

**ESTUDOS DE PIGMENTOS, PASTAS E VESTÍGIOS QUÍMICOS DE CERÂMICA
TUPÍ DO SÍTIO GRAMADO (BROTAS, SÃO PAULO - BRASIL)**

*STUDIES OF PIGMENTS, PASTES AND CHEMICAL VESTIGES ON THE TUPI
CERAMIC FROM GRAMADO ARCHAEOLOGICAL SITE (BROTAS, SÃO PAULO
STATE – BRAZIL)*

Marianne Sallum
Carlos Roberto Appoloni
Agustin Ortiz
Gregório Ceccantini
Marisa Coutinho Afonso

Como citar este artigo:

SALLUM, Marianne; APPOLONI, Carlos R; ORTIZ, Agustin; CECCANTINI, Gregório; AFONSO, Marisa C. Estudos de pigmentos, pastas e vestígios químicos de cerâmica Tupí do sítio Gramado (Brotas, São Paulo - Brasil). In: *Cadernos do Lepaarq*, v. XV, n.30., p. 191-218, Jul-Dez. 2018.

ISSN 2316 8412



Estudo de pigmentos, pastas e vestígios químicos de cerâmica Tupí do sítio Gramado (Brotas, São Paulo - Brasil)*

Marianne Sallum^a

Carlos Roberto Appoloni^b

Agustin Ortiz^c

Gregório Ceccantini^d

Marisa Coutinho Afonso^e

Resumo: Este trabalho apresenta a análise arqueométrica da cerâmica Tupí do sítio arqueológico Gramado, no município de Brotas (Estado de São Paulo, Brasil), combinando análises elementais e análises de vestígios químicos. O objetivo foi analisar detalhes e processos tecnológicos das vasilhas que não são possíveis de detectar a olho nu, ou em observações de microscopia de luz, como composição dos pigmentos, pastas cerâmicas e vestígios químicos. As análises apontaram para três dados relevantes: i) pintura foi feita com corante ou pigmento mineral, principalmente óxido de ferro, óxido de manganês e silicato não identificado; ii) a pasta cerâmica era muito homogênea, com algumas variações na composição; iii) a variedade de componentes dos vestígios químicos e suas intensidades indicaram diferentes usos para as vasilhas, dependendo do tratamento de superfície, pintada ou plástica.

Abstract: This work presents an archaeometric analysis on Tupi people ceramics from Gramado archaeological site, at Brotas (São Paulo State, Brazil), comprising both elemental analysis and chemical vestige analysis. Our goal was to analyze technological processes about the pottery that are not possible to be detected by the naked eye nor light microscopy like composition of pigments, ceramic paste and chemical vestiges. The analysis showed three relevant results: i) painting was made with mineral stains or pigments, mainly iron oxide, manganese oxide and some unidentified silicate; ii) the ceramic paste was very homogenous, with few variation of its composition; iii) the variety of components of chemical vestiges and their intensities indicated several different uses for the ceramics depending on the surface treatments such as painting or textures.

Palavras Chave:

Arqueometria; Arqueologia Paulista; fluorescência de raios X.

Keywords:

Archaeometry, Archeology of São Paulo State, X-ray fluorescence.

* Projeto financiado parcialmente com bolsa pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo (FAPESP), Brasil.

a Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE/USP), Brasil. Pós-doutoranda em Arqueologia. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo (FAPESP), Brasil; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil. E-mail: marisallum@usp.br

b Universidade Estadual de Londrina (UEL), Brasil. Professor Associado C. do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil.

c Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México. Investigador.

d Universidade de São Paulo (USP), Brasil. (Instituto de Biociências). Professor Doutor. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil.

e Universidade de São Paulo (Museu de Arqueologia e Etnologia) (USP/MAE), Brasil. Professora Associada. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil.

INTRODUÇÃO

Povoamento da região e apresentação do sítio

Na década de 1990 os proprietários da fazenda Aparecida do Gramado, localizada no vale médio do rio Tietê, no município de Brotas, no Estado de São Paulo (Brasil), encontraram uma vasilha cerâmica com restos esqueléticos em seu interior e diversos fragmentos de cerâmica esparsos pelo terreno, durante a realização de trabalhos agrícolas na área. Por esse motivo, a Prefeitura Municipal de Brotas entrou em contato com o Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, que realizou trabalhos de prospecção e escavação arqueológica em 1994. Neste período, foram realizadas sondagens e escavações a partir das ocorrências de material em superfície e coletados poucos fragmentos líticos, alguns ossos humanos e de mamíferos, bem como pouco mais de 5000 fragmentos cerâmicos. As datações por termoluminescência (tabela 1) indicam tratar-se de um sítio colonial, porém a materialidade mostra pertencer a uma ocupação Tupí que iniciou no período pré-colonial, com exceção de alguns elementos decorativos associados à presença europeia, como os apliques de cordões de barro (Sallum, 2018). Além disso, a estratigrafia da superfície está perturbada, sendo difícil separar a ocupação pré-colonial da colonial.

Tabela 1. Datações por termoluminescência (FATEC) disponíveis para o Sítio Gramado, Brotas, SP.

Idade (anos AP)	Material	Referência
190 ± 20	Cerâmica	Afonso (2006)
400 ± 09	Cerâmica	Sallum (2011)

Na figura 1 temos um mapa com a presença dos “tupinaki” (sic.) e “tupinambá” em São Paulo.

A chegada dos colonizadores portugueses no litoral de São Paulo ocorreu já nos primeiros anos do século XVI. Mas a fundação oficial de um assentamento português foi em janeiro de 1532 (Monteiro, 1996). Apesar da presença europeia na região desde o século XVI, o ápice do período colonial em território brasileiro se dá, principalmente, com o estabelecimento dos aldeamentos religiosos e a institucionalização da exploração da mão de obra indígena. No entanto, o processo de colonização na região de Brotas ocorre de forma mais intensa somente no século XVIII, associado à chegada do colonizador português José Ribeiro da Silva Reis e o estabelecimento do aldeamento colonial “*Fazenda Velha*” às margens de um dos afluentes do rio Tietê – o rio Jacaré Pepira (IBGE, 2018).

A figura 2 exibe um mapa atual do Estado de São Paulo com a localização do município de Brotas (vale médio do rio Tietê).

Pesquisa de campo

As áreas selecionadas para escavação estavam próximas ao local onde a vasilha com os ossos humanos foi retirada. Foram estabelecidos sete pontos de sondagem ao redor da mesma com o objetivo de conhecer a profundidade da camada cultural e delimitar a área de interesse arqueológico. As sondagens atingiram uma profundidade aproximada de 80 cm cada e evidenciaram, principalmente, grande quantidade de fragmentos cerâmicos Tupí.

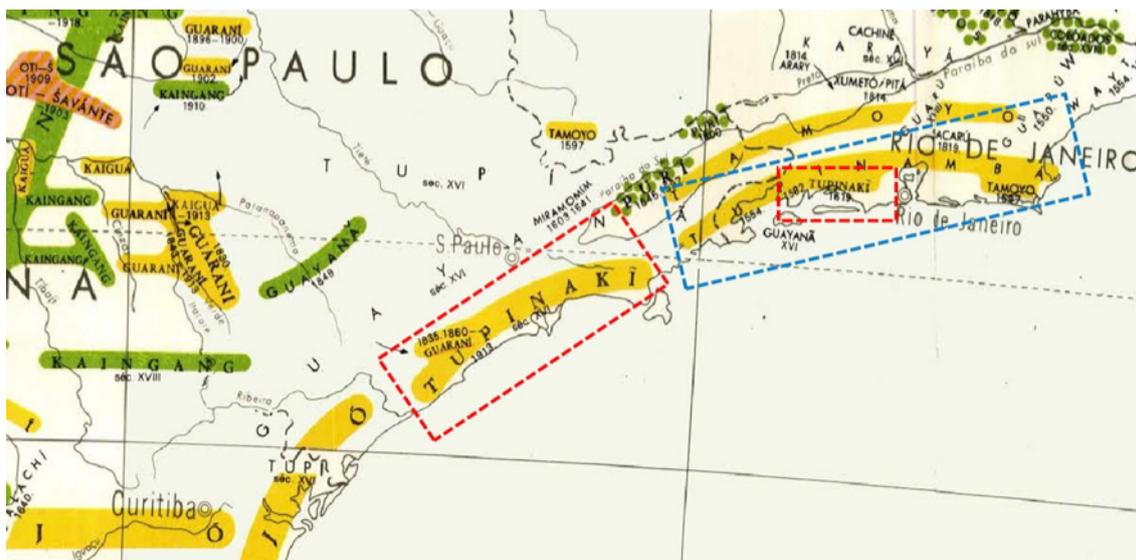


Figura 1. Detalhe do mapa Etno-histórico do Brasil e regiões adjacentes. Os retângulos vermelhos destacam os “tupinikí” e o retângulo azul à área “tupinambá” (Nimuendaju, 1981).



Figura 2. Mapa do Estado de São Paulo e localização do sítio Gramado no município de Brotas.

Na figura 3 temos a densidade de distribuição do material. É possível observar a presença de duas áreas de maior concentração.

A figura 4 mostra as quadras de escavação e o material sendo analisado no laboratório do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE-USP).

Segundo o relato de cronistas do século XVI e a associação entre a materialidade do sítio Gramado com outros sítios arqueológicos do entorno, o conjunto cerâmico em questão está associado aos povos Tupinikín que viveram no litoral e parte do interior de São Paulo no período pré-colonial e início da colonização, como podemos observar na Fig. 1. Esse conjunto é formado por uma diversidade de tratamentos de superfície, como unglados, corrugados, estocados, digitados, pinturas policromas e banhos (figuras 5 e 6). Na figura 5 D temos a presença de banho vermelho na face externa que consiste na aplicação, antes da queima, de um revestimento fino e superficial de uma camada de argila muito aguada (La Salvia e

Brochado, 1989).

Na figura 5-A temos uma vasilha provavelmente usada para processar alimentos denominada *nhaempepó*¹. As *nhaempepós* eram comumente usadas tanto para o preparo do cauim como para os beijus ou mesmo no preparo da farinha *uiatán*. Posteriormente, as raízes secas eram colocadas na água para fermentar (Staden, 1557, 2007). O caldo produzido pelo cozimento era transferido para o interior de uma outra vasilha, denominada de *Camocim*. Assim, os pedaços mastigados eram cuspidos no caldo para então formar o conteúdo que deveria ser fermentado. Tal processo de fermentação ocorria por um período de dois a três dias (Brochado, 1991; Noelli e Brochado, 1998).

