

Portanto, o modelo aplicado neste trabalho baseado em resultados experimentais usando dados de composição química dos fragmentos cerâmicos obtidos pelas técnicas analíticas de fluorescência de raios X por dispersão de energia e espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente aplicados à teste não paramétrico de Spearman, análise de componente principal e discriminante, pode fornecer subsídios para a construção de um modelo de assentamento ou ocupação, consistente com dados arqueológicos, etnográficos e históricos.

Trabalhos Futuros.

Para dar continuidade a este trabalho a fim de elucidar os indícios levantados neste trabalho, mais amostras dos mesmos sítios estudados, poderão ser analisadas a fim de aumentar a validade estatística. Seja para determinar relações entre sítios ou entre as características de forma, função, tratamento de superfície e espessura da cerâmica.

Outra proposta seria efetuar datações nas amostras dos sítios analisados neste trabalho a fim de confirmar a contemporaneidade dos sítios e hipóteses feitas a respeito de direção de deslocamento de amostras.

Outra seqüência seria a análise de amostras de sítios Guarani de outras regiões do Brasil, com o intuito de comparar amostras e ampliar o banco de dados de composição química das cerâmicas Tupiguarani.

Pode – se ainda caracterizar amostras de diferentes Tradições de grupos que viviam em zonas de fronteira cultura.

Glossário

Arqueometria	Pode ser definida como um ramo da Arqueologia que usa a Química, Física, Estatística, Biologia ou outro ramo da Ciência para estudar problemas arqueológicos.
Assinatura química	Pode ser definida como um perfil químico característico de um determinado grupo. Em cerâmica arqueológica tem como pressuposto básico, que a composição química da cerâmica queimada, é indicativa da composição química da matéria-prima, a argila.
Digestão ácida	Dissolução de amostras sólidas com o uso de soluções ácidas
Espectrometria de massas	Método que a partir da medida da razão massa/carga de uma partícula, permite a identificação de substâncias presentes em uma amostra. No caso do espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado, a temperatura da fonte de ICP é extremamente alta, suficiente para quebrar todas as ligações químicas de uma amostra, produzindo íons monoatômico, que são virtualmente independente um dos outros. Estes íons são acelerados, sofrem duas separações sucessivas; a primeira em função da razão massa/carga e a segunda, em função de relação energia/carga e detectados. O intervalo de massa deste tipo de sistema é uma faixa de massa de 6 a 254 unidades de massa atômica.
Fluorescência de raios X	Processo físico que acontece quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra. Os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes da amostra são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X

Referências Bibliográficas

ANDRADE, H.; SOUZA, J.J. *Solos e Meio ambiente. Solos, origem, componentes e organização.* Lavras, Universidade Federal de Lavras

APOLONI, C.R.; ESPINOZA QUIÑONES, F.R.; ARAGÃO, P.H.A.; SANTOS, A.O. dos, SILVA, L. M. da, BARBIERI, P.F.; NASCIMENTO FILHO, V.F do; COIMBRA, M.M. 2001 EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. *Radiation Phys. Chem*, 61:711-712

BAGNASCO, M.B.; CASOLI, A. CHIARI, G.; COMPAGNONI, R.; DAVI, P.; MIRTÌ, P. 2001 Mineralogical and chemical composition of transport amphorae excavated at Locri Epizephiri (southern Italy). *J. Cult. Heritage* 2:229-239

BARONE, G.; LO GIUDICE A.; MAZZOLENI, P.; PEZZINO, A.; BARILARO, D.; CRUPI, V.; TRISCARI, M. 2005 Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily). *Archaeometry*, 47:745-762

BISHOP, R.L.; CANOUTS, V.; CROWN, P.L.; ATLEY, S.P. de 1990 Sensitivity, precision and accuracy: their roles in ceramic compositional data base. *American Antiquity*, 55(3): 537-546.

BLET, M.; & GRATUZE, B. 1997 Archaeological ceramic glazes characterization by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Key Eng. Mater.*, 132-136 (Pt. 2., Euro Ceramics V), 1466-1469.

BROCHADO, J.P. 1969 Pesquisas arqueológicas nos vales do Ijuí e Jacuí. Em: Programa Nacional de Pesquisas arqueológicas. Resultados preliminares do terceiro ano 1967 – 1968. Museu Paraense Emílio Goeldi. *Programa Nacional de Pesquisas arqueológicas. Publicação avulsa* 13, 31-62

BROCHADO, J.P. 1971 Extensão das pesquisas arqueológicas nos vales do Jacuí e ibicuí-Mirim. Museu Paraense Emílio Goeldi. *Programa Nacional de Pesquisas arqueológicas. Publicação avulsa* 15, 11-32

BROCHADO, J.P. 1991 Um modelo ecológico de difusão da cerâmica e da agricultura no Leste da América do Sul. *Anais I Simp. Pré-Histórico Nordeste. Clio*, 4: 85-88

BROCHADO, J.P. 1991a. What did the Tupinambá cook in their vessels? An humble contribution to ethnographic analogy. *Rev. Arqueologia*, São Paulo 6:40-88

BUENO, N.R., CASTILHO, R.O., COSTA, R.B. da . 2005 Medicinal plants used by the Kaiowá and Guarani indigenous populations in the Caarapó Reserve, Mato Grosso do Sul, Brazil. *Acta Bot. Bras.* 19(1):39-44. Em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-33062005000100005&lng=en&nrm=iso. Acesso em 03/03/2006 ISSN 0102-3306.

BURTON, J.H. & SIMON, A.W. 1993. Acid extraction as a simple and inexpensive method for compositional characterization of archaeological ceramics. *American Antiquity*, 58:(1)45-59

BURTON, J.H. & SIMON, A.W. 1996. A pot is not a rock: A reply to Neff, Glascock, Bishop, and Blackman. *American Antiquity*, 61:(2)405-413

CHENG, Z.; ZHENG, T.; MORTIOCK, R.; van GEEN, A. 2004, Rapid multi-element analysis of groundwater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 379(3):512-518.

CECIL, L.G. 2004 Inductively coupled plasma emission spectroscopy and postclassic Peten slipped pottery: An examination of pottery wares, social identity and trade. *Archaeometry* 46:385-404 part 3.

COGSWELL, J.; NEFF, H.; GLASCOCK, M.D. 1998 Analysis of shell-tempered pottery replicates: implications for provenance studies. *American Antiquity*, 63(1): 63-72.

COSTA, M.L. da; & KERN, D.C. 1999 Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. *J Geochim. Exploration*, 66:369-385.

