

ESTUDO DE INTERFACE ENTRE ENERGIA NUCLEAR E ARQUEOLOGIA NO CRPQ IPEN-CNEN/SP

Casimiro S. Munita¹, Angislaine F. Costa², Joanna F. Barros¹, André L. Nogueira¹, Patricia R. Carvalho¹, Priscilla R. Carvalho¹, Matson S. Santana¹, Nicolás Batalla³, Rogerio B. Ribeiro¹

¹Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

²Museu Nacional de Rio de Janeiro, UFRJ
Quinta da Boa Vista, s/n
20940-040 Rio de Janeiro– RJ
angislainefc@gmail.com

³Museu de Arqueologia e Etnologia – MAE/USP
Av. Prof. Almeida Prado, 1466
05508-900 São Paulo – SP

RESUMO

O Grupo de Estudos Arqueométricos do CRPq, formado por estudantes de Mestrado e Doutorado, utiliza-se da análise por ativação com nêutrons instrumental, INAA, para desenvolver projetos, em colaboração, com arqueólogos de vários estados (São Paulo, Pará, Sergipe, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, entre outros)

em cerâmicas arqueológicas. Os estudos visam três objetivos principais: 1) explorar e detectar diferenças na composição química entre sítios arqueológicos de uma mesma região geológica; 2) avaliar a composição química da matéria-prima usada na fabricação dos objetos; e 3) buscar explicação e identificar os fatores comportamentais que influem na variabilidade da composição química. Além da INAA, o Grupo trabalha com laboratórios, de outras instituições (Unifesp, IF-USP), de difração de raios-X (DRX), termoluminescência (TL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), entre outras técnicas analíticas. Os resultados das análises são interpretados por meio de análise de agrupamento, análise discriminante, análise de componentes principais, densidade de kernel, análise Procrustes, redes neurais, para citar apenas alguns dos métodos estatísticos usados. Os estudos poderão fornecer informação sobre centros de produção, redes de comunicação, processos tecnológicos, fontes de matéria-prima, padrões pré-históricos de mobilidade, entre outros, das comunidades, os que darão fundamento para responder questões, como: “quando”, “por quê” e “onde”.

1. INTRODUÇÃO

A interface entre arqueologia e estudos físico-químicos, tem recebido múltiplos nomes ao longo da história da ciência, e isso tem dependido, em grande medida, da formação acadêmica do autor que desenvolve o estudo (arqueólogos, físicos, químicos, geólogos, pedólogos etc.). Os termos mais gerais são aqueles dados pelas ciências que oferecem as ferramentas técnicas, como é o caso da geoquímica e da química analítica [1-3].

Uma das propostas iniciais para integração da arqueologia com os campos da física e da química, foi o termo “arqueometria” (*archaeometry*), utilizado desde pelo menos 1958 com a publicação em inglês do periódico especializado homônimo [4]. O termo começou a ficar popular a partir da década de 1960, com o primeiro simpósio celebrado em Londres, e envolveu uma rápida profissionalização de especialistas. Hoje em dia, o uso da expressão arqueometria (junto com “ciências arqueológicas”) está ligado à incorporação na pesquisa de métodos e ferramentas, advindas das ciências naturais e exatas, e, junto a seus correspondentes campos, para análise dos materiais [5]. A definição mais abrangente de arqueometria é a do uso da ciência dos materiais na ciência da conservação (dos objetos de valor arqueológico e histórico, das obras de arte etc.) e na arqueologia [4].

Arqueometria é o termo mais difundido, mas não é o único. Mais recentemente foi introduzido o termo “microarqueologia”, por parte do químico Weiner [5]. Para o autor, a microarqueologia é simplesmente o estudo do registro arqueológico

microscópico, composto tanto pelos materiais com os que os artefatos macroscópicos estão feitos quanto pela matriz sedimentar onde eles estão enterrados [5]. Trata-se de um registro microscópico, somente acessível, por métodos e instrumentos específicos, desenvolvidos na interface dos problemas arqueológicos com a física, a química, a biociência, a geociência, a matemática, entre outros.