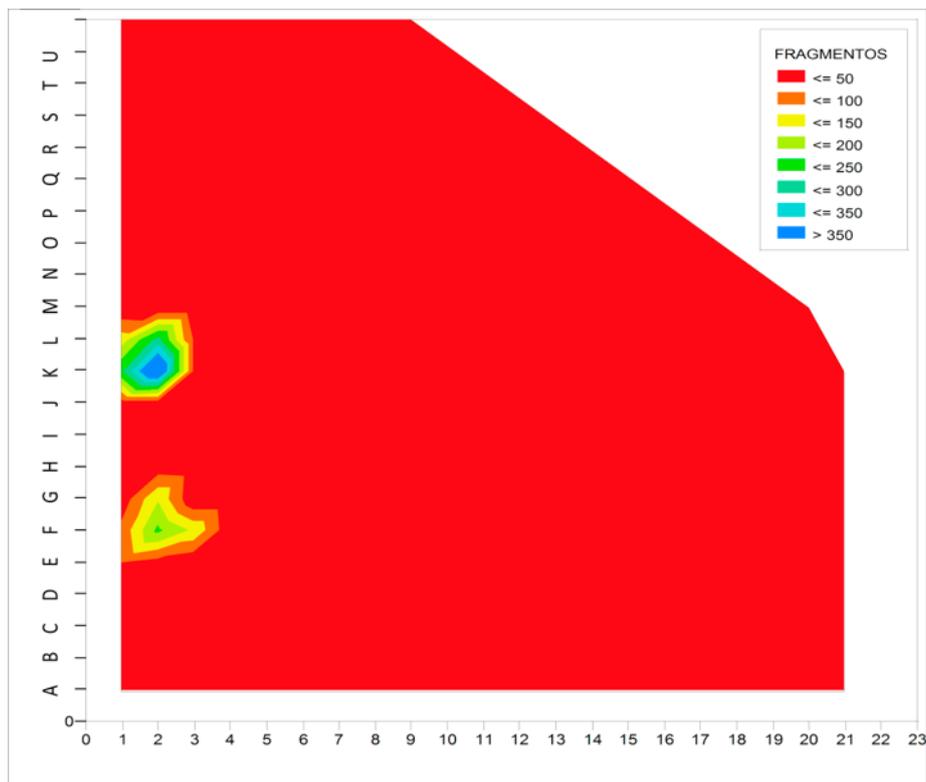


Figura 3. Diagrama de densidade de distribuição geral dos fragmentos cerâmicos, com interpolação de valores. Os valores indicam número de fragmentos e cores indicam intervalos de quantidades.

Na figura 5-B, C e D temos tigelas provavelmente usadas para servir alimento de forma coletiva, denominadas *nhaén*, que normalmente apresentam formas ovais, elípticas ou quadrangulares e possuem bordas reforçadas. A figura 5-B apresenta pintura policroma na face interna, bem como faixa vermelha logo abaixo do bojo – característica comum entre as vasilhas Tupinambá e Tupinikín.

A figura 6 mostra fragmentos com tratamento plástico. Na figura 6-E observa-se a borda reforçada com impressões unguulares.

Na figura 7 é possível observar a diversidade das vasilhas com tratamento plástico de superfície corrugada. A maioria delas possui diâmetro de boca mediano (30-40 cm) e grande (40-50 cm), sugerindo que tal tratamento era utilizado em vasilhas maiores, com exceção da figura 7-E que compreende uma borda com aplicações nodulares.

1 Entre parênteses em itálico são as denominações dos tipos de vasilhas baseadas nas etnotaxonomias documentadas no século XVI.



Figura 4. Imagens da escavação arqueológica de 1994. A, B e C, Vista geral do sítio Gramado; D, material sendo analisado em laboratório por Mônica Goulart. (Fotos do Acervo MAE-USP).



Figura 5. Diversidade de formas e tratamentos de superfície.

Análises de vestígios químicos

O princípio dos estudos com vestígios químicos na Arqueologia está centrado na ideia de que a maioria das ações humanas, tais como preparação de alimento e cozedura, produzem resíduos que são penetrados tanto no solo como nos artefatos arqueológicos. Parte desses resíduos, encontrados em forma de fluidos, pode se fixar nos poros dos materiais arqueológicos e, ao se aplicar reagentes químicos específicos, podem ser detectados mesmo muito tempo após terem sido utilizados (Barba e Lazos, 2000).

*SALLUM, Marianne; et al. Estudos de pigmentos, pastas e vestígios químicos de cerâmica Tupi do sítio Gramado (Brotas, São Paulo - Brasil)
In: Cadernos do Lepaarq, v. XV, n.30., p. 191-218, Jul-Dez. 2018.*

Os estudos com vestígios de fosfatos, por exemplo, remetem ao início do século XX, principalmente com pesquisas sobre solos, como é o caso de Arrhenius (1934) que identificou alto índice de fosfato no solo e, após análises feitas em laboratório, descobriu tratar-se de um antigo assentamento viking. Este fato despertou o interesse de arqueólogos e geógrafos que perceberam a importância dessa abordagem como forma de encontrar assentamentos humanos (Arrhenius, 1963; Mejía-Perez e Barba, 1988; Vinberg 1990).

Segundo Cañabate Guerrero e Sánchez Vizcaíno (1998), um dos primeiros trabalhos relevantes sobre o uso da análise química, especificamente com vasilhas cerâmicas, foi escrito por Von Stokarque, no qual se evidenciou a presença de azeite de linhaça em recipientes viking.



Figura 6-Diversidade de tratamentos plásticos de superfície nas cerâmicas do Sítio Gramado. A – Serrungulado; B – Roletado clássico com marcas de corrugado; C – Ungulado perpendicular; D – Ponteados e E – Borda reforçada com impressões angulares.

Na década de 1950, Feigl e Anger (1958) desenvolveram um método de análise chamado *spot-test*, que consistia em colocar em prática resultados qualitativos oferecidos por diferenças de cor que são obtidas ao aplicar um conjunto de reagentes sobre uma amostra. Posteriormente, se destacaram outros pesquisadores como Eidt (1977), Bakkevig (1980), Prosch-Danielsen e Simonsen (1988), Evershed *et al.* (1993), Cañabate e Sánchez Vizcaíno (1995), Alberto e Cañabate Guerrero (1998) e Ortiz Díaz (2010), que aprimoram diversas técnicas em vários outros países. Vinberg (1990), e mais recentemente Carter (2016), oferece bons apanhados dos trabalhos envolvendo uso de fosfatos para interpretações arqueológicas.

O uso de análises químicas incorporadas ao estudo de assentamentos da época pré-hispânica foi colocado em prática, inicialmente, no *Instituto de Investigaciones Antropológicas* (UNAM/México), tendo essa técnica de datação sido desenvolvida a partir das pesquisas empreendidas por Manzanilla, particularmente no Estado de Puebla, e Hirth, com seus estudos realizados em Morelos. Mas foram Barba e Bello (1978) quem de fato inovaram, combinando a análise de fosfato com outras modalidades de análise química, tais como enxofre, carbonatos, pH e também cores, a partir de pesquisas empreendidas em sítios arqueológicos localizados em Terremote (Distrito Federal) e também no Vale de Xochicalco. Concomitantemente,

diversos outros pesquisadores se dedicaram a combinar o grau de enriquecimento químico de diferentes tipos de solo à atividade humana, visando identificar e compreender características relevantes observadas em áreas dedicadas às mais diversas atividades cotidianas, a exemplo de locais relacionados ao armazenamento e consumo de alimentos, descanso ou ainda descarte, bem como atividades de caráter especificamente ritual, a exemplo do que pode ser visto nos trabalhos dedicados aos conjuntos residenciais Maia, em Cobá (Quintana Roo), a partir dos estudos realizados por Barba e Tovalín (1987), Manzanilla e Barba (1990), além de Teotihuacano de Oztoyohualco (Teotihuacan).

Assim, a identificação de vestígios químicos em artefatos cerâmicos pode contribuir no entendimento da função das vasilhas cerâmicas, proporcionando resultados que, uma vez combinados com os estudos físico-químicos, propiciam novas interpretações sobre a dieta e subsistência, bem como os processos de escolha de argilas e pigmentos, de povos do passado.

Particularmente no caso de estudos realizados no Brasil, destacam-se os trabalhos realizados por Amenomori (2005), dedicados à ocupação de grupos pescadores-coletores pré-históricos ao longo do litoral norte de São Paulo, e por Hansel *et al.* (2008), esse em especial debruçado sobre os lipídios identificados nas cerâmicas arqueológicas pertencentes ao sítio arqueológico de Rio do Meio, localizado na ilha de Santa Catarina, no município de Florianópolis/SC.



Figura 7 - Diversidade de tratamentos plásticos de superfície nas cerâmicas do Sítio Gramado. A – Corrugado clássico; B – Corrugado assimétrico; C – Corrugado perpendicular; D – Corrugado grosseiro; E – Nodulado aplicado; F – Corrugado perpendicular; G – Corrugado assimétrico; H – Corrugado perpendicular; I – Corrugado oblíquo

Fluorescência de Raios x

Diversamente às análises de vestígios químicos, que lidam com a presença de substâncias mais complexas (*i.e.* proteínas, lipídios), as análises por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) nos permitem entender a composição química ao nível elementar apontando a presença de diferentes elementos químicos.

Tais análises têm sido amplamente utilizadas desde os anos de 1960 para detectar os elementos químicos utilizados em objetos de arte ao redor do mundo (Appoloni *et al.*, 1997 e Appoloni, 2013). Esse método foi escolhido, principalmente, por não destruir a amostra e permitir respostas sobre películas superficiais, como por exemplo, os tratamentos pintados.

Há uma vasta gama de possibilidades relativas às técnicas adotadas pela química analítica – considerando a utilização de princípios físicos de propriedades da matéria – aplicadas aos estudos de objetos de arte, bem como à conservação de objetos arqueológicos. Dentre essas alternativas podemos mencionar desde técnicas termo-eleto-acústicas até as possibilidades propriamente fundamentadas em técnicas atômicas e nucleares – as quais podem ser subdivididas em destrutivas, semidestrutivas e destrutivas –, comumente adotadas em casos onde faz-se necessária a identificação de diferentes tipos de materiais ou técnicas, além da conservação preventiva de objetos de arte. Alguns museus do mundo já vincularam laboratórios de Física aos seus espaços de pesquisa, havendo exemplos de experiências exitosas no *Musée du Louvre* de Paris e no *Metropolitan Museum of Art* de Nova York (Appoloni *et al.*, 2008).

A Física pode contribuir na compreensão e na reconstrução das múltiplas histórias relacionadas aos artefatos cerâmicos, bem como às pessoas que os produziram, a partir do entendimento das escolhas tecnológicas nas diversas etapas da confecção, ora na escolha da fonte de matéria-prima, ora no uso de pigmentos. Métodos físicos a exemplo da fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF), assim como a transmissão de raios gama (γ), permitem identificar elementos químicos presentes numa amostra cerâmica e também evidenciar peculiaridades de composição das pastas (Silva *et al.*, 2005). A EDXRF, por sua vez, compreende uma técnica não-destrutiva, multielementar, a qual, devido ao avanço de sistemas portáteis – com detectores não-criogênicos de alta resolução em energia eletrônica nuclear compactada –, possibilita a realização de medidas *in situ* (Appoloni *et al.* 2001, 2007, 2008).

Assim, o número de pesquisas arqueométricas vem aumentando perceptivelmente no Brasil, em aplicações diversas a exemplo das análises de artefatos arqueológicos ou, ainda, no aprofundamento de dados relativos à utilização de fontes de argila, seja na composição das pastas e pigmentos – contribuindo na interpretação das sequências da cadeia operatória – ou na escolha das matérias-primas, passando pela análise do uso, manutenção e descarte das vasilhas cerâmicas.

Para as análises EDXRF foi escolhida uma amostra de fragmentos cerâmicos que pudesse contemplar uma diversidade de pigmentos e pastas. As análises foram aplicadas nas superfícies do material com o objetivo de compreender a natureza dos pigmentos utilizados, e em qual momento do processo eles foram utilizados, bem como a constituição da pasta. As análises de EDXRF realizadas foram quali-quantitativas e não apenas qualitativas, pois como os resultados apresentam as áreas líquidas dos picos, com as quais é possível realizar razões entre elas, que são independentes das sensibilidades e fatores geométricos, fornecem dados quantitativos relativos entre as concentrações.