DIAS, A.S. 2003 Sistema de assentamento e estilo tecnológico: Uma proposta interpretativa para a ocupação pré-colonial do Alto Vale do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul. São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras (FFLCH-USP). Tese de doutoramento

DREBUSHCHAK, V.A.; MYLNIKOVA, L.N.; DREBUSHCHAK, T.N.; BOLDYREV, V.V. (2005) The investigation of ancient pottery – Application of thermal analysis. *J. Thermal Anal Calorimetry* 82(3):617-626

EERKENS, J.W. 2003 Residential mobility and pottery use in the western Great Basin. *Current Anthropology*, 44(5):728-739. [Online] CAPES Info Trac Onfile 24/05/2004

EERKENS, J.W.; NEFF, H.; GLASCOCK, M. D. 2002 Ceramic production among small-scale and mobile hunters and gathers: A case study from the southwestern Great Basin. *J. Antropol Arch.* 21: 200-229

FAJARDO, F. 2001 *Aspectos da ocupação pré-colonial Platina: Cabeceira do Raimundo*. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Tese de Mestrado de Integração Latino Americana (MILA)..

FELIPIM, A.P. (2003) CTI – Centro de Trabalho Indigenista. Disponível em http://www.trabalhoindigenista.org.br/Docs/artigo_ISA_Adriana_Felipim.pdf acessada em outubro de 2005.

FERRARI, J.L. 1983 O povoamento Tupiguarani no Baixo Ijuí, RS, Brasil. *Pesquisas Antropologia*, 35. Instituto Anchieta de Pesquisas, São Leopoldo.

FERREIRA, M.M.C., ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. 1999 Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, set/out., 22(5): 724-731.

FUNARI, P.P.A. La arqueologia de las ciudades españolas y portuguesas em Sudamérica. Uma aproximación comparativa . Em <http://naya.org.ar/articulos/arqueo05.htm# ftref1> Acesso em 21/02/2006.

GLASCOCK, M.D.; NEFF, H.; VAUGHN, K. J. 2004 Instrumental neutron activation analysis and Multivariate statistics for pottery provenance. *Hyperfine Interactions*, 154: 95-105.

GRATUZE, B. 1999 Obsidian characterization by laser ablation ICP – MS and its application to prehistoric trade in the Mediterranean and the Near East: Sources and distribution of obsidian within the Aegean and Anatolia. *J. Archaeol Sci.* 26: 869-881,

GRATUZE B.; BLET-LEMARQUAND, M; BARRANDON, J.-N. 2001 Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247(3):645-656

HALL. M.; HONEYCHURCH W.; WRIGHT, J. BATSAIKHAN Z.; BILEGT, L. 1999 Chemical analyses of prehistoric Mongolian pottery. *Artic Anthr* 36(1-2)133-150.

HEIN, A., TSOLAKIDOU, A., HILIOPOPULOS, I., MOMMSEN, H., BUXEDA I GARRIGÓS, J., MONTANA, G., AND KILIKOGLOU, V., 2002, Standardization of elemental analytical techniques applied to the provenience studied of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study, *Analyst*, 127, 542–3.

HERRERA, R.S.; NEFF, H.; GLASCOCK, M.D. 1999 Ceramic Patterns, Social Interaction, and the Olmec: Neutron Activation Analysis of Early Formative Pottery in the Oaxaca Highlands of Mexico. *J. Archaeol. Sci.* 26: 967-9687

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO) 2003 *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos* DOQ-CGCRE-008, Revisão: 01

JARVIS, I.; TOTLAND, M.M.; JARVIS, K.E. 1997 Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using micro-wave

digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography *Chem. Geol.* 143(1-2):27-42

JARVIS, K.E. 1990 A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chem. Geol.* 83:89-103

KLAMT, S.C. 2005 Uma contribuição para o sistema de assentamento de um grupo horticultor da tradição cerâmica Tupiguarani. Série Conhecimento, Teses e Dissertações 29. Santa Cruz do Sul, EDUNISC

KLEIN, M.; JESSE, F.; KASPER, H.U.; GÖLDEN, A. 2001 Chemical characterization of ancient pottery from Sudan by X-fluorescence spectrometry (XRF), electron microprobe analyses (EMPA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) *Archaeometry*, 46(3):339-356.

LATINI, R.M. & BELLIDO JR., A. V. 2001 Classificação de cerâmicas arqueológicas da bacia Amazônica. *Quim. Nova*, 24 (6): 724-729.

LEMOS, R.C. DE, (COORD); AZOLIM, M.A.D.; ABRÃO, P.U.; SANTOS, M. C. L. DE 1973 *Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul*. Boletim Técnico nº 30. Ministério da Agricultura, Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária, Divisão de Pesquisa Pedológica. Recife.

MAGALHÃES, S.D. de & FARIA, N.V. de C. 2003 Os elementos nas cores indígenas. *Ciência Hoje*, outubro: 65

MALLORY-GREENOUGH, L.M.; GREENOUGH J.D.; DOBOSI, G. OWEN, J.V. 1999 Fingerprinting ancient Egyptian quarries: Preliminary results using laser ablation micropobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry *Archaeol.* 41:227-238, Part 2.

MARENGO, E.; ACETO, M.; ROBOTTI, E.; LIPAROTA, M.C.; BOBBA, M.; PANTO, G. 2005 Archaeometric characterization of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesca Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools. *Anal. Chim. Acta.* 537(1-2):359-375

MINCATO, R.L. 2000 Metalogenia dos elementos do grupo da platina com base na estratigrafia e geoquímica da província ígnea continental do Paraná. Campinas, Instituto de Geociências (IG-UNICAMP). Tese de doutoramento

MINZONI-DÉROCHE, A. 1981 X-Ray Diffraction Analysis and Petrography As Useful Methods for Ceramic Typology *J. Field Archaeology* 8:511-513.

MONTANA, G.: MOMMSEN, M.: ILIOPOULOS, I.: SCHWEDT, A.: DENARO, M. 2003 The petrography and chemistry of thin-walled ware from an hellenistic Roman site at Segesta (Sicily) *Archaeom.* 45: 375-389 Part 3

MORAIS, J.L. de 1999-2000 Arqueologia na Região Sudeste *Revista USP*, 44:194-217,

MORGENSTEIN, M.; REDMOUNT, C.A. 2005 Using portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis for on-site study of ceramic sherds at El Hibeh, Egypt. *J. Archaeol Sci.* 32(11):1613-1623.

MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A.; de OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. 2000 Contribution of neutron activation analysis to archaeological studies. *J. Trace and Microprobe Tech.* 18(13):381-387

MUNITA, C. S.; PAIVA, R. P.; ALVES, M. A.; OLIVEIRA, P. M. S. DE; MOMOSE, E. F. 2001 Major and trace element characterization of prehistoric ceramic from Rezende archaeological site. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248(1):93-96

MUNITA, C. S.; SILVA, M. A.; SILVA, F.A.; OLIVEIRA, P. M. S. 2005 Archaeometric study of clay deposits from the indigenous land of the Asurini do Xingu. *Instr. Sci. Technol.* 33(2):161-173

MYAZAKI, N. & AYTAI, D. 1974 A aldeia prehistórica de Monte Mor. *Pontifícia Católica de Campinas*. Publicação avulsa, março

NEFF, H.; GLASCOK, M.D., BISHOP, R.L.; 1996 BLACKMAN, M.J. Na assessment of the acid-extraction approach to compositional characterization of archaeological ceramics. *American Antiquity* 61(2):389-404.

NICOLE, I.G.; BERNEDO, A.V.B.; LATINI, R.M. 2002 Método nuclear aplicado em sítios arqueológicos na Bacia Amazônica. IV ENAN National Meeting on Nuclear Applications, Nuclear Analytical Techniques.

NOELLI, F.S. 1999-2000 A ocupação humana na região Sul do Brasil: Arqueologia, debates e perspectivas 1872 – 2000. *Revista USP*, 44:218-269,

NOELLI, F.S. 1993 Sem Tekhoa não há Tekó (em busca de um modelo etnoarqueológico da aldeia e da subsistência Guarani e sua aplicação a uma área de domínio no delta do Rio Jacuí, Rio Grande do Sul). Porto Alegre, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, (PUCRS). Tese de Mestrado

PADILLA, R.; SCHALM, O.; JANSSENS, K.; ARRAZCAETA, R.; VAN ESPES, P. 2005 Microanalytical characterization of surface decoration in Majolica pottery. *Anal. Chim. Acta*. 535(1-2):201-211.

PENNY, K.L. (1996) Appropriate critical values when testing for a single multivariate outlier by using the Mahalanobis distance. *Appl. Statist.* 45: 73-81.

POLLARD, A.M. & HERON, C. 1996 *Archaeological Chemistry* The Royal Society of Chemistry, RSC, Cambridge, cap. 4

POP, H.F.; DUMITRESCU, D.; SÂRBU, C. 1995 A study of roman pottery (terra sigillata) using hierarchical fuzzy clustering. *Anal. Chim. Acta*. 310: 269-279.

PUNYADEERA, C.; PILLAY, A.E.; JACOBSON, L.; WHITELAW, G. 1997 application of XRF and correspondence analysis to provenance studies of coastal and inland archaeological pottery from the Mungeni river area, South Africa. *X-Ray Spectrom.* 26(5):259-256.

RATHOSSI, C.; TSOLI-KATAGAS, P.; KATAGAS, C. 2004 Technology and composition of Roman pottery in northwestern Peloponnese, Greece. *Appl. Clay Sci.* 24(3-4):313-326.

RENFREW, C. & Bahn, P. 1993 *Archaeology. Theories, Methods and Practice*.

RIBEIRO, F.A. de L. 2001 *Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RIBEIRO, P.A.M. 1996 Levantamentos arqueológicos no Médio e Alto Jacuí, RS, Brasil. *Biblos* 8:9-42.

RICE, P. M. 1987 *Pottery analysis. A sourcebook* University of Chicago Press, Chicago, 1987, 487 p. ISBN 0-226-71118-8

ROBINSON, R.; TOWNSEND, A.T.; YU, Z.S.; MUNKER, C. 1999 Determination of scandium, yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand. Newslet. J. Geostand. Geoanal.* 23(1)31-46.

RODRIGUES R. A.; AFONSO, M. C. um olhar etnoarqueológico para a ocupação guarani no estado de São Paulo. *Horiz. Antropol.* 8(18)

ROGGE, J.H. 1996 Adaptação na Floresta Subtropical: A Tradição Tupiguarani no Médio Rio Jacuí e no Rio Pardo. In: *Documentos 06, Arqueologia do Rio Grande do Sul*, Instituto Anchietano de Pesquisas - UNISINOS, São Leopoldo, p. 3-156

ROGGE, J.H. 2004 Fenômenos de fronteira. Um estudo das situações de contato entre portadores das tradições cerâmicas Pré-Histórica no Rio Grande do Sul. São Leopoldo, Universidade do Vale dos Sinos. Tese de Doutorado. Em: <http://www.anchietano.unisinos.br/textos/rogge-2004.PDF> Acesso em 28/05/2005

ROSA, F.de 1999 Significância prática em análise multivariada: Um caso de aplicação de análise fatorial em dados de potencial de mercado bancário no Brasil. Apresentado no IV Seminário em Administração – FEA – USP, Out. em www.ead.fea.usp/senead/4senead/artigos/mqi/rosa.pdf Acessado em 05/01/2006

ROUSSEAU, R.M. (2001) Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *The Rigaku J* 18(2): 33-47

SABINO, C. de V.S; AMARAL, A.M.; POIRIOR, A.P.P; 2002a Guapindaia Estudo arqueométrico de cerâmicas do Amazonas. VI ENAN National Meeting on Nuclear Applications, Nuclear Analytical Techniques.

SABINO, C.V.C; NEVES, O.F.N.; FRANCO, M. 2002b Estudo arqueométrico de cerâmicas do sítio Guará, Goiás, Brasil. *Quim. Nova*, 25(3):368-371

SCAPIN, M.A.; SALVADOR, V.L.R.; LIMA, N.B.; SCAPIN, V.O. 2002, Análise quantitativa de solo por espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRFS). IV Encontro Nacional sobre aplicações nucleares (ENAN), Apresentado no International Nuclear Atlantic Conference INAC 2002, 11-16 agosto 2002, Rio de Janeiro.

SCHMITZ, P.I.; ROGGE, J.H.; ARNT, F.V. (2000) Arqueologia do Rio Grande do Sul, Brasil. *Documento 08 Arqueologia do Rio Grande do Sul*, Instituto Anchieta de Pesquisas – UNISINOS, São Leopoldo, RS. 238p

SCHWEDT, A.; HOMMSEN, H.; ZACHARIAS, N. 2004 Post-depositional elemental alterations in pottery: Neutron activation analyses of surface and core samples. *Archaeometry*, 46(1):85-101

SEN GUPTA, J.G., BERTRAND, N.B. 1995 Direct ICP-MS determination of trace and ultra trace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part II. Quantification of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb Pb, Rb, Sm. Sr, Ta e Tl. *Talanta* 42:1947-1957

SILVA, R. M. da C.E; NASCIMENTO FILHO, V.F. do; APPOLINI, C.R. PEREZ, C.A. 2002 Caracterização Química de fragmentos cerâmicos arqueológicos por microfluorescência de raios X (μ -XRF), apresentado no VI ENAN National Meeting on Nuclear Applications, Nuclear Analytical Techniques.