O Grupo de Estudos Arqueométricos do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq), IPEN – CNEN/SP, fundado na década dos anos 1990, estuda esse registro não visível ao olho nu na pesquisa arqueológica corrente, fundamentalmente por meio da análise por ativação com nêutrons instrumental, INAA [6], mas também por outras técnicas analíticas, com o intuito de contribuir a desvendar problemas de cunho arqueológico. O Grupo sempre esteve formado por estudantes de mestrado, doutorado e post-doutorado, provenientes de diferentes formações acadêmicas de graduação e pós-graduação. Têm desenvolvido, ao longo dos anos, diversas colaborações com arqueólogos e outros profissionais que trabalham com material arqueológico, tanto no âmbito nacional, em diferentes estados (São Paulo, Pará, Sergipe, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, entre outros), quanto no âmbito internacional (por exemplo, Peru, Palestina).

O Grupo trabalha em três grandes temáticas:

1. Estudo da formação de sítios arqueológicos. Procura-se entender a relação entre os diferentes depósitos sedimentares que fazem parte de um ou de vários sítios arqueológicos. A aplicação de técnicas como o INAA tem por objetivo a procura de diferenças elementares majoritárias, minoritárias e de traços entre os depósitos que apenas contém materiais naturais e os depósitos que contém, além da composição natural (por exemplo, areia, argila), materiais que são resultado de atividades humanas, como cinzas de fogueira e ossos de animais consumidos. Com esse intuito é realizada uma exploração inicial de grupos composicionais, num conjunto de amostras de sedimento, que possam dar indícios de um aporte antropogênico, podendo ser aprimorada com outras análises elementares, mineralógicas e outras, segundo os objetivos do estudo. A pergunta geral a responder seria: é possível distinguir quimicamente o aporte das comunidades do passado na formação do sítio arqueológico que hoje vemos?
2. Caracterização da matéria-prima de artefatos arqueológicos. Procura-se compreender as características químicas da cerâmica, a partir do estudo da composição da pasta de diferentes fragmentos provenientes de um ou de vários sítios arqueológicos. Neste caso, visa-se a estabelecer diferenças elementares majoritárias, minoritárias e de traços mediante INAA, que

possam discriminar pastas cerâmicas, e cujas diferenças possam ser esclarecidas devido ao uso de diferentes fontes de argila, por uma mesma comunidade, ao estabelecimento de redes de troca entre comunidades de sítios distintos, à possibilidade de contato com comunidades de outra filiação cultural etc. Os resultados, complementados com análises mineralógicas e de temperatura de queima, podem informar sobre a tecnologia utilizada na elaboração da cerâmica. A pergunta geral a responder é: existem diferentes fontes ou origens culturais na cerâmica do(s) sítio(s) arqueológico(s)?

3. O comportamento por trás dos resultados. Em última instância, o Grupo procura fornecer subsídios, tanto no tema 1 quanto no tema 2, para a compreensão de diferentes aspectos da vida das comunidades do passado, por exemplo, contribuição à formação do sítio [7], provisão de matérias-primas, redes de troca e mobilidade [8], dando fundamento para responder questões mais abrangentes, como “quando”, “por quê” e “onde”. O Grupo trabalha hoje com sedimento de abrigos sob rocha ocupados por grupos indígenas do Sudeste do Brasil; com material cerâmico de comunidades indígenas da Amazônia brasileira; e, também, com material cerâmico de comunidades da Idade de Bronze na Palestina.

2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO, INAA

A análise por ativação com nêutrons se baseia no bombardeamento com nêutrons dos elementos presentes numa amostra para produzir isótopos radioativos artificiais os que são identificados e quantificados [9,10]. A versão instrumental da análise, INAA, não requer a dissolução da amostra com reagentes químicos. A fonte de nêutrons usada pelo grupo é o reator nuclear de pesquisas IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, onde os nêutrons são produzidos como resultado da fissão induzida por nêutrons no urânio ^{235}U .