OBJETIVO

Este estudo teve por objetivo analisar a composição de elementos químicos (constitutivos e decorativos) das vasilhas do sítio Gramado, bem como vestígios de substâncias químicas nelas impregnadas, de forma a tentar entender seus possíveis usos, processos construtivos e escolhas tecnológicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para as análises arqueométricas foram aplicados dois tipos de métodos, explicados adiante: *i*) identificação de vestígios de substâncias químicas para detectar fosfatos, ácidos graxos, carbonatos, resíduos proteicos e o potencial de hidrogênio; *ii*) fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF), para a análise elementar de pasta e pigmento. Para cada conjunto de análises foi usado um conjunto de fragmentos cerâmicos de amostra, visto que algumas análises eram destrutivas (vestígios). Na figura 8 temos os fragmentos utilizados nas análises de vestígios químicos. A figura 10 apresenta os fragmentos da análise de fluorescência de raios X. Assim, são apresentados separadamente, em itens correspondentes ao tipo de abordagem arqueométrica, os materiais e os respectivos procedimentos analíticos.

VESTÍGIOS QUÍMICOS

Materiais para análise de vestígios de substâncias

Para as análises de vestígios químicos, foi selecionada uma amostra de fragmentos priorizando a diversificação de formas e tratamentos de superfície. A técnica de *spot-test* foi escolhida por já ter oferecido bons resultados em pesquisas semiquantitativas realizadas em diversos contextos arqueológicos, não somente mesoamericanos mas também em estudos desenvolvidos na Espanha, Israel e Itália, dentre outros. A razão para se aplicar essas técnicas mais simples está na necessidade de serem identificadas evidências de enriquecimentos, para posterior aplicação de métodos mais precisos e avançados, como a cromatografia a gás de alta resolução (HPLC) nos casos em que houver bons resultados.

O critério de seleção das amostras para análise de vestígios de substâncias teve como finalidade abranger uma diversidade de formas e tratamentos de superfície (Fig. 8), sem privilegiar a localização dos fragmentos dentro do sítio. Dessa forma, não foi nosso objetivo criar um mapa com áreas de concentração e ausência de cada indicador químico, mas sim evidenciar características que possam fornecer informações importantes sobre a função de cada vasilha a que pertencia o fragmento.

Na figura 8 são mostrados os fragmentos utilizados na análise de vestígios químicos. Esses fragmentos não existem mais, pois foram moídos na preparação, uma das limitações do método.

Assim, para o material do sítio Gramado, as amostras de cerâmica foram trituradas e os testes químicos foram realizados com o material cerâmico em pó, a fim de identificar os vestígios presentes nos poros do material. Neste caso, as análises foram realizadas com a cerâmica, mas não com o solo, pois a intenção era relacionar as escolhas tecnológicas com os possíveis usos das vasilhas.

Foram feitas provas químicas em 15 mostras de cerâmica, visando identificar a presença de diversas substâncias químicas, a saber: carbonatos, fosfatos, resíduos proteicos, resíduos lipídicos e pH. Do total, foram analisados doze fragmentos coletados na etapa de campo de 1994, durante escavação arqueológica, e três da coleta de superfície de 2009.

A análise de vestígios foi feita na *Universidad Nacional Autónoma de México*, no Laboratório de Prospecção Arqueológica, conforme ilustrado na figura 9.

Fosfato

Tem origem em tecidos ósseos, urina, fezes e restos de carne e pele. A estabilidade química é uma característica dos fosfatos, podendo permanecer por muito tempo no sítio onde foram depositados, tendo essa prova sido inicialmente desenvolvida por Eidt (1977).

Ácidos graxos

Os lipídeos ficam impregnados na argila, em função da caracterização da matriz argilosa (cerâmica), permanecendo desta forma protegidos de interferências externas (Heron e Evershed 1993). Esta prova se resume na análise da quantidade de ácidos graxos de uma amostra, a partir da presença e permanência de bolhas. O aparecimento de ácidos graxos reflete substâncias como gordura, óleos ou resinas, presentes em zonas de preparação de alimentos, banheiros ou espaços rituais (Barba *et al.*, 1991).

Carbonatos

Carbonatos correspondem a sais inorgânicos, sendo o mais comum deles o calcário ou carbonato de cálcio. Através desta prova podemos evidenciar a presença de sedimentos e “estucados” - derivados marinhos de concha de animais e concreções de cavernas. Fundamenta-se na reação efervescente com ácido clorídrico, liberando bolhas de hidrogênio. Então é estabelecida uma escala de 0 a 5, visando diferenciar níveis de intensidade, portanto, a efervescência é indicativa da quantidade de carbono na amostra.

SÍTIO GRAMADO - Análise de vestígios químicos

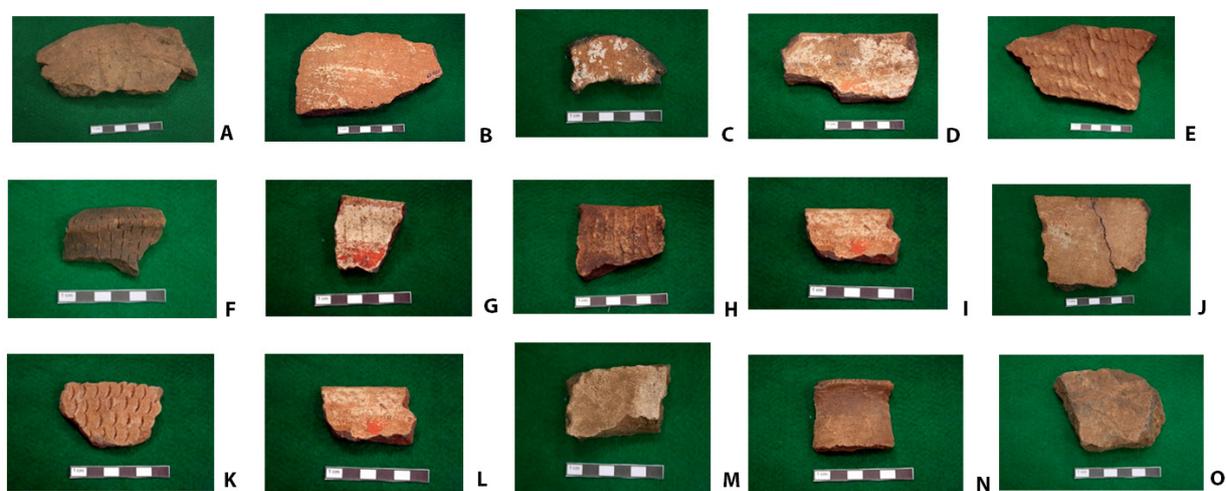


Figura 8. Fragmentos utilizados na análise de vestígios químicos (destrutiva). A.; B. GR 1587; C. GR 1949; D. GR 2209; E. GR 2340; F. GR 3283; G. GR 3524; H. GR 3992; I. GR 4605; J. GR 4228 e 4234; K. GR 2145; L. GR 315; M. GR 5000; N. GR 5001; O. GR 5002

Resíduos proteicos

Correspondem ao produto da decomposição de compostos que continham proteína, indicando a presença de produtos animais ou vegetais tais como sangue e carne, ou que refletem a preparação de alimentos e/ou rituais, tais como oferendas e sacrifícios. Essa prova consiste em identificar os resíduos de proteína ao reagirem com um agente alcalino, liberando amoníaco na forma de gás. A amônia é detectada com o papel indicador universal de pH. É observado um valor de escala 0-14, contudo, somente a partir do valor oito pode ser considerada a presença de resíduos proteicos.



Figura 9 — Imagem de etapa da análise de vestígios de fosfatos

Potencial de Hidrogênio - pH

É possível identificarmos a acidez e a alcalinidade e, para realizarmos essa verificação, foi criada uma escala fundamentada na concentração de íons hidrônio em uma solução ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$). Uma das aplicações do pH é a identificação de cinzas no contexto arqueológico, ou seja, a localização dos lugares onde se realizou combustão. Particularmente na cerâmica, é possível identificar se essa foi exposta ao fogo ou não após o processo de queima (Barba *et al.*, 1991).

MÉTODO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Materiais para análise de fluorescência de raios x

O critério de escolha consistiu na seleção de fragmentos com pigmentos, de categorias estruturais e vasilhas diferentes, como: base, borda e bojo, além de fragmentos com tratamento plástico, bem como paredes com pigmento e tratamento plástico, lisas e com espessuras diversas.

Foram selecionados oito fragmentos cerâmicos do sítio Gramado, coletados em subsuperfície na etapa de campo de 1994. Um segmento do fragmento, de base GR-1949, passou pela análise de vestígios químicos e também pela análise física, possibilitando uma análise comparativa dos resultados das duas técnicas.

As medidas foram realizadas no laboratório do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, utilizando o sistema de medidas de EDXRF portátil do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina.

O método de medida consistiu na irradiação das amostras com raios x buscando identificar e medir, de forma simultânea, os diferentes elementos químicos inorgânicos presentes no fragmento cerâmico, de forma a inferir a respeito dos elementos majoritários e minoritários da pasta cerâmica.

Na Figura 10 são apresentados os materiais estudados por fluorescência de raios x.

As medidas foram realizadas com o sistema PXRf-LFNA-03 de medidas de EDXRF portátil, composto por: detector de raios x tipo Si-PIN (resolução de 149 eV para a linha de 5,9 keV Mn, com janela de Be de 0,5 mil, modelo XR-100CR (AMPTeK Inc.); fonte de alta tensão com amplificador, modelo PX2CR, analisador multicanal modelo MCA8000A; computador portátil para aquisição e armazenamento dos dados; excitação das amostras com um mini tubo de raios x, com alvo de Tungstênio e 4W de potência (10-40kV, 0-100 μ A, foco de 5mm de diâmetro) (MOXTEK Inc.); posicionador para o conjunto de excitação-deteccção, com graus de liberdade de translação e rotação. Todo o sistema é portátil e pode ser utilizado para medidas no local de amostragem, como mostra a Figura 11.

As mensurações foram feitas e expressas nos espectros nos quais os picos (linhas $K\alpha$ / $K\beta$ emitidas pelos elementos da amostra) representam a quantidade de raios x (eixo y) e suas respectivas energias (eixo x) nas seguintes condições de medida: tensão no tubo de 20KV e corrente de 4 μ A.

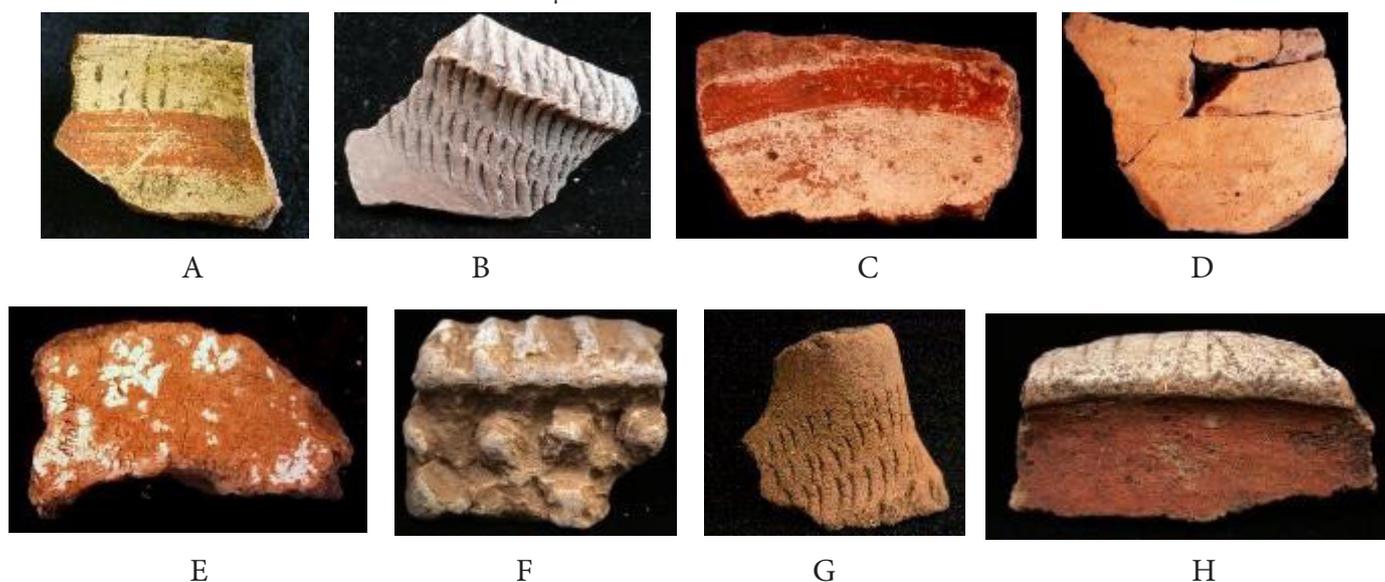


Figura 10 – Fragmentos para análise de fluorescência de raios x. A- GR 238; B- GR 270; C- GR 1406; D- GR1583; E- GR1949; F- GR 2316; G- GR 3542; H- GR 4663.