SILVA, V.H. ; PRADE, E.E.; KLEIN, A.I. 1992 Sítio cerâmico Tupiguarani na Bacia do Rio Vacacaí-Mirim, RS. *Biblos, Rio Grande* 4: 43-52

SOARES, A.L.R. 1997 *Guarani. Organização social e arqueologia*. Porto Alegre, EDIPUCRS, 255 páginas

SOARES, A.L.R. (1999) Os Horticultores Guarani: Problemáticas, Perspectivas e Modelos. Em: *Rio Grande do Sul: Quarto séculos de História..* Quevedo, J, (org), Porto Alegre, Martins Livreiro. 398 pp:

SOARES, A.L.R. 2002 Comunicação pessoal.

SOARES, A.L.R. 2005 *Contribuição a Arqueologia Guarani: Estudo do Sítio Röpke*. São Paulo, Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE-USP). Tese de doutoramento

Statistical Package for the Social Science, SPSS Inc. versão 13.0, 2004 *Tutorial SPSS*, Conjunto de programas

Trabalho Indigenista. *Terena*. Em http://www.trabalhoindigenista.org.br/galeria_terena_arte.asp Acesso em 06/03/2006.

TOTLAND M.; JARVIS, I.; JARVIS K.E. 1992 An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasm spectrometry. *Chem. Geol.* 95:35-62

TSOLAKIDOU, A.; BRUXEDA I GARRIGÓS, J.; KILIKOGLOU, V. 2002a Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 474:177-188

TSOLAKIDOU, A.; KILIKOGLOU, V. 2002b Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence. *Anal. Bioanal. Chem.* 374:566-572.

VANDIVER, P.B.; SOFFER, O. KLIMA, B.; SVOBODA, J.; 1990 Venuses and wolverines: the origins of ceramic technology, ca. 26,000 BP *Ceram. Civiliz.*, 5 (Changing Roles Ceram. Soc.) :13-81.

Anexos

Tabela A1. Tabela de variabilidade total das amostras do Rio Grande do Sul, explicada por cada componente principal

Total Variance Explained									
Componente	Autovalor Inicial			Soma da extração dos quadrados dos pesos			Soma das rotações dos quadrados dos pesos		
	Total	% de variância	Cumulativa (%)	Total	% de variância	Cumulativa (%)	Total	% de variância	Cumulativa (%)
1	8,557	35,654	35,654	8,557	35,654	35,654	7,617	31,736	31,736
2	5,070	21,127	56,781	5,070	21,127	56,781	4,175	17,394	49,131
3	3,200	13,331	70,112	3,200	13,331	70,112	3,305	13,770	62,901
4	1,323	5,513	75,625	1,323	5,513	75,625	2,726	11,358	74,259
5	1,209	5,038	80,663	1,209	5,038	80,663	1,537	6,404	80,663
6	,901	3,756	84,419						
7	,779	3,248	87,666						
8	,572	2,385	90,051						
9	,532	2,217	92,268						
10	,443	1,847	94,115						
11	,301	1,256	95,371						
12	,274	1,143	96,513						
13	,235	,977	97,491						
14	,179	,746	98,237						
15	,120	,502	98,738						
16	,109	,454	99,192						
17	,104	,434	99,626						
18	,029	,122	99,748						
19	,027	,111	99,859						
20	,014	,060	99,919						
21	,008	,032	99,951						
22	,006	,027	99,978						
23	,005	,021	99,999						
24	,000	,001	100,000						

Método de extração: análise de componente principal.

Tabela A2. Tabela da matriz dos componente principal para amostras dos sítios do Rio Grande do Sul. Cinco componentes foram extraídos. Solução não rotacionada. Elemento com maior influência em cada componente possui valores em negrito.

Matriz dos Componentes^a

	Componente				
	1	2	3	4	5
log Y	,902	-,299	-,035	,032	-,010
log La	,910	-,346	-,055	-,045	-,007
log Ce	,852	-,312	-,105	-,048	,031
log Pr	,920	-,362	-,040	-,010	,019
log Nd	,917	-,367	-,037	,007	-,003
log Sm	,911	-,357	-,031	,019	,007
log Gd	,932	-,288	-,021	,027	-,026
log Th	,614	-,435	-,261	,040	,212
log Cu	,557	,545	-,267	-,020	-,120
log Al	,247	,226	,143	,429	,442
log Si	,076	-,193	,728	-,218	,437
log S	-,349	-,187	,568	-,325	,321
log K	,075	,041	,649	,490	-,056
log Ca	,487	,482	,216	-,366	-,429
log Ti	,431	,771	-,197	-,240	,216
log Cr	-,131	,620	-,288	,231	,065
log Mn	,456	,258	,244	,548	-,267
log Fe	,224	,417	,131	,808	,049
log Zn	,651	,312	,389	-,145	,148
log Rb	,208	,186	,776	-,167	-,119
log Sr	,402	,498	,463	-,215	-,398
log Ba	,427	,775	-,200	-,241	,213
log Pb	,308	,599	,086	,148	,178
log V	,391	,803	-,213	-,220	,200

Método de extração: Análise de Componente Principal.

a. 5 componentes extraídos.

Tabela A3 Valores médios e desvios padrões (DP) do logaritmo da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) das amostras de cerâmica analisadas por HR-ICP-MS e EDXFR.