A interação do nêutron incidente com o núcleo alvo do átomo, mediante uma colisão inelástica ou captura (entre outros), produz um núcleo composto em estado altamente energético, que volta para condições estáveis de forma imediata. O radioisótopo resultante emite partículas ou raios gama atrasados (*delayed gamma rays*) característicos de cada elemento num processo espontâneo e estatístico de transformação de átomos, conhecido como decaimento radioativo e governado pela meia-vida do radioisótopo [10]. A meia-vida é o período necessário para o decaimento da metade do número de átomos radioativos iniciais, que pode ir desde

minutos até muitos anos, no caso dos elementos determinados em amostras de sedimento e de cerâmica.

No caso do sedimento, amostras com massa aproximada de 1g são, inicialmente, maceradas com almofarizes e pistilos de ágata. Depois de utilizados, os almofarizes e pistilos, são lavados com detergente, enxaguados com água deionizada e, finalmente, lavados com uma solução de água Milli-Q® com aproximadamente 10 ml de ácido nítrico a 20 % purificado por destilação. As amostras são peneiradas em peneiras de polímero com abertura de 100 *mesh*, para obtenção de um pó de granulometria fina [7].

No caso da cerâmica, a preparação inicial da amostra consiste na lavagem com água Milli-Q®, na remoção da superfície externa com uma escova de cerdas finas e, na secagem ao ar. Depois, a superfície externa da cerâmica é eliminada com lima rotativa de carbetto de tungstênio, adaptada a uma furadeira com velocidade variável. Cerca de 500 mg de amostra, na forma de pó são obtidos mediante a realização de pequenos orifícios na parte interna do fragmento, evitando-se que a broca atravesse suas paredes [1,11].

O pó obtido em cada caso é levado à estufa numa temperatura de 105°C por 24 horas para secagem. A preparação do pó para a irradiação é da ordem de 100 a 150 mg, os que são pesados em invólucros de polietileno, colocados em folhas de celofane, selados com seladora manual e envoltos em folhas de papel alumínio. Uma série de seis a oito amostras preparadas, juntamente com, aproximadamente, 100-150 mg do material de referência *Standard Reference Material – NIST-SRM 1633b – Constituent Elements in Coal Fly Ash* e do candidato a material certificado RM-ISE-2015-1- *International Soil-Analytical Exchange* do Department of Environmental Sciences, Wageningen University, Netherlands analisado por 41 laboratórios de NAA, são empilhadas, envoltas numa folha de alumínio, colocadas num invólucro cilíndrico de alumínio (“coelho”) e irradiadas com nêutrons térmicos, por oito horas, no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP sob um fluxo de nêutrons da ordem de $1,33 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$.

As amostras são medidas duas vezes, a primeira após seis a sete dias de decaimento, para determinar As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb e, após 25-30 dias, para determinar Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn [7, 11].

2.1. Interpretação estatística dos resultados

O Grupo estuda os resultados por meio de diversos métodos estatísticos, como análise de agrupamento, análise discriminante, análise de componentes principais, redes neurais, análise de Procrustes, entre outros. Por meio desses

métodos, a equipe procura que os resultados apresentem dados de significância para a discriminação de grupos composicionais, tanto no estudo de processos de formação de sítios arqueológicos, quanto no estudo de matéria-prima da cerâmica.

Uma inspeção inicial dos resultados é o estudo dos *outliers* ou valores anômalos devidos à não homogeneidade da amostra, contaminação, erros na medida etc. Este estudo é realizado mediante diferentes testes (por exemplo, distância de Mahalanobis). A seguir, é realizada uma análise de conglomerados (*cluster analysis*), com o propósito de classificar num dendrograma as amostras dentro dos grupos e entre grupos, e de estabelecer a distância entre elas para formar diferentes grupos.

Posteriormente, a análise discriminante é realizada para explorar as diferenças encontradas mediante a combinação linear das variáveis independentes que possam discriminar melhor os grupos. O Grupo tem utilizado também as redes neurais artificiais [2] os quais permitem visualizar dados em estruturas bi ou tri dimensionais, mediante construção de mapas de nós (ou neurônios) com um vetor peso de igual dimensionalidade que os dados, para estabelecer correlação entre os vetores peso representativos de cada neurônio.