Figura 11 – Sistema portátil de EDXRF da Universidade de Londrina.

ANÁLISE E EXPLORAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos foram expressos em tabelas ou gráficos e analisados simplesmente por ponderação lógica. Alguns resultados foram apresentados com estatística descritiva, com médias, desvios padrão ou erro-padrão da média, conforme a adequação dos dados. Como este trabalho é de caráter exploratório e não há a possibilidade de analisar muitos materiais por métodos destrutivos, optou-se por não trabalhar com amostras grandes nem testes convencionais de estatística paramétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vestígios químicos

A tabela 2 apresenta um sumário referente aos testes de resíduos químicos. Nela são apresentadas as peças cerâmicas e resultados na forma binária (0 – ausência; 1 - presença).

Tabela 2 – Características das cerâmicas e resultados dos testes de resíduos químicos. TPS- tratamento plástico de superfície; PI- pintura; RG- resíduos de ácidos graxos; RP- resíduos de proteínas; CO₃⁻- carbonatos; pH- acidez/alcalinidade; P- fosfato. (0= ausência; 1= presença).

Peça	Classe	TPS	PI	RG (0-3)	RP (1-12)	CO ₃ ⁻ (0-6)	pH (pH _{H₂O} = 6,45)	P (0-5)
GR 235	Base	0	0	0	9	1	6,7	5
GR 315	Borda	1	0	0,5	9	0	6,91	2
GR 1587	Parede	0	1	0	7	1	7,14	4
GR 1949	Borda	0	1	0	6	0	6,27	5
GR 4605	Borda	0	1	1	6	1	6,78	3
GR 2145	Parede	1	0	0	9	1	6,29	1
GR 2209	Borda	0	1	0	9	0	6,83	5
GR 2340	Parede	1	0	1	8	1	6,56	3
GR 3524	Borda	0	1	0,5	9	0	6,98	4
GR 3283	Borda	1	0	0	7	1	6,64	2
GR 4228	Parede	0	1	1	X	6	8	3
GR 5000	Borda	1	0	0	6	1	7,6	1
GR 5001	Parede	0	1	0,5	6	1	7,65	4
GR 5002	Parede	0	0	0,5	7	1	7,23	1
GR 3992	Borda	1	0	0,5	7	1	7,08	4

Observou-se (Tab. 2) o índice de fosfato máximo (cinco) em três fragmentos – GR 1949, 235 e 2209 (figura 8 – C, A e D) – e valor quatro nos fragmentos GR 3524, 1587, na peça sem número e na GR 3992 (figura 8 – G, B e N). Essas presenças relativamente elevadas de fosfatos são indicadoras de uso, provavelmente na estocagem, preparação ou cocção de alimentos proteicos, ou seja, principalmente carnes de animais, ou sangue.

Também é possível notar na tabela 2 que a maior parte das cerâmicas não apresentava resíduos graxos, e algumas peças apresentavam pequenas quantidades (0,5 e 1,0). Encontraram-se os maiores índices de ácidos graxos em dois fragmentos de bojo, ambos com tratamento de superfície plástico (GR 2340) e pintado (GR 4228) (figura 8 – E e J). A presença de resíduos graxos pode estar relacionada tanto à estocagem/preparação de alimentos quanto à própria preparação de pigmentos

para a cerâmica, que envolve extratos vegetais como verniz sobre os pigmentos minerais.

Observa-se também que a maior ocorrência de carbonatos, numa escala de 0 a 6, apareceu com valor 1, e apenas a amostra GR 4228 (figura 8 - J) apresentou valor máximo.

A figura 12 está dividida em gráficos de A até E, representando cada prova química aplicada ao conjunto de fragmentos cerâmicos, e apresenta a distribuição de frequências relativas de cada resultado. É possível perceber uma grande diversidade de resultados, com fragmentos diversos apresentando toda a gama de resultados possíveis. Nota-se uma distribuição dos níveis de fosfato (0-5) quase equivalentes, ressaltando uma quantidade maior com valor quatro e ausência de ocorrências com valor 0. Nota-se ainda a variação do pH das amostras e pode-se observar que a maior parte está entre os valores de 6 a 7, e apenas o fragmento GR 4228 (figura 8 J) apresentou valor oito de pH (tabela 2), porém não é um valor consideravelmente alto. A disparidade dos resultados entre as peças é sugestiva de aplicações diferenciais entre algumas delas, e não diferenças no processo de sua produção.

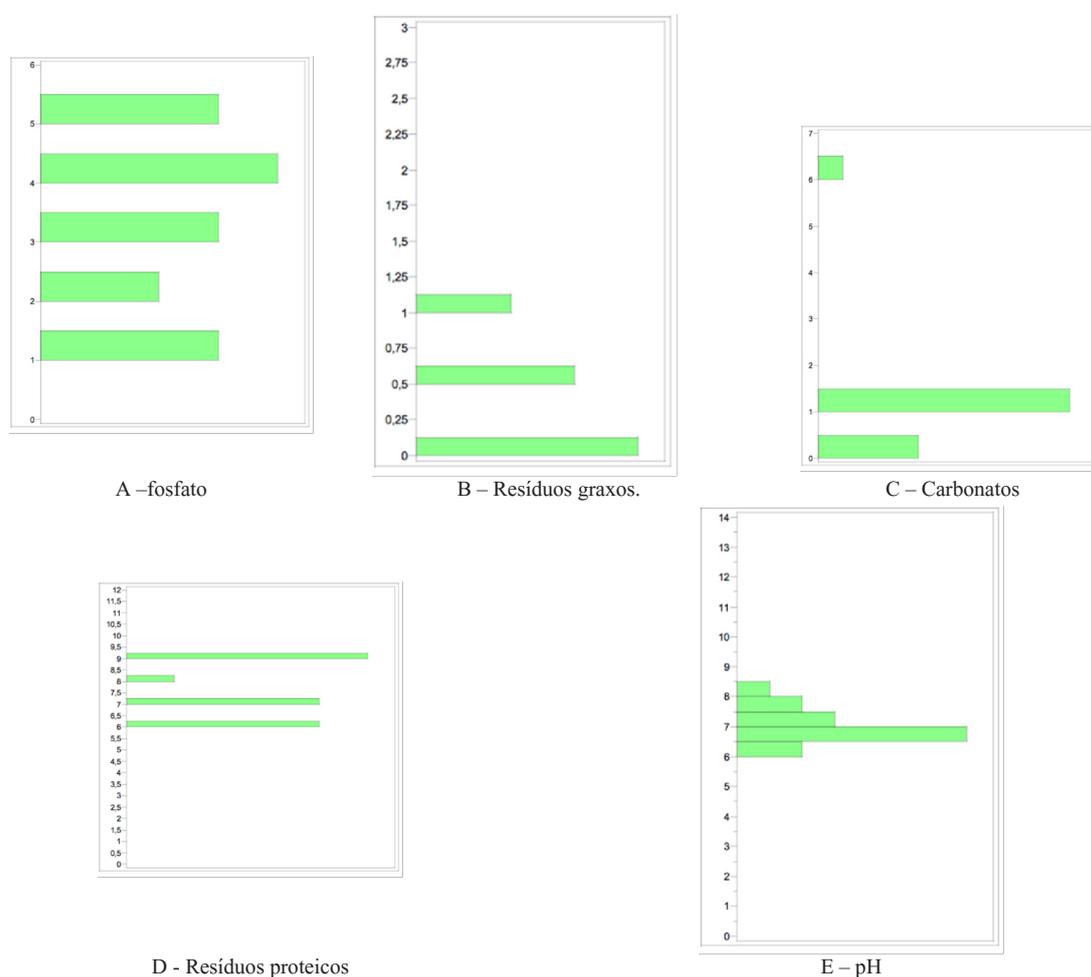


Figura 12 – Distribuição de frequências relativas dos resíduos químicos no conjunto das cerâmicas.

Na figura 12-D verifica-se, numa escala de 1-12 para ocorrência de proteínas, que a maior quantidade de ocorrências possui valor 9. As demais evidências estão distribuídas de forma equilibrada entre os valores 6 e 7, e pouca quantidade com valor 8. A tabela 3 mostra a ocorrência de altos valores de proteínas (9) em algumas peças, conforme o tipo de tratamento de superfície. A presença de valores elevados para proteínas, independentemente do tipo de tratamento de superfície (plástico ou pintado), é sugestiva de uso das peças em estocagem/preparo de alimentos, mas também pode sugerir outra hipótese: a de que

algum material proteico possa ter sido usado como aglutinador ou fixador de pigmento. Por longa tradição histórica, desde a idade antiga, pintores e restauradores usaram proteínas animais – tais como albumina de ovo, cola-de-peixe, colágeno de couro (gelatina) ou caseína de leite – para a aglutinação ou fixação de pigmentos em superfícies como telas, tecidos, cerâmicas ou afrescos (Casoli *et al.* 1991, Purinton e Watters 1995, Vandenabeele *et al.* 2000).

Tabela 3 - Presença de resíduos proteicos com valor 9 divididas por classe e tipo de tratamento de superfície:

Fragmento	Classe	Tratamento de superfície	Pintura
GR 235	Base		
GR 2145	Bojo	X	
GR 315	Borda	X	
GR 2209	Borda		X
GR 3524	Borda		X

Na figura 13 os valores e as barras de erros são significativamente diferentes entre fragmentos com tratamento plástico e ausência ou presença de fosfato. Verificou-se que o tratamento plástico, tanto em bordas, como em bojo apresentou baixa ou quase nula presença de fosfato. Isso dá a entender que as peças com tratamento de superfície plástico não tinham uso associado à deposição de fosfatos, ou seja, provavelmente não eram usadas para deposição de sangue, carnes, fezes ou urina. Podem ser especuladas outras finalidades como: armazenar água, armazenar de grãos, armazenar ou fermentar bebidas.

Na figura 14 observaram-se valores diferentes entre os fragmentos com tratamento pintado e a presença de fosfato. Os fragmentos com pintura, tanto bordas como bojo, apresentaram maior ocorrência de fosfato. A presença maior de fosfato nas vasilhas pintadas é sugestiva de que elas tenham sido empregadas no armazenamento ou preparação de alimentos com carnes, ou coleta de sangue.