sítio	Ademar Kitel		Arnaldo Hall		Gentil Menegasse		Hebrique Schumacher		Nilton Puntel		Odair Montana	
elemento	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
log Y	1,1959	0,0198	1,5240	0,1437	1,4751	0,1655	1,3600	0,2405	1,3488	0,2366	1,4794	0,2090
log La	1,1735	0,0475	1,5333	0,1347	1,4759	0,1317	1,4048	0,2003	1,3296	0,2082	1,3958	0,2017
log Ce	1,5897	0,1198	1,8032	0,1114	1,7369	0,1472	1,6983	0,1659	1,5822	0,1752	1,7267	0,2031
log Pr	0,5918	0,0480	0,9812	0,1451	0,8929	0,1667	0,8270	0,2153	0,7276	0,2246	0,8509	0,1801
log Nd	1,2079	0,0439	1,5744	0,1449	1,4888	0,1737	1,4230	0,2097	1,3311	0,2360	1,4453	0,1750
log Sm	0,5717	0,0442	0,9201	0,1510	0,8150	0,1899	0,7497	0,2306	0,6564	0,2456	0,8068	0,1828
log Gd	0,7537	0,0590	1,0361	0,1361	0,9762	0,1658	0,9040	0,1837	0,8567	0,2130	0,9089	0,1813
log Th	0,8626	0,0121	0,9683	0,0921	0,9610	0,2016	0,9467	0,1068	0,9908	0,1061	1,1714	0,2118
log Cu	1,7925	0,0098	1,6291	0,0496	1,6506	0,0879	1,5721	0,1408	1,7107	0,1338	1,4050	0,2977
log Al	4,9130	0,0099	4,8759	0,0383	4,8144	0,0718	4,9048	0,0185	4,8736	0,0499	4,8898	0,0182
log Si	5,3712	0,0049	5,4298	0,0169	5,4026	0,0768	5,4207	0,0199	5,3500	0,0371	5,4132	0,0257
log S	2,3052	0,0329	2,3203	0,1140	2,3176	0,1350	2,3110	0,0834	2,2911	0,0961	2,4418	0,0703
log K	3,9839	0,0263	4,0372	0,0842	4,0179	0,1777	4,0040	0,2028	3,7963	0,1747	3,7864	0,2232
log Ca	3,7240	0,0127	3,7504	0,1035	3,5300	0,1736	3,5918	0,1289	3,4813	0,2158	3,2406	0,2157
log Ti	3,8883	0,0183	3,9389	0,0423	3,9001	0,1150	3,8560	0,1501	3,8669	0,0323	3,7750	0,0322
log Cr	1,9302	0,0696	1,8161	0,1232	1,6454	0,0912	1,8127	0,1089	1,8661	0,0540	1,6129	0,1165
log Mn	3,2883	0,1082	3,0226	0,1710	2,9386	0,1613	2,8738	0,1871	2,8305	0,2205	2,4399	0,1300
log Fe	4,9303	0,0216	4,7518	0,0429	4,6749	0,0979	4,7132	0,0882	4,8279	0,0887	4,5601	0,2186
log Zn	2,0539	0,0176	2,2356	0,0665	2,0817	0,1059	2,1521	0,0878	2,0549	0,0672	2,0079	0,0470
log Rb	2,0126	0,0177	1,9649	0,0804	1,9704	0,1467	1,9696	0,1122	1,9072	0,1052	1,7940	0,1391
log Sr	2,1291	0,0065	1,9731	0,0792	1,7987	0,2313	1,8302	0,1278	1,6862	0,2891	1,5375	0,1960
log Ba	3,2956	0,0163	3,3416	0,0424	3,3034	0,1151	3,2605	0,1497	3,2728	0,0349	3,1777	0,0331
log Pb	2,0204	0,0610	2,0078	0,1441	1,8795	0,0906	1,8875	0,1032	2,0052	0,0953	1,8854	0,0741
log V	2,3161	0,0132	2,3684	0,0537	2,3134	0,1110	2,3058	0,1227	2,3012	0,0366	2,1894	0,0468

Tabela A3 (cont) Valores médios e desvios padrões (DP) do logaritmo da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) das amostras de cerâmica analisadas por HR-ICP-MS e EDXFR.

sítio	Valderi Scapini		Wilmoth Röpke L		Wilmoth Röpke T		Aldomiro Friedrich A		Marsílio Bartz		Nélio Cavalheiro	
elemento	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
log Y	1,6812	0,1184	1,6310	0,2020	1,6407	0,1870	1,6186	0,1572	1,6113	0,1799	1,7376	0,1834
log La	1,6813	0,1243	1,6492	0,1468	1,6266	0,1580	1,6450	0,1342	1,6365	0,1535	1,7336	0,1396
log Ce	1,9434	0,1156	1,9061	0,1457	1,9174	0,1013	1,9031	0,1268	1,9100	0,1256	1,9691	0,1335
log Pr	1,1084	0,1216	1,0763	0,1684	1,0677	0,1823	1,0803	0,1479	1,0442	0,1485	1,1799	0,1490
log Nd	1,7185	0,1211	1,6835	0,1784	1,6646	0,1881	1,6756	0,1450	1,6511	0,1602	1,7732	0,1474
log Sm	1,0683	0,1198	1,0091	0,1843	0,9981	0,2026	1,0180	0,1588	0,9940	0,1681	1,1186	0,1646
log Gd	1,1629	0,1130	1,1455	0,1531	1,1486	0,1709	1,1396	0,1308	1,1147	0,1483	1,2164	0,1460
log Th	1,0918	0,0743	1,0759	0,0654	1,0844	0,0780	1,0232	0,1086	1,0760	0,0669	1,1132	0,0925
log Cu	1,7624	0,0944	1,7467	0,1371	1,7356	0,1085	1,6858	0,0604	1,6967	0,1025	1,7157	0,0373
log Al	4,9031	0,0502	4,8025	0,0790	4,8838	0,0437	4,9123	0,0458	4,8503	0,0428	4,8940	0,0222
log Si	5,4110	0,0558	5,4395	0,0329	5,4204	0,0339	5,4134	0,0324	5,4076	0,0352	5,4191	0,0141
log S	2,2506	0,1032	2,2870	0,1381	2,2313	0,1282	2,2112	0,1284	2,2542	0,1008	2,2537	0,1165
log K	3,9111	0,1122	4,0190	0,1977	3,8861	0,1409	3,9520	0,0975	3,9759	0,1508	3,9611	0,1365
log Ca	3,5708	0,1112	3,7966	0,1460	3,5998	0,1697	3,7352	0,1295	3,6148	0,1208	3,6530	0,0780
log Ti	3,8958	0,0525	3,9872	0,0656	3,9282	0,0578	3,9262	0,0614	3,9135	0,0597	3,9044	0,0220
log Cr	1,7580	0,1036	1,7785	0,1359	1,7536	0,1627	1,7279	0,1293	1,6530	0,0771	1,6327	0,0685
log Mn	2,9108	0,1607	2,9892	0,3416	2,8981	0,1472	3,0685	0,1628	2,9233	0,1966	2,9205	0,0815
log Fe	4,7088	0,0846	4,7264	0,1465	4,7140	0,0547	4,7814	0,0716	4,6760	0,0836	4,7093	0,0279
log Zn	2,1770	0,0954	2,1779	0,1014	2,1982	0,0934	2,2397	0,0850	2,1865	0,0832	2,2364	0,0511
log Rb	1,9067	0,0677	2,0514	0,1323	1,9207	0,1027	1,9318	0,0653	1,9660	0,1029	1,9422	0,1015
log Sr	1,7362	0,1296	1,9214	0,1738	1,7243	0,1554	1,9602	0,1661	1,7894	0,1182	1,8532	0,0447
log Ba	3,2975	0,0536	3,3878	0,0669	3,3304	0,0586	3,3279	0,0600	3,3155	0,0595	3,3047	0,0218
log Pb	1,9432	0,1055	2,0125	0,0948	1,9996	0,1121	1,9898	0,0796	1,9041	0,0721	1,9207	0,0553
log V	2,3185	0,0538	2,4175	0,0625	2,3593	0,0564	2,3350	0,0601	2,3366	0,0539	2,3208	0,0262