Depois disto se procede a uma seleção de variáveis (elementos), necessária quando se trabalha com um conjunto grande de dados, pois a adição de variáveis, não informativas, a respeito da estrutura dos dados pode obscurecer a percepção dos padrões de interesse. O Grupo utiliza a análise de Procrustes, para selecionar um subconjunto de variáveis que retenha a maior parte da estrutura multivariada dos dados e eliminar variáveis com discrepância acima de um valor crítico específico [12].

3. COLABORAÇÕES. DATAÇÃO, MINERALOGIA E DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE QUEIMA

O Grupo utiliza os métodos de termoluminescência (TL) e Luminescência Ópticamente Estimulada (LOE), em colaboração com pesquisadores da Universidade Federal de São Paulo (Unifesp), e do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), com o objetivo de determinar a idade absoluta das amostras de cerâmica e do sedimento. O princípio analítico, das duas técnicas, reside nos defeitos acumulados nos grãos de quartzo pelas radiações ionizantes do ambiente deposicional, onde eles sofrem transferência de elétrons entre níveis e deixam lacunas que permanecem na nova posição, por milhares de anos. Os grãos são

aquecidos TL ou impactados com luz contínua (LOE), para que estimulem a recombinação de elétrons e lacunas e assim medir a luz emitida no processo [13,14].

A preparação das amostras, realizada numa sala com lâmpada vermelha, envolve lixar a camada superficial das cerâmicas para remover impurezas e eliminar a fração da amostra que esteve exposta à luz branca. A seguir, o fragmento é macerado em um almofariz e o pó peneirado para obter uma granulometria de 80 *mesh*. O pó é colocado em um béquer de teflon, com 15 mL de H₂O₂ 30 % v/v, permanecendo em repouso por três horas, para eliminar toda a matéria orgânica presente na amostra. Posteriormente, lava-se com água Milli-Q® a fim de retirar todo o peróxido de hidrogênio por decantação. Os carbonetos são eliminados com a adição de 15 ml de HF e há repouso por 45 minutos; depois de enxague com água Milli-Q®, 15 ml de HCl são adicionados num repouso de uma hora para remoção de fluoretos. Por fim, após um último enxague, a amostra é secada em estufa a 104°C durante trinta minutos e o material de caráter magnético é removido com ímã de Nd. A amostra é irradiada com uma fonte de ⁶⁰Co [14].

Também, em colaboração com pesquisadores da Unifesp, o Grupo realiza difração de raios-X (DRX). A DRX consiste na determinação das fases cristalinas dos minerais presentes na amostra, mediante o uso de uma fonte incidente de raios-X, que ao impactarem com os elétrons dos átomos, sofrem um espalhamento coerente e permitem determinar a distância entre os planos ao interior do retículo cristalino. O objetivo do uso da técnica é determinar a composição mineralógica das amostras (de sedimento e de cerâmica) para encontrar a presença ou não dos minerais que as possam diferenciar.

Para a DRX, o pó obtido na preparação do INAA é transferido com uma espátula de polietileno para o centro de um porta-amostra de quartzo de dimensões 20 x 20 x 0,5 mm, sendo removido o excesso de material. O porta-amostra é depois inserido no goniômetro do difratômetro de raios-X.

Por fim, o Grupo realiza a determinação da temperatura de queima da cerâmica, um importante aspecto da tecnologia envolvida na fabricação desse material, e que pode ajudar a desvendar diferentes práticas culturais [15]. Utiliza-se o método de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, também conhecida como ressonância de spin eletrônico, ESR. A técnica de EPR se baseia num princípio analítico, que envolve a medida da absorção de radiação de micro-ondas, por espécies paramagnéticas, àqueles materiais com elétrons desemparelhados. Em termos gerais, o método mede a energia que se precisa para alinhar spins (movimentos dos elétrons) sob a influência de um campo magnético externo. No caso da cerâmica, mede-se a alteração do Fe⁺³, submetido a diferentes temperaturas.

Após macerados os fragmentos e peneirados numa granulometria de 200 *mesh*, são separadas 10 alíquotas para cada amostra, e transferidas para cadinhos de porcelana, para queima em mufla a partir de 400°C, em incrementos de 50 a 950°C, por trinta minutos. Nove alíquotas são queimadas em mufla e uma é mantida ao “natural” (não queimada) para cada amostra. O intervalo escolhido, baseia-se no fato de a maioria das cerâmicas arqueológicas apresentarem temperatura de queima entre 450°C e 900°C [15].