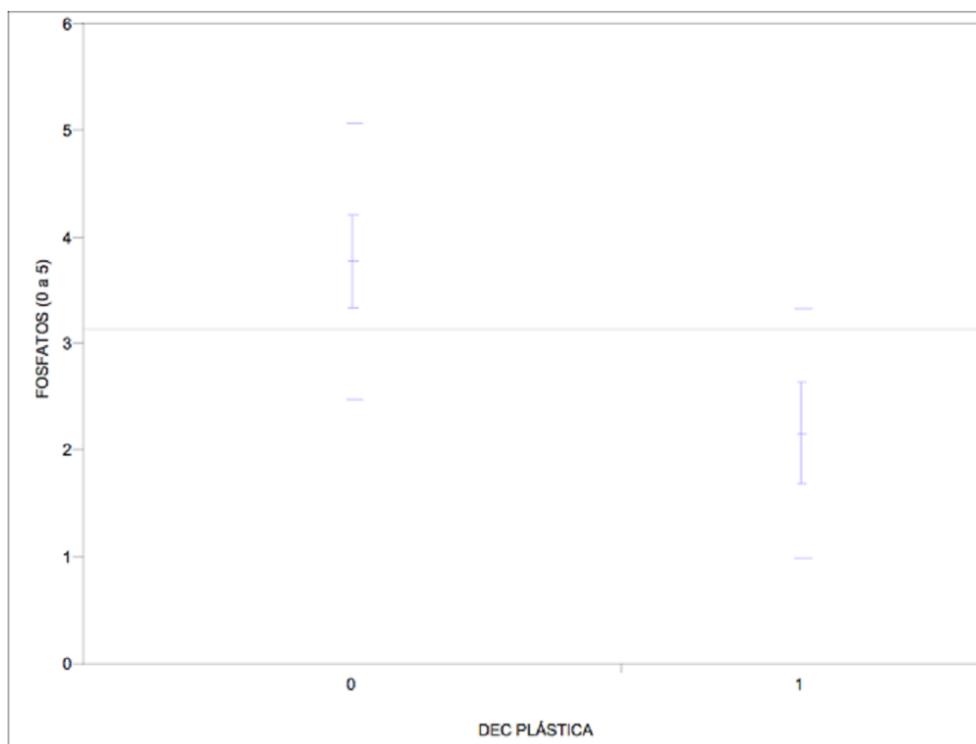


Figura 13 - Distribuição do tratamento de superfície plástico e fosfato (barra central é a média, 1ª barra horizontal é o erro padrão da média e as barras periféricas são o 1º desvio padrão).

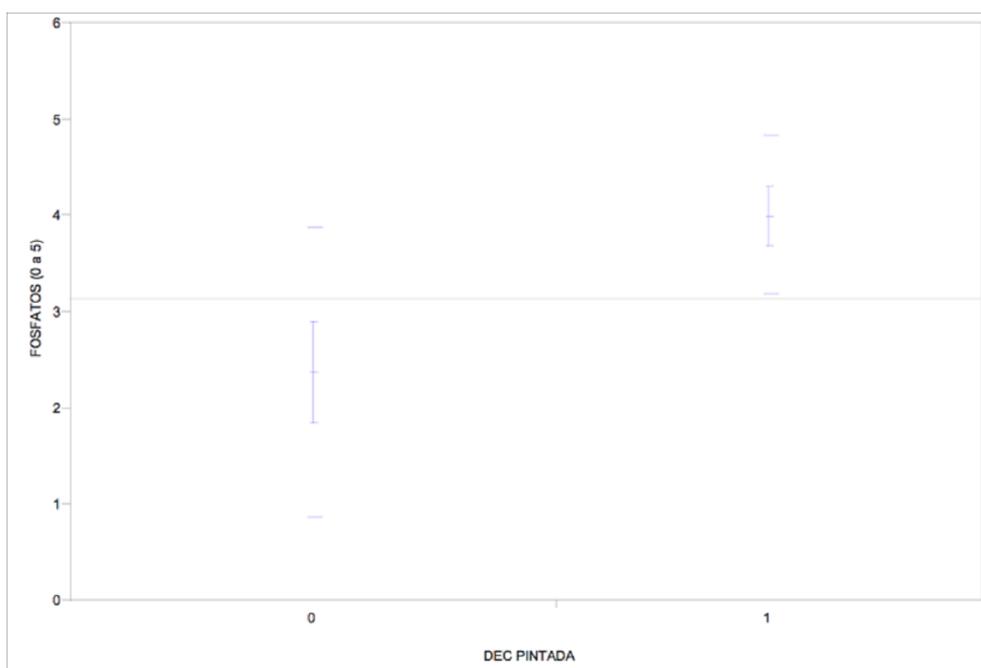


Figura 14- Distribuição da tratamento pintado e fosfato (barra central é a média, 1ª barra horizontal é o erro padrão da média e as barras periféricas é o desvio padrão).

Na figura 15 verifica-se que o fragmento GR 4228 (figura 8J) apresentou valores diferentes dos demais, tanto no que diz respeito à presença de carbonatos quanto de pH.

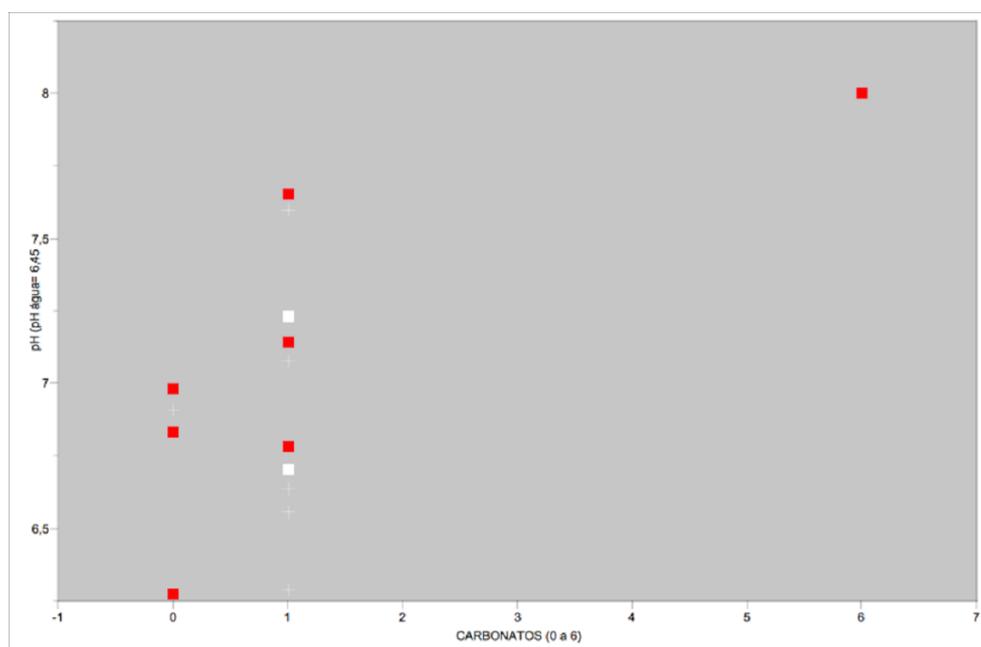


Figura 15 - Distribuição de carbonatos e pH. A peça GR 4228 é o ponto isolado à direita.

Na figura 16 observa-se a comparação entre carbonatos e resíduos graxos e é evidente que o fragmento GR 4228 (figura 8J) se destaca dos demais de forma significativa.

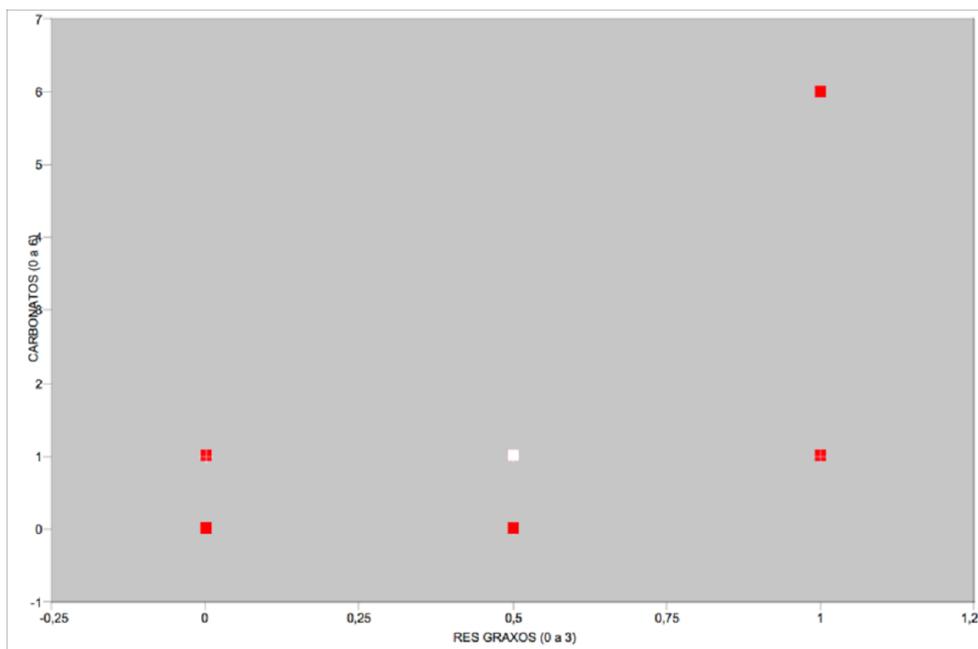


Figura 16 – Distribuição de carbonatos e ácidos graxos. A peça GR 4228 é o ponto isolado à direita e em cima.

O fragmento GR 4228 (figura 8J), no sítio Gramado, apresentou pH=8, acompanhado de um valor elevado de carbonato (6), destoando significativamente dos demais fragmentos, contudo o valor de pH não é alto o suficiente para afirmar a presença de combustão e, sim, a carbonatação da cerâmica, que ocorre através de uma reação química onde a cerâmica pode conter sais (seja da sua própria pasta ou, ainda, do meio de onde foi retirada) e, ao entrar em contato com a água, podem apresentar-se na superfície da cerâmica, provocando um aumento de pH que, no entanto, provêm normalmente de cálcio ou sulfatos de cálcio.

O alto índice de carbonatos no solo pode ser indicador da abundância de estruturas construídas com cal – conforme apontam Barba e Mejía Pérez (1994) ao descreverem uma área habitacional do sítio arqueológico de Cobá (Quintana Roo-México) – que, ao desintegrarem-se, misturam-se com o solo. Porém, como tal ocorrência não seria possível no contexto de Brotas-SP, a concentração de resíduos químicos como fosfato, além da variação de pH em uma das áreas, foi interpretada como ocorrência de uma variedade de atividades domésticas associadas a fontes de calor e consumo de alimentos.

Segundo Barba e Mejía Pérez (1994), a presença de fosfato em áreas habitacionais indica atividade de preparação e consumo de alimentos. Podemos inferir que os fragmentos GR 235 e GR 2209 tenham sido utilizados para processamento e consumo de alimentos, graças à combinação de fosfato e resíduos proteicos apresentados de forma elevada.

A tabela 2 mostra claramente em seus resultados que existe uma relação direta entre a presença de fosfato e o tratamento de superfície nas cerâmicas do sítio Gramado. As bordas pintadas GR 2209 e GR 3524 apresentaram maior concentração de fosfato, assim como alto índice de resíduos proteicos, o que pode indicar a presença de sangue, carne e ossos e, devido ao tamanho das vasilhas, é descartada a utilização para armazenamento de alimentos, podendo sugerir a sua utilização para servir alimentos – e, devido ao tamanho das vasilhas, coletivamente.

As cerâmicas com tratamento plástico apresentaram pouca ou quase inexistência de fosfato, exceto o fragmento GR 3992 (figura 8 H).

Com relação aos resíduos proteicos, observou-se que dois fragmentos, GR 315 e GR 2145, possuíam índice elevado (figura 8 M e L), além de características formais semelhantes: vasilhas com diâmetro de boca pequenos com espessura fina.