Tabela A3 (cont). Valores médios e desvios padrões (DP) do logaritmo da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) das amostras de cerâmica analisadas por HR-ICP-MS e EDXFR.

sítio	Sonil Tuchtenhagen		Cabeceira do Raimundo		Pedra Grande		São Lourenço Mártir		solos		Total	
elemento	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
log Y	1,5632	0,2651	1,1392	0,0918	1,3916	0,1843	1,4421	0,1844	1,5143	0,1313	1,5264	0,2314
log La	1,3041	0,1291	1,2444	0,0478	1,3677	0,1788	1,4922	0,1428	1,5605	0,0994	1,5255	0,2070
log Ce	1,4713	0,1401	1,5764	0,0710	1,6583	0,1454	1,8318	0,1399	1,8187	0,0892	1,7978	0,1950
log Pr	0,8109	0,1934	0,6869	0,0887	0,8223	0,1907	0,9161	0,1308	0,9554	0,1133	0,9582	0,2145
log Nd	1,4114	0,1756	1,2674	0,0805	1,4293	0,1914	1,4941	0,1443	1,5542	0,1212	1,5560	0,2172
log Sm	0,8547	0,2401	0,6016	0,1066	0,7832	0,1889	0,8326	0,1403	0,8798	0,1234	0,9007	0,2269
log Gd	0,9838	0,2357	0,7165	0,0812	0,9117	0,1825	0,9949	0,1190	1,0097	0,1095	1,0338	0,2002
log Th	0,8823	0,1149	0,9420	0,2179	0,9208	0,1316	1,0622	0,0731	0,9750	0,0595	1,0188	0,1318
log Cu	1,7745	0,1181	1,2192	0,2797	1,6346	0,2141	1,9557	0,1383	1,7199	0,0401	1,6833	0,1845
log Al	4,9242	0,0515	4,8443	0,0479	4,8441	0,0146	4,8968	0,0632	4,7532	0,0473	4,8753	0,0590
log Si	5,4257	0,0368	5,4093	0,0219	5,3863	0,0360	5,3148	0,0795	5,4454	0,0367	5,4055	0,0509
log S	2,2943	0,1228	2,3962	0,0744	2,3433	0,0901	2,0340	0,2073	2,5495	0,1330	2,2749	0,1469
log K	3,9178	0,1997	3,8716	0,0606	3,9583	0,1705	3,7340	0,1480	3,1490	0,0352	3,9134	0,2060
log Ca	3,6196	0,1217	3,1799	0,1913	3,5007	0,1377	3,8680	0,2630	4,0276	0,3706	3,6224	0,2240
log Ti	3,9411	0,0749	3,5970	0,1279	3,8037	0,2235	4,2835	0,1211	3,9211	0,0262	3,9149	0,1501
log Cr	1,6679	0,0725	1,7995	0,0935	1,7746	0,1714	2,0366	0,1079	1,5383	0,1175	1,7521	0,1522
log Mn	2,6790	0,1345	2,4354	0,1773	2,8859	0,1784	2,7304	0,1224	2,1913	0,0794	2,8606	0,2520
log Fe	4,7868	0,1067	4,4096	0,1448	4,7058	0,2093	4,6535	0,1451	3,6203	0,0304	4,6808	0,2121
log Zn	2,1257	0,0692	1,9396	0,1079	2,0317	0,0924	2,1784	0,1273	2,2252	0,0850	2,1565	0,1157
log Rb	1,9580	0,0863	1,8262	0,0475	1,9260	0,0783	1,8401	0,1098	2,0777	0,0252	1,9369	0,1101
log Sr	1,9553	0,1421	1,4497	0,0939	1,6171	0,1466	1,8601	0,1635	2,0632	0,1685	1,8154	0,2038
log Ba	3,3414	0,0736	2,9983	0,1248	3,2099	0,2265	3,6923	0,1216	3,3269	0,0260	3,3179	0,1510
log Pb	1,9965	0,0866	1,7854	0,0682	1,9989	0,1836	2,0583	0,1322	1,8792	0,0715	1,9512	0,1177
log V	2,3513	0,0829	2,0459	0,1190	2,2598	0,2203	2,7369	0,1181	2,3343	0,0222	2,3430	0,1492

Tabela A4. Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{\text{crítica}}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).

Amostra	Grupo/Localidade	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i
1	Alto Jacuí	21,4	7,2	21,4	7,2
2	Alto Jacuí	21,4	9,9	21,4	9,9
3	Alto Jacuí	21,4	4,8	21,4	4,8
4	Alto Jacuí	21,4	0,6	21,4	0,6
5	Alto Jacuí	21,4	0,9	21,4	0,9
6	Alto Jacuí	21,4	3,1	21,4	3,1
7	Alto Jacuí	21,4	1,0	21,4	1,0
8	Alto Jacuí	21,4	3,4	21,4	3,4
9	Alto Jacuí	21,4	0,9	21,4	0,9
10	Alto Jacuí	21,4	1,7	21,4	1,7
11	Alto Jacuí	21,4	0,2	21,4	0,2
12	Alto Jacuí	21,4	1,3	21,4	1,3
13	Alto Jacuí	21,4	8,4	21,4	8,4
14	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
15	Alto Jacuí	21,4	5,2	21,4	5,2
16	Alto Jacuí	21,4	2,1	21,4	2,1
17	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
18	Alto Jacuí	21,4	1,3	21,4	1,3
19	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
20	Alto Jacuí	21,4	0,7	21,4	0,7
21	Alto Jacuí	21,4	3,6	21,4	3,6
22	Alto Jacuí	21,4	0,6	21,4	0,6
23	Alto Jacuí	21,4	1,1	21,4	1,1
24	Alto Jacuí	21,4	1,1	21,4	1,1
25	Alto Jacuí	21,4	0,4	21,4	0,4
26	Alto Jacuí	21,4	0,2	21,4	0,2
27	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
28	Alto Jacuí	21,4	3,6	21,4	3,6
29	Alto Jacuí	21,4	0,6	21,4	0,6
30	Alto Jacuí	21,4	0,4	21,4	0,4
31	Alto Jacuí	21,4	1,4	21,4	1,4
32	Alto Jacuí	21,4	0,8	21,4	0,8
33	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
34	Alto Jacuí	21,4	5,1	21,4	5,1
35	Alto Jacuí	21,4	1,9	21,4	1,9
36	Alto Jacuí	21,4	3,2	21,4	3,2
37	Alto Jacuí	21,4	1,9	21,4	1,9
38	Alto Jacuí	21,4	1,8	21,4	1,8
39	Alto Jacuí	21,4	2,4	21,4	2,4
40	Alto Jacuí	21,4	1,8	21,4	1,8
41	Alto Jacuí	21,4	1,3	21,4	1,3
42	Alto Jacuí	21,4	5,4	21,4	5,4
43	Alto Jacuí	21,4	0,4	21,4	0,4
44	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
45	Alto Jacuí	21,4	4,9	21,4	4,9
46	Alto Jacuí	21,4	0,2	21,4	0,2
47	Alto Jacuí	21,4	3,3	21,4	3,3
48	Alto Jacuí	21,4	1,1	21,4	1,1