4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta as principais técnicas analíticas e os métodos estatísticos para a interpretação dos resultados, os quais o Grupo de Estudos Arqueométricos do IPEN- CNEN/SP vem realizando. Para alcançar esses objetivos, o Grupo tem trabalhado em colaboração com grupos de pesquisas de diferentes instituições.

REFERÊNCIAS

1. HAZENFRATZ-MARKS, R. *Nêutrons, radiação e arqueologia: estudo de caso multianalítico de cerâmicas da tradição Borda Incisa na Amazônia Central*. 2014. 453 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/T.85.2014.tde-02072014-140014.
2. HAZENFRATZ-MARKS, R.; MUNITA, C. S.; NEVES, E. G. Neural networks (SOM) applied to INAA data of chemical elements in archaeological ceramics from Central Amazon. *Science & Technology of Archaeological Research*, v. 3, n. 2, p. 334-340, 2018.
3. SILVA, R. P. *et al.* Firing temperature determination and thermoluminescence dating of brick with cuneiform characters found in the ruins of Ancient Babylon. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, v. 28, p. 55-69, 2017.
4. ARTIOLI, G. *Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. New York: Oxford University Press, 2010. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199548262.001.0001.
5. WEINER, S. *Microarchaeology: beyond the visible archaeological record*. New York: Cambridge University Press, 2010.
6. MUNITA, C. S. *et al.* Chemical characterization of Brazilian ceramics. Part II. *In: SECOND RESEARCH CO-ORDINATING MEETING OF*

THE CO-ORDINATED RESEARCH PROGRAMME ON NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES IN ARCHAEOLOGICAL INVESTIGATIONS. 20-30 abr. 1999, Cusco–Peru. *Anais* [...], 1999. v. 1, p. 65-90.

7. TUDELA, D. R. G. *Caracterização físico-química de sedimentos do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, MG*. 2013. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/D.85.2013.tde-23092013-131738.

8. NEVES, E. G. *et al.* Ancient exchange networks in Central Amazon. In: GLASCOCK, M. D.; NEFF, H.; VAUGHN, K. J. (eds.). *Ceramics of the indigenous cultures of South America*. Albuquerque: University of New Mexico Press, 2019. p. 231-239.

9. GLASCOCK, M. D. Characterization of archaeological ceramics at MURR by neutron activation analysis and multivariate statistics. In: NEF, H. (ed.). *Chemical characterization of ceramic pastes in archaeology*. Madison: Prehistory Press, 1992. p. 11-26.

10. MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ, R. Neutron activation analysis: an overview. In: ATTA-UR-RAHMAN; OZKAN, S. A. (eds.). *Recent advances in analytical techniques*. Sharjah, UAE: Bentham Science Publishers, 2019. v. 3, cap. 5, p. 179-227. DOI: 10.2174/9781681085722119030007.

11. RIBEIRO, R. B. *Caracterização físico-química da cerâmica do sítio arqueológico São Paulo II*. 2013. 78 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/D.85.2013.tde-04072013-170829.

12. MUNITA, C. S.; BARROSO, L. P.; OLIVEIRA, P. M. S. Variable selection study using Procrustes analysis. *Open Journal of Archaeometry*, v. 1, n. 7, p. 31-35, 2013.

13. CANO, N. F. *et al.* Dating and determination of firing temperature of ancient potteries from São Paulo II archaeological site, Brazil by TL and EPR techniques. *Journal of Cultural Heritage*, v. 16, p. 361-364, 2015.

14. WATANABE, S.; *et al.* Dating stalagmite from Caverna do Diabo (Devil's Cave) by TL and EPR Techniques. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 88, n. 4, p. 2137-2142, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201620150755>.

15. RIBEIRO, R. B.; CANO, N. F.; WATANABE, S. *et al.* Archaeometric studies of ceramics from the São Paulo II archaeological site. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 306, p. 721-727, 2015. DOI: 10.1007/s10967-015-4183-5.