Ao todo a análise química do sítio Gramado mostrou que, apesar de um número reduzido de amostras, a cerâmica apresentou variedade considerável de resultados químicos. Observou-se uma diferença significativa de presença de fosfato entre as cerâmicas com tratamento pintado e plástico, porém existe uma característica comum entre elas: todos os fragmentos plásticos ou pintados, e com alto índice de resíduos proteicos, constituem-se de vasilhas pequenas. A presença de fosfatos pode ter vários significados e deve ser avaliada de forma mais ampla. O mais provável é indicar a presença de resíduos como carnes ou outra proteína animal (não necessariamente para alimentação) como sangue, fezes ou até mesmo de resíduos de minerais mais ricos em fosfato, que podem fazer parte de pigmentos (Galembeck et al. 2007). Por mais que atualmente o uso fezes (animais ou humanas) possa parecer algo desagradável, muitas fezes animais e humanas encontravam utilidade na preparação de materiais derivados.

Fluorescência de raios x

Esse tipo de análise gera espectros de raios x emitidos pela amostra, como o exemplo da figura 16, que não são de interpretação intuitiva ou habitual para a maioria dos arqueólogos e leitores. Por este motivo, a figura 17 é aqui usada para explicar como os espectros seguintes devem ser interpretados. O eixo y mostra as contagens para a energia de raios x, já o eixo x mostra a energia dos raios x de resposta de cada elemento químico detectado (Ar, Fe, Mn, Ti, Si), chamados de raios x característicos. Cada elemento pode ser identificado por um ou dois picos, denominados $K\alpha$ e $K\beta$, que correspondem às camadas eletrônicas que são excitadas pelos raios x, e que emitem energia na forma de fluorescência. Dessa forma, podem ser identificados no espectro os picos dos seguintes elementos, da esquerda para a direita: Si, Ar, K, Ca, Ti, Mn e Fe. Apenas Ar não é de interesse neste contexto, visto que é um pico gerado em resposta à presença desse elemento gasoso no ar atmosférico, existente entre a amostra e o detector, portanto é apenas um ruído. Os outros elementos citados são típicos dos minerais que compõem a pasta de argila, o engobo ou as linhas de pintura. Nos espectros subsequentes aparecerão estes mesmos picos/elementos nesta ordem, mas com diferentes alturas de pico, indicando quantidades variáveis de cada elemento. A área líquida de cada pico (área total do pico, subtraída das contagens do fundo contínuo sob a mesma) é diretamente proporcional à concentração do elemento químico correspondente na amostra.

Na tabela 4 é apresentada a ocorrência de elementos químicos em cada fragmento, conforme análises de EDXRF e comentários sobre seu significado.

Na figura 17 temos a comparação entre dois pigmentos vermelhos de peças diferentes, sendo que um deles apresenta pintura na face interna (GR 1406), enquanto no outro a pintura apresenta-se na face externa como acabamento (GR 4663). O espectro demonstra que não existem diferenças entre os dois pigmentos. No entanto, o fragmento GR 4663 apresentou potássio em sua pasta, que pode ser proveniente da própria fonte de argila (argila de melhor qualidade) ou ocorreu adição intencional de cinzas. Quanto mais potássio na pasta (hidróxido de potássio, por exemplo), melhor é a sinterização da cerâmica, o que pode fornecer, após a queima, uma cerâmica mais impermeável e mais rígida.

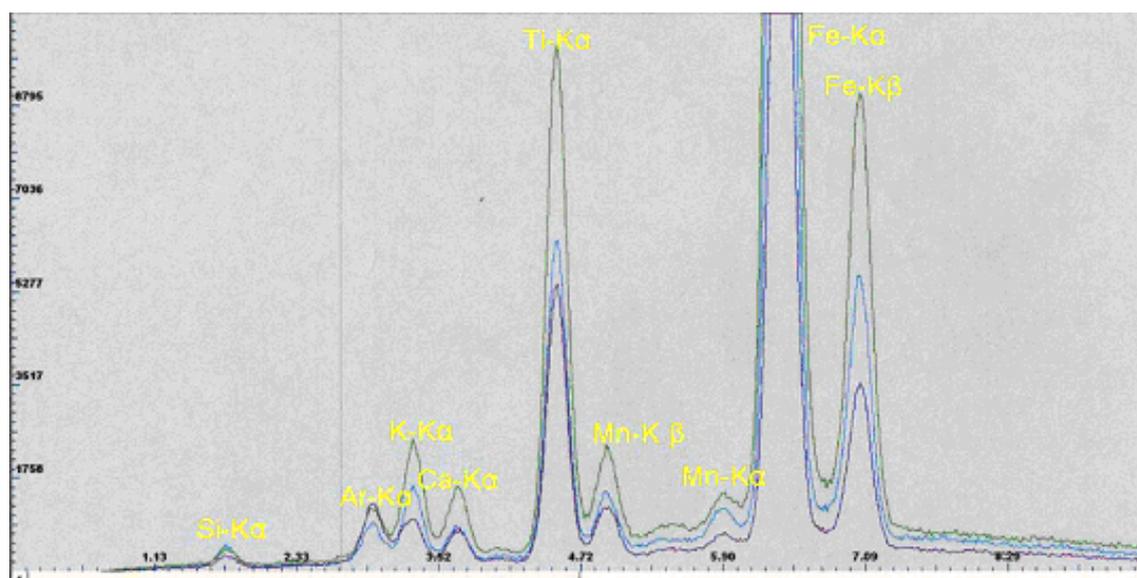


Figura 17- Espectro de fluorescência de raios x (contagens versus energia em keV). Exemplo de espectro de análise de comparação entre pigmentos de cerâmica e pasta. Fundo branco da peça (engobo) corresponde à linha verde no gráfico, medida B; lista preta da peça corresponde à linha lilás do gráfico; Pasta cerâmica, medida a corresponde à linha azul do gráfico=; K α , K β correspondem às linhas de fluorescência para diversos elementos: Fe= ferro; Si=silício; Ar= argônio; Mn= manganês; Ti= titânio.

Na figura 18 não foi observada alteração de composição da pasta entre os fragmentos GR 270, GR1406, GR238 e GR4663. Isso é indicativo de aspectos geológicos e pedológicos locais, mas também do domínio do fazer cerâmico pelas ceramistas Tupnikín do sítio Gramado. Por um lado, há uma grande homogeneidade no solo regional, que é predominantemente o latossolo vermelho escuro distrófico. Esses solos são de rochas muito antigas, de origem basáltica da Formação Serra Geral, portanto de idade Jurássico-Cretácea (Clemente *et al.* 1986). Isso restringe bastante a diversidade de matéria prima para a cerâmica. Por outro lado, a homogeneidade também indica que deve ter havido uma certa constância, ao longo do tempo, talvez de gerações, nos locais específicos de coleta da argila e de sua preparação, sem variação ou incorporação de ingredientes diversos. Esse último comentário é de certa forma especulativo, no sentido em que não se sabe a idade exata das peças estudadas. Elas podem até ter sido feitas pela mesma ceramista, de uma mesma fonte de matéria prima, mas também poderia ser o resultado de um domínio do saber cerâmico passado entre gerações, que também permitiria manter a homogeneidade das pastas, mesmo entre peças separadas por um longo tempo.

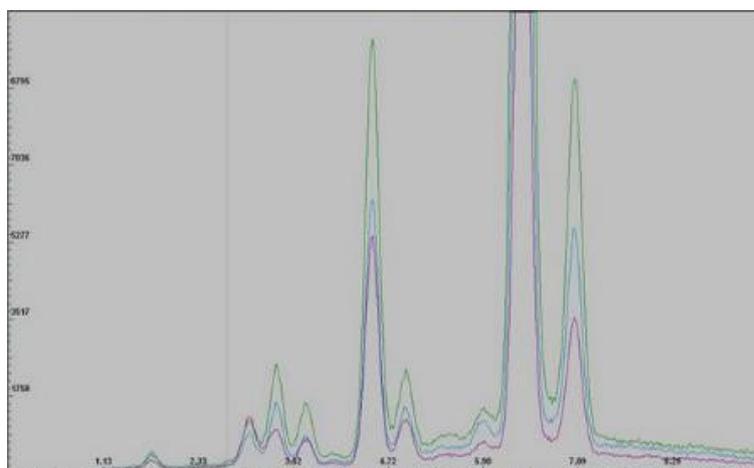


Figura 18 A- Quatro espectros de raios x relacionando pastas cerâmicas e pigmentos. A- Fragmentos GR1406 e GR4663, em comparação entre pigmento vermelho e pasta cerâmica. GR4663: linha verde é do pigmento vermelho; GR 4663: linha lilás corresponde à pasta; GR1406: linha azul corresponde ao pigmento vermelho.

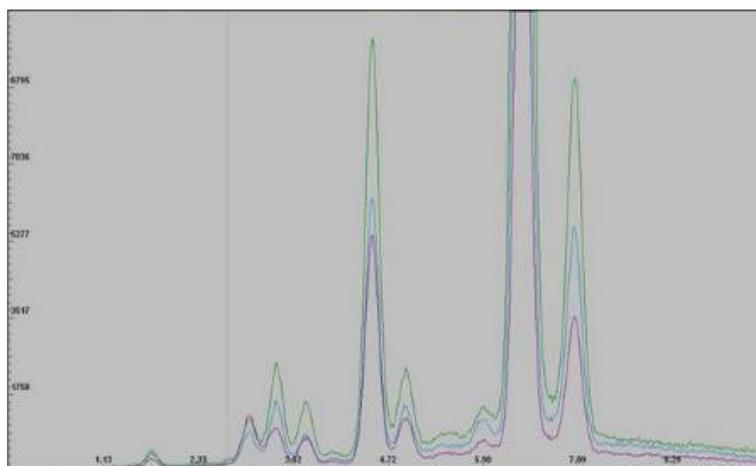


Figura 18 B- Comparação de espectro de raios x de pastas cerâmicas. Fragmento GR270: linha azul; GR1406: linha verde; GR238: linha lilás GR4663: linha amarela.

Tabela 4- Ocorrência de elementos químicos em cada fragmento cerâmico, em pasta e pigmentos e comentários.

Fragmento	Resultado
GR 238	- elemento chave para o vermelho é quantidade de Fe - elemento chave para o branco é quantidade Si e K - argila branca com silicato - Fundo branco (há dúvida sobre a qualidade do foco nesta medida). Razão pico Mn / Fe === (d) (c) (b) (a) 0,1627 0,1248 0,1284 0,0468 Tinta preta – indicação é óxido de Mn
GR 270	Medida da pasta cerâmica - picos para Fe, K e Ca
GR 1406	Faixa e pigmento vermelho lado côncavo: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe Pasta cerâmica - Medida pelo lado convexo: - elemento chave para o vermelho é quantidade de Fe - elementos chave para o branco é quantidade Si e K - argila branca com silicato
GR 1583	Medida da pasta cerâmica / lado convexo - picos para Fe, K e Ca
GR 1949	Medida da pasta cerâmica – lado convexo – picos para Fe, K e Ca com destaque para maior proporção de K
GR 2316	Análise da Pasta lado côncavo - picos para Fe, K e Ca
GR 3547	Medida da pasta cerâmica – corte transversal - picos para Fe, K e Ca
GR 4663	Medida do engobo vermelho – região convexa Medida da pasta cerâmica – área quebrada região côncava

Na figura 19 o pigmento preto apresentou óxido de manganês (pico de Mn aumentado nesta figura em relação às outras), enquanto o pigmento branco apresentou silício aumentado. Não se constatou aumento de dióxido de titânio (comum nos pigmentos brancos). Esses espectros deixam claros que o pigmento negro das listras está associado aos óxidos de manganês, comumente negros e muito abundantes na natureza. O mais comum é a manganita, formalmente um óxido hidratado de manganês [MnO(OH)]. Ela é comum em solos e se forma sob baixa temperatura, comumente em solos lateríticos, por efeito da água de precipitação da chuva, e é comum estar associada a fontes de argila. É bastante possível que as concreções de manganês aparecessem associadas às fontes de argila do sítio Gramado.