Tabela A4 (continuação). Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{\text{crítica}}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).

Amostra	Grupo/Localidade	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i
49	Alto Jacuí	21,4	1,8	21,4	1,8
50	Alto Jacuí	21,4	1,3	21,4	1,3
51	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
52	Alto Jacuí	21,4	0,9	21,4	0,9
53	Alto Jacuí	21,4	1,4	21,4	1,4
54	Alto Jacuí	21,4	1,0	21,4	1,0
55	Alto Jacuí	21,4	2,8	21,4	2,8
56	Alto Jacuí	21,4	1,1	21,4	1,1
57	Alto Jacuí	21,4	1,0	21,4	1,0
58	Alto Jacuí	21,4	2,0	21,4	2,0
59	Alto Jacuí	21,4	2,7	21,4	2,7
60	Alto Jacuí	21,4	2,3	21,4	2,3
61	Alto Jacuí	21,4	2,8	21,4	2,8
62	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
63	Alto Jacuí	21,4	4,6	21,4	4,6
64	Alto Jacuí	21,4	7,2	21,4	7,2
65	Alto Jacuí	21,4	7,4	21,4	7,4
66	Alto Jacuí	21,4	1,7	21,4	1,7
67	Alto Jacuí	21,4	2,8	21,4	2,8
68	Alto Jacuí	21,4	1,2	21,4	1,2
69	Alto Jacuí	21,4	3,3	21,4	3,3
70	Alto Jacuí	21,4	2,5	21,4	2,5
71	Alto Jacuí	21,4	1,9	21,4	1,9
72	Alto Jacuí	21,4	3,0	21,4	3,0
73	Alto Jacuí	21,4	4,1	21,4	4,1
74	Alto Jacuí	21,4	5,1	21,4	5,1
75	Alto Jacuí	21,4	2,0	21,4	2,0
76	Alto Jacuí	21,4	1,8	21,4	1,8
77	Alto Jacuí	21,4	2,1	21,4	2,1
78	Alto Jacuí	21,4	1,7	21,4	1,7
79	Alto Jacuí	21,4	5,4	21,4	5,4
80	Alto Jacuí	21,4	0,7	21,4	0,7
81	Alto Jacuí	21,4	0,0	21,4	0,0
82	Alto Jacuí	21,4	0,2	21,4	0,2
83	Alto Jacuí	21,4	2,6	21,4	2,6
84	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
85	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
86	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
87	Alto Jacuí	21,4	0,2	21,4	0,2
88	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
89	Alto Jacuí	21,4	1,7	21,4	1,7
90	Alto Jacuí	21,4	0,6	21,4	0,6
91	Alto Jacuí	21,4	0,2	21,4	0,2
92	Alto Jacuí	21,4	8,7	21,4	8,7
93	Alto Jacuí	21,4	1,0	21,4	1,0
94	Alto Jacuí	21,4	2,2	21,4	2,2
95	Alto Jacuí	21,4	0,4	21,4	0,4
96	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
97	Alto Jacuí	21,4	0,7	21,4	0,7

Tabela A4 (continuação) Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{\text{crítica}}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).

Amostra	Grupo/Localidade	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i
98	Alto Jacuí	21,4	0,4	21,4	0,4
99	Alto Jacuí	21,4	3,6	21,4	3,6
100	Alto Jacuí	21,4	3,8	21,4	3,8
101	Alto Jacuí	21,4	1,6	21,4	1,6
102	Alto Jacuí	21,4	2,8	21,4	2,8
103	Alto Jacuí	21,4	0,6	21,4	0,6
104	Alto Jacuí	21,4	3,9	21,4	3,9
105	Alto Jacuí	21,4	5,9	21,4	5,9
106	Alto Jacuí	21,4	7,3	21,4	7,3
107	Alto Jacuí	21,4	2,4	21,4	2,4
108	Alto Jacuí	21,4	0,6	21,4	0,6
109	Alto Jacuí	21,4	1,6	21,4	1,6
110	Alto Jacuí	21,4	2,1	21,4	2,1
111	Alto Jacuí	21,4	0,4	21,4	0,4
112	Alto Jacuí	21,4	15,7	21,4	15,7
113	Alto Jacuí	21,4	0,9	21,4	0,9
114	Alto Jacuí	21,4	3,4	21,4	3,4
115	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
116	Alto Jacuí	21,4	0,5	21,4	0,5
117	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
118	Alto Jacuí	21,4	1,4	21,4	1,4
119	Alto Jacuí	21,4	1,3	21,4	1,3
120	Alto Jacuí	21,4	1,6	21,4	1,6
121	Alto Jacuí	21,4	0,3	21,4	0,3
122	Alto Jacuí	21,4	2,7	21,4	2,7
123	Alto Jacuí	21,4	2,3	21,4	2,3
124	Alto Jacuí	21,4	2,8	21,4	2,8
125	Médio Jacuí	25,4	0,5	25,4	0,5
126	Médio Jacuí	25,4	3,3	25,4	3,3
127	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
128	Médio Jacuí	25,4	1,8	25,4	1,8
129	Médio Jacuí	25,4	0,4	25,4	0,4
130	Médio Jacuí	25,4	1,3	25,4	1,3
131	Médio Jacuí	25,4	3,9	25,4	3,9
132	Médio Jacuí	25,4	5,8	25,4	5,8
133	Médio Jacuí	25,4	6,5	25,4	6,5
134	Médio Jacuí	25,4	2,6	25,4	2,6
135	Médio Jacuí	25,4	0,2	25,4	0,2
136	Médio Jacuí	25,4	0,1	25,4	0,1
137	Médio Jacuí	25,4	3,7	25,4	3,7
138	Médio Jacuí	25,4	0,5	25,4	0,5
139	Médio Jacuí	25,4	1,5	25,4	1,5
140	Médio Jacuí	25,4	1,0	25,4	1,0
141	Médio Jacuí	25,4	4,4	25,4	4,4
142	Médio Jacuí	25,4	4,2	25,4	4,2
143	Médio Jacuí	25,4	1,5	25,4	1,5
144	Médio Jacuí	25,4	1,5	25,4	1,5
145	Médio Jacuí	25,4	0,2	25,4	0,2
146	Médio Jacuí	25,4	0,9	25,4	0,9
147	Médio Jacuí	25,4	2,7	25,4	2,7