Por outro lado, os pigmentos brancos do engobo aqui não têm relação com um elemento específico, mas sim com algum silicato de cor branca, não precisamente identificado. Ao contrário do que se imaginava ao início das análises, não está relacionado à presença de titânio. O dióxido de titânio (TiO_2), atualmente usado em tintas brancas, é um pigmento muito eficiente, mas não é muito comum na natureza de forma concentrada ou cristalizada. Nada característico de solos de origem basáltica, como é o caso de Brotas.

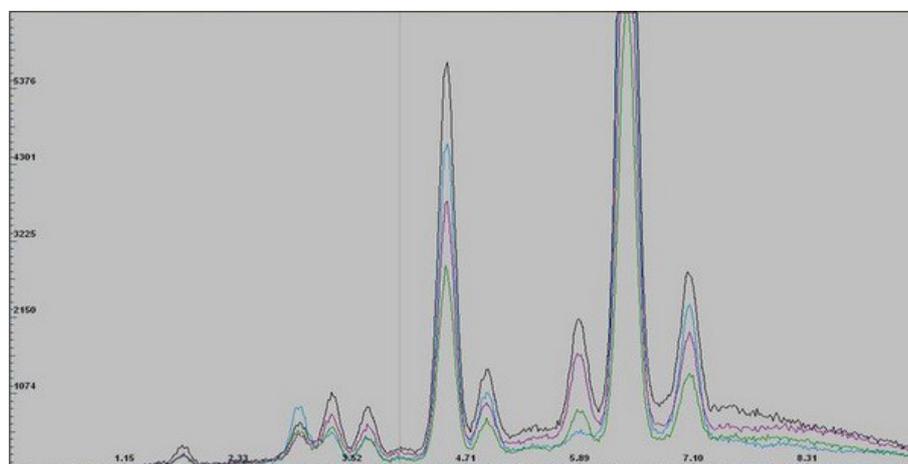


Figura 19. Comparação de espectro de raios x de pasta cerâmica, pigmento preto e pigmento branco do fragmento GR 238. A linha azul corresponde à pasta, a linha verde ao fundo branco (engobo), a linha lilás à listra preta da peça e a linha preta à listra preta da peça.

Na figura 20 são apresentados quatro fragmentos, comparando a pasta cerâmica e seus respectivos espectros de raios X.

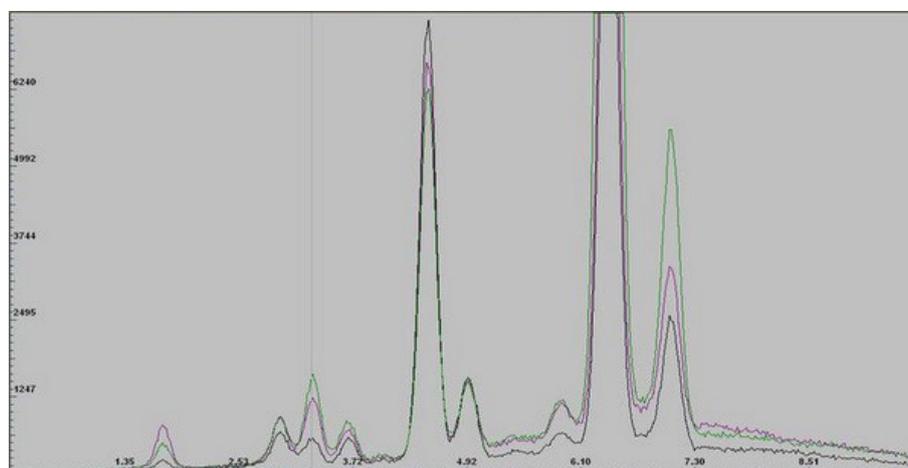


Figura 20- Comparação de espectro de raios x entre pasta cerâmica, pigmento vermelho e pigmento branco do Fragmento GR 1406. Linha verde corresponde ao pigmento vermelho; a linha lilás ao pigmento de fundo branco (engobo) e a linha preta à pasta cerâmica.

Na figura 21 é possível observar a homogeneidade das pastas, com um destaque para uma maior ocorrência de potássio e ferro no fragmento GR1949.

Quanto à análise de fluorescência de raios x, observou-se que o pigmento vermelho não apresentou variação em seus elementos, tanto nas pinturas externas, como internas, apresentando como elemento chave o Fe, indicando o uso de matéria prima com óxidos deste elemento. No pigmento branco constatou-se a presença de silicato, demonstrando a utilização de pigmento mineral estável durante a queima.

A partir dos dados apresentados, é possível discutir alguns aspectos relevantes sobre a cerâmica do sítio Gramado. Segundo Barba e MejíaPérez (1994), os altos valores de pH indicam a presença de exposição ao fogo e cinzas provenientes da queima de madeira. Nas áreas de atividade da região de Cobá (Quintana Roo – México) realizadas por eles, as análises químicas e o alto valor de pH, juntamente com as características de estrutura e localização geográfica, bem como a evidência de pouca quantidade de cerâmica utilitária permitiram definir a área de estudo como santuário familiar e local de rituais. Devido ao fato de que o sítio Gramado não teve suas vasilhas cerâmicas estudadas em detalhe – além de não terem sido analisadas quimicamente durante o período da escavação –, não era possível perceber a distribuição desigual de fragmentos cerâmicos, conforme observado na figura 3. Com isso em mãos teria sido possível planejar análises de vestígios químicos de solo, bem como peças mais dirigidas a compreender as atividades quotidianas no espaço do sítio. Esse tipo de entendimento é difícil *a priori*, ou no momento da escavação, principalmente quando não há muito tempo disponível para estudos – quando se trabalha em um contexto de salvamento ou, ainda, de solo usado para outra finalidade –, como é o caso do sítio Gramado. Por esse motivo não é possível o entendimento de atividades como o obtido por Barba e MejíaPérez (1994). Pelo exposto acima, fica evidente como as análises de vestígios e de Fluorescência de Raios x podem agir de forma complementar para oferecer uma visão mais precisa das escolhas tecnológicas e dos usos das vasilhas.

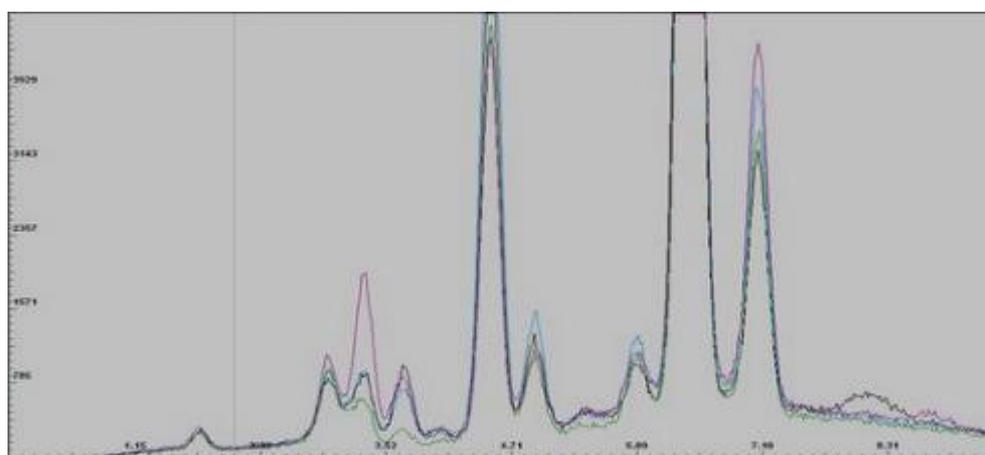


Figura 21 – Comparação de espectro de raios x de pastas cerâmicas. Fragmento GR3542 corresponde à linha azul; GR2316 à linha verde GR2316; GR1949 à linha lilás ao fragmento e o fragmento GR1583 à linha preta.

CONCLUSÃO

As análises das cerâmicas do sítio Gramado, oferecem dados sobre as escolhas tecnológicas feitas das ceramistas Tupinikín e sobre os possíveis usos das vasilhas. Para uma compreensão mais abrangente da funcionalidade faz-se necessário confrontar tais resultados com os diversos relatos históricos sobre o uso das vasilhas no século XVI, bem como a bibliografia existente sobre a função das vasilhas Tupinambá, uma vez que tais povos compartilhavam uma mesma estrutura de conhecimentos ao longo do tempo (Silva e Noelli, 2017).

As análises de fluorescência de raios x indicaram grande homogeneidade das pastas cerâmicas, evidenciando que as fontes de cerâmica não variaram. Também ficou claro que o manganês é um componente importante dos pigmentos pretos e o ferro, dos desenhos vermelhos. Analogamente, silicatos e potássio são importantes para as pinturas brancas.

Em relação aos vestígios de substâncias químicas foi possível concluir a existência de uma diversidade de usos das vasilhas cerâmicas, caracterizando nitidamente a aplicação na contenção ou preparação de materiais, possivelmente de origem animal (como sangue, carne, fezes) devido à presença de fosfatos e proteínas. Resíduos de minerais são possíveis, mas seriam traduzidos em resultados mais fortemente positivos. Além disso, conteúdo vegetal é pouco provável. Os resíduos vegetais mais comuns (pigmentos, ácidos graxos e polissacarídeos) não foram alvo dos testes deste trabalho.

A aplicação, conjuntamente, de métodos físicos de detecção e métodos químicos de identificação de vestígios, pode oferecer uma visão global e mais detalhada da tecnologia cerâmica do material de Brotas. Assim, é muito importante que essas análises complementares sejam aplicadas a diversos sítios no Brasil, e que exista cuidado, desde a escavação, para que não ocorra contaminação das peças com substâncias orgânicas atuais, a exemplo de alimentos, saliva, excrementos, além de minerais, bem como poluentes comuns na poeira dos laboratórios das grandes cidades.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos diversos agentes que colaboraram para este trabalho. São eles: 1) os técnicos do MAE-USP, Dária Jacob e Paulo Barreto, por apoios diversos e inúmeras consultas a reserva técnica; 2) Às agências financiadoras de pesquisa: MS agradece à FAPESP pela bolsa de mestrado, proc 2007/52207-7 e à Rede Macro Universidades de América Latina y el Caribe, pelo auxílio para estágio no México; Ao CNPq pelas bolsas de produtividade científica de MAC proc. 310373/2016-6, GC proc. 307041/2014-0 e CRA proc. 305695/2013-4.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, Marisa Coutinho. Um olhar para a arqueologia pré-histórica do Estado de São Paulo (Tese de Livre Docência). Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- AMENOMORI, Sandra Nami. *Paisagem das ilhas, as ilhas da paisagem: a ocupação dos grupos pescadores-coletores pré-históricos no litoral norte do Estado de São Paulo*. (Dissertação de Mestrado em Arqueologia) Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- APPOLONI, Carlos Roberto. Recent developments in atomic/nuclear methodologies used for the study of cultural heritage objects. *XXXV Brazilian Workshop on Nuclear Physics. AIP Conference Proceedings*. p 30-39, 2013.
- APPOLONI, Carlos Roberto; PARREIRA, Paulo Sergio; RIZZO, Márcia. Aplicação de um equipamento portátil de EDXRF no acompanhamento dos trabalhos de restauro de pinturas murais na Igreja da Paróquia Imaculada Conceição (São Paulo, SP). *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v. 1 (4), p. 161-164, 2007.
- APPOLONI, Carlos Roberto; PARREIRA, Paulo Sergio; LOPES, Fabio. Métodos e técnicas de caracterização aplicadas ao estudo do patrimônio cultural: trabalhos desenvolvidos pelo LFNA-DFIS. *Revista CPC Universidade de São Paulo*, v. 6, p. 198-207, 2008.
- APPOLONI, Carlos Roberto; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; ARAGÃO, Pedro Henrique Arruda; SANTOS, Adenilson Oliveira dos; SILVA, Luzeli Moreira da; BARBIERI, Paulo Fernando; NASCIMENTO FILHO, Virgilio Franco do; COIMBRA, Melayne Martins. EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. *Radiation Physics and Chemistry*. v.61, p.711 – 712, 2001.
- ARRHENIUS, Olof. Fosfathalten i Skanska Jordar. *Sveriges Geologiska Undersokning*, v. 28, p. 1–30, 1934.
- ARRHENIUS, Olof. Investigation of soils from old sites. *Ethnos* v. 2-4, p. 122-136, 1963.
- BAKKEVIG, Sverre. Phosphate analysis in Archaeology: problems and recent progress, *Norwegian Archaeological Review*, Oslo, v.13, n. 2, p. 73-100, 1980.
- BARBA, Luis; BELLO, Gregorio. Análisis de fosfatos en el piso de una casa habitada actualmente. *Notas Antropológicas*. v.1, nota 24, p.188-193, 1978.
- BARBA, Luis; MEJÍA-PÉREZ CAMPOS, Elizabeth. *El análisis en la arqueología: historia y perspectivas*. Mexico DF: Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM, 1994.
- BARBA, Luis; LAZOS, Luz. Chemical analysis of floors for the identification of activity areas: A Review. *Antropología y Técnica*. v. 6, p. 59-70, 2000.
- BARBA, Luis; MANZANILLA, Linda. Estudio de areas de actividad. In: MANZANILLA, Linda (Ed.) *Cobá, Quintana Roo: Análisis de dos unidades habitacionales Mayas del horizonte clásico*. I.I.A., México DF: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), p. 69-115, 1987.
- BARBA, Luis; ORTIZ, Agustín. Análisis químico de pisos de ocupación: un caso etnográfico en Tlaxcala, México. *Latin American Antiquity*. v.3 n. 1, p. 63-82, 1992.
- BARBA, Luis; PÉREZ RIVAS, Manuel E. Pruebas químicas y áreas de actividad en contextos domésticos del norte del área maya: un análisis comparativo. In: *Actas del III Congreso Internacional de Mayistas. Vol II, Chetumal*: Universidade de Quintana Roo, (IIE-UNAM) p. 537-563, 2002.

- BARBA, Luis; RODRÍGUEZ, Roberto; CÓRDOVA, José Luis. *Manual de técnicas microquímicas de campo para la arqueología*. Série Cuadernos de Investigación. Mexico DF: Instituto de Investigaciones Antropológicas, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 1991.
- BARBA, Luis; TOVALÍN AHUMADA, Alejandro. Estudio de las unidades habitacionales antes de la excavación, in Cobá, Quintana Roo. In: MANZANILLA, Linda. (Ed.) *Cobá, Quintana Roo: Análisis de las Unidades Habitacionales Mayas*. México DF: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). 1987, p. 332-337.
- BROCHADO, José Proenza. What did the Tupinambá cook in their vessels? An humble contribution to ethnographic analogy. *Revista de Arqueologia*. São Paulo. 6:40:88, 1991.
- BUENO, Francisco da Silveira. *Vocabulário Tupi-Guarani-Português*. 2ª edição. São Paulo: Editora Gráfica Nagy Ltda. 1993.
- CAÑABATE GUERRERO, María Luisa; SÁNCHEZ VIZCAÍNO, Alberto. Análisis de indicadores bioquímicos del contenido de recipientes arqueológicos. *Complutum*, v. 6: 281-291, 1995.
- CAÑABATE GUERRERO, María Luisa; SÁNCHEZ VIZCAÍNO, Alberto. *Indicadores químicos para la arqueología*. Jaén: Centro Andaluz de Arqueología Ibérica - Universidad de Jaen, p. 59-115. 1998.
- CARTER, Kari J. *Phosphate as an indicator of occupational intensity at shell midden sites on the central coast of British Columbia* (Dissertação de Mestrado), McMaster University. Hamilton (Ontario): McMaster University. 107 p.
- CASOLI, Antonella; MIRTÌ, Piero; PALLA, Gerardo. Characterization of medieval proteinaceous painting media using gas chromatography and gas chromatography — mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 352, n. 3: 372-379, 1995
- CLEMENTE, Celso Augusto; ABRAHÃO, Ibrahim O.; MARCONI, Arary; LORANDI, Reinaldo. Latossolos da bacia do Ribeirão do Lobo (Brotas - Itirapina, SP): II. Mineralogia. *Ann. Esc. Super. Agric. Luiz de Queiroz*, v. 43 n. 2, p. 735-749, 1986
- EIDT, Robert C. Detection and examination of anthrosols by phosphate analysis. *Science*, v. 197, p. 1327-1333, 1977.
- EVERSHED, Richard P.; HERON, Carl; GOAD, L. John. Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*. v. 115, p. 1339-1342, 1990.
- FEIGL, Fritz; ANGER, Vinzenz. *Spot Tests in Organic Analysis*. 7a Ed. New York: Elsevier Publ. Co. 1958.
- GALEMBECK, Fernando; SILVA, Maria do Carmo V. M. da; ROSSETO, Renato. A plasticidade dos amorfos: fazendo pigmentos brancos com fosfato de alumínio. *Quím. Nova* [online]. v.30, n.3, p. 745-748. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000300041>. 2007.
- HANSEL, Fabrício Augusto; FOSSARI, Teresa Domitila; MADUREIRA, Luis Augusto dos Santos. Lípidios em sedimentos arqueológicos – resultados preliminares do sítio arqueológico Rio do Meio, Ilha de Santa Catarina (SC). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32.n. 1, 2008.
- HERON, Carl; EVERSHED, Richard P. The analysis of organic residues and the study of pottery use In.: Schiffer M. B. (ed.) *Archaeological Method and Theory*, Vol. 5, New York: Academic Press, p. 247-284, 1993.
- IBGE. *Dados básicos de cidades*. Disponível em: <Cidades@http://cidades.ibge.gov.br/painel/historico.php?lang=&codmun=350790&search=||infoqr%Elficos:-hist%F3rico>. Acessado em 4/Jan/ 2018.
- MANZANILLA, Linda (Ed.) *Cobá, Quintana Roo: Análisis de dos unidades habitacionales Mayas del horizonte clásico I.I.A.* México DF: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). 1997.

- MANZANILLA, Linda; BARBA, Luis. The study of activities in classic households. Two case studies from Coba and Teotihuacan”, *Ancient Mesoamerica*, 2: 299-307, 1990.
- MEJÍA, Elizabeth; BARBA, Luis. El análisis de fosfatos en la arqueología: historia y perspectivas. *Anales de Antropología*, v.25, p. 127-147, 1988.
- MONTEIRO, John M. As “raças” indígenas no pensamento brasileiro do Império. In: MAIO, Marcos C. e SANTOS, Ricardo V. *Raça, Ciência e Sociedade*. Rio de Janeiro: FIOCRUZ/Centro Cultural Banco do Brasil, p. 15-22, 1996.
- NOELLI, Francisco Silva e BROCHADO, José Proença. O cauim e as beberagens dos Guarani: equipamento, técnicas de preparação e consumo. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, n. 8, p. 117-128, 1998.
- ORTIZ DÍAZ, Edith (ed.). *VI Colóquio Pedro Bosch Gimpera. Lugar, espacio y paisaje en arqueología: Mesoamérica y otras áreas culturales*. Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM, México. 2010.
- ORTIZ BUTRÓN, Agustín. *Determinación de las Características de un barrio teotihuacano con Arqueometría. El caso de Teopanaczo* (Tesis doctoral). Mexico DF: Facultad de Filosofía y Letras de la UNAM, 2015.
- ORTIZ BUTRÓN, Agustín. *Oztoyahualco: Estudio químico de un conjunto de los pisos de un conjunto residencial Teotihuacano* (Tesis de Licenciatura). Escuela Nacional de Antropología e Historia. Mexico DF: Escuela Nacional de Antropología e Historia (ENAH), 1990.
- PATRICK, Mary K.; KONING, Adrianus Jan.; SMITH, Andrew B. Gas-liquid chromatographic analysis of fatty acids in food residues from ceramics found in the southwestern Cape, South Africa. *Archaeometry*, v. 27, p. 231-246, 1985.
- PECCI, Alessandra; ORTIZ, Agustín; BARBA, Luis; MANZANILLA, Linda R. Distribución espacial de actividades humanas con base en el análisis químico de los pisos de Teopanaczo, Teotihuacan. In.: Ortiz Díaz, Edith (ed.). *VI Colóquio Bosch Gimpera. Lugar, espacio y paisaje en arqueología: Mesoamérica y otras áreas culturales*. Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM, México: 447-472, 2010.
- PÉREZ, R. Manoel, BARBA, Luis. Pruebas químicas y areas de actividad en contextos domésticos del norte del area maya: un análisis comparativa. In: *Congreso Internacional de Mayistas, III, Chetumal*. Universidade de Quintana Roo (UNAM), 2002
- PROSCH-DANIELSEN, Lisbeth; SIMONSEN, Asbjorn. Principal components analysis of pollen, charcoal and soil phosphate data as a tool in prehistoric land-use investigation at Forsandmoen, Southwest Norway. *Norwegian Archaeological Review*, v. 21, p. 85-102, 1988.
- PURINTON, Nancy; WAITERS, Mark. *A Study of the Materials Used by Medieval Persian Painters. Journal of the American Institute for Conservation*, v. 30, n. 2, p. 125-144, 1991.
- SALLUM, Marianne. Estudo do gesto em material cerâmico do sítio Gramado - município de Brotas, São Paulo (Dissertação de Mestrado), Museu de Arqueologia e Etnologia da USP, 2011.
- SALLUM, Marianne. Colonialismo e Ocupação Tupiniquim no litoral sul de São Paulo: uma história de persistência e prática cerâmica. (Tese de doutorado), Museu de Arqueologia e Etnologia da USP, 2018.
- SCHEUER, Loëll Herta. *Estudo da cerâmica popular do Estado de São Paulo*. São Paulo: Conselho Estadual de Cultura, 1976.

- SILVA, Fabíola Andréa; APPOLONI, Carlos Roberto; QUIÑONES, Fernando Rodolfo Espinosa; SANTOS, Ademilson O.; SILVA, Luzeli M. da; BARBIERI, Paulo Fernando; NASCIMENTO FILHO, Virgílio Franco do. A Arqueometria e a análise de artefatos cerâmicos: um estudo de fragmentos cerâmicos etnográficos e arqueológicos por fluorescência de Raios X (EDXRF) e transmissão Gama. *Revista de Arqueologia*, v. 17, p 41-61, 2004.
- SILVA, Fabíola Andréa; NOELLI, Francisco Silva. Arqueologia e Linguística: construindo as trajetórias histórico-culturais dos povos Tupi. *Revista Crítica e Sociedade: revista de cultura política*. Uberlândia. V. 7, n 1, p 55-87, 2017.
- VANDENABEELE, Peter; WEHLING, Bernhard; MOENS, Luc; EDWARDS, Howell; DE REU, Martine; VAN HOOYDONK, Guido. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta*, v. 407: 261-274, 2000.
- VINBERG, Andreas. *Phosphates – The Invisible Garbage*. Estocolmo: Archaeological Excavations Dept. The Hägersten; Swedish National Heritage Board, p 30, 1990.

Recebido em: 26/01/2018

Aprovado em: 03/05/2018

Publicado em: 30/11/2018