Tabela A4 (continuação) Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{\text{crítica}}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).

Amostra	Grupo/Localidade	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i	$D^2_{\text{crítica}}$	D^2_i
148	Médio Jacuí	25,4	6,2	25,4	6,2
149	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
150	Médio Jacuí	25,4	0,7	25,4	0,7
151	Médio Jacuí	25,4	0,2	25,4	0,2
152	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
153	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
154	Médio Jacuí	25,4	1,4	25,4	1,4
155	Médio Jacuí	25,4	1,1	25,4	1,1
156	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
157	Médio Jacuí	25,4	1,3	25,4	1,3
158	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
159	Médio Jacuí	25,4	3,8	25,4	3,8
160	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
161	Médio Jacuí	25,4	1,0	25,4	1,0
162	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
163	Médio Jacuí	25,4	0,4	25,4	0,4
164	Médio Jacuí	25,4	2,4	25,4	2,4
165	Médio Jacuí	25,4	0,5	25,4	0,5
166	Médio Jacuí	25,4	1,8	25,4	1,8
167	Médio Jacuí	25,4	3,7	25,4	3,7
168	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
169	Médio Jacuí	25,4	0,6	25,4	0,6
170	Médio Jacuí	25,4	2,5	25,4	2,5
171	Médio Jacuí	25,4	0,2	25,4	0,2
172	Médio Jacuí	25,4	0,1	25,4	0,1
173	Médio Jacuí	25,4	1,6	25,4	1,6
174	Médio Jacuí	25,4	0,5	25,4	0,5
175	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
176	Médio Jacuí	25,4	0,1	25,4	0,1
177	Médio Jacuí	25,4	1,1	25,4	1,1
178	Médio Jacuí	25,4	1,3	25,4	1,3
179	Médio Jacuí	25,4	3,9	25,4	3,9
180	Médio Jacuí	25,4	0,9	25,4	0,9
181	Médio Jacuí	25,4	0,4	25,4	0,4
182	Médio Jacuí	25,4	0,7	25,4	0,7
183	Médio Jacuí	25,4	0,1	25,4	0,1
184	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
185	Médio Jacuí	25,4	1,1	25,4	1,1
186	Médio Jacuí	25,4	0,4	25,4	0,4
187	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
188	Médio Jacuí	25,4	1,9	25,4	1,9
189	Médio Jacuí	25,4	0,2	25,4	0,2
190	Médio Jacuí	25,4	0,3	25,4	0,3
191	Médio Jacuí	25,4	0,7	25,4	0,7
192	Médio Jacuí	25,4	4,6	25,4	4,6
193	Médio Jacuí	25,4	4,4	25,4	4,4
194	Médio Jacuí	25,4	1,7	25,4	1,7
195	Médio Jacuí	25,4	7,8	25,4	7,8
196	Médio Jacuí	25,4	3,4	25,4	3,4

Tabela A4 (continuação) Valores de distância crítica de Wilks ($D^2_{crítica}$) e distância de Mahalanobis (D^2_i) para as amostras separadas por localidade (rios).

Amostra	Grupo/Localidade	$D^2_{crítica}$	D^2_i	$D^2_{crítica}$	D^2_i
197	Médio Jacuí	25,4	3,8	25,4	3,8
198	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
199	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
200	Médio Jacuí	25,4	3,4	25,4	3,4
201	Médio Jacuí	25,4	1,1	25,4	1,1
202	Médio Jacuí	25,4	3,6	25,4	3,6
203	Médio Jacuí	25,4	0,8	25,4	0,8
204	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	2,7	16,4	3,0
205	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	2,3	16,4	0,9
206	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,5	16,4	1,8
207	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	7,8	16,4	9,8
208	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	8,8	16,4	10,5
209	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,2	16,4	1,9
210	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	24,8		
211	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,3	16,4	2,0
212	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,2	16,4	1,1
213	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	5,9	16,4	3,8
214	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	7,7	16,4	10,2
215	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,1	16,4	1,7
216	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,1	16,4	3,2
217	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	11,0	16,4	10,0
218	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	7,5	16,4	6,8
219	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,7	16,4	4,5
220	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	3,1	16,4	3,9
221	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	0,9	16,4	0,3
222	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	22,9		
223	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	1,6	16,4	2,5
224	Vacacaí-Ibicuí Mirim	17,8	0,1	16,4	0,2
225	Ijuí	14,0	4,6	14,0	4,6
226	Ijuí	14,0	3,7	14,0	3,7
227	Ijuí	14,0	2,6	14,0	2,6
228	Ijuí	14,0	1,0	14,0	1,0
229	Ijuí	14,0	4,5	14,0	4,5
230	Ijuí	14,0	0,5	14,0	0,5
231	Ijuí	14,0	3,8	14,0	3,8
232	Ijuí	14,0	0,2	14,0	0,2
233	Ijuí	14,0	1,3	14,0	1,3
234	Ijuí	14,0	1,3	14,0	1,3
235	Ijuí	14,0	2,3	14,0	2,3
236	Ijuí	14,0	0,9	14,0	0,9
237	Ijuí	14,0	2,8	14,0	2,8
238	Ijuí	14,0	0,8	14,0	0,8
239	Ijuí	14,0	8,6	14,0	8,6
240	Ijuí	14,0	2,8	14,0	2,8

Aspecto ilustrativo da superfície de fragmentos de cerâmica da tradição Tupiguarani, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) –

Figura A 1. Micrografia obtida por MEV para a superfície de um fragmento liso sem pintura - superfície com trincas

Figura A 2. Micrografia obtida por MEV para a superfície de um fragmento liso com pintura vermelha.