

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Datação de Cerâmicas Arqueológicas
da Região do Paranapanema pelo
Método Termoluminescente**

1210001453



Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DISSERTAÇÃO

**Datação de Cerâmicas Arqueológicas da
Região do Paranapanema pelo Método
Termoluminescente**

1210001453



Proc. 063/04 - NPD 29

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
<i>27/02/04</i>	<i>31.03.04</i>
REGISTRADO POR	TOMBO
<i>Ailza</i>	<i>Tr. 1453</i>
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
<i>Wloacp Antor R\$ 10,00</i>	<i>5593 d</i>

Aluna: Ana Paula Araújo Simões
Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

cc
Lys 214449
Lys 56106

Ilha Solteira - SP, Dezembro-2003.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Simões, Ana Paula Araújo
S593d Datação de cerâmicas arqueológicas da região do Paranapanema pelo método termoluminescente / Ana Paula Araújo Simões. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2003
74 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003.

Orientador: Keizo Yukimitu
Bibliografia: p. 67-74

1. Datação arqueológica. 2. Termoluminescência. 3. Física da matéria condensada.

10507000

Agradecimentos

A realização deste trabalho tornou-se possível graças à colaboração, direta e indireta, de muitas pessoas, porém, poucas vezes lembramos de agradecer àqueles que estiveram presentes dando seu apoio, seja ele técnico, financeiro ou emocional. Talvez eu não lembre de todos neste momento, mas alguns são impossíveis esquecer.

Agradeço a minha mãe, *Juraci Araújo Simões*, pelo incentivo e pelo apoio em todos os momentos da minha vida, pela confiança, carinho e amor que sempre depositou em mim e por ser, em sua simplicidade, a melhor mãe que poderia desejar.

As minhas irmãs, *Graciara* e *Flávia*, que sempre me serviram de exemplo por seu profissionalismo, seriedade e também por estar sempre ao meu lado apoiando-me e incentivando-me em todos os momentos.

Ao meu namorado, *Rodrigo*, pelo seu amor, carinho, compreensão e por compartilhar da melhor forma possível, dos melhores momentos de minha vida de maneira segura e carinhosa.

A minha grande família que sempre deixou de citar a *Aline*, a *Amanda*, e a *Barbara*.
À minha mãe *Juraci*, pelo exemplo de vida, amor e apoio em todos os momentos de minha vida.

Aos grandes amigos *Sandra* e *Mário* por estar sempre ao meu lado mesmo quando isto se tornava difícil.

Dedico

Agradecimentos

A realização deste trabalho tornou-se possível graças à colaboração, direta e indireta, de muitas pessoas, porém, poucas vezes lembramos de agradecer àqueles que estiveram presentes dando seu apoio, seja ele técnico, financeiro ou emocional. Talvez eu não lembre de todos neste momento, mas alguns são impossíveis esquecer.

Agradeço a minha mãe, *Juraci Araújo Simões*, pelo incentivo e pelo apoio em todos os momentos da minha vida, pela confiança, carinho e amor que sempre depositou em mim e por ser, em sua simplicidade, a melhor mãe que poderia desejar.

As minhas irmãs, *Graciana* e *Flávia*, que sempre me serviram de exemplo por seu profissionalismo, seriedade e também por estar sempre ao meu lado apoiando-me e incentivando-me em todos os momentos.

Ao meu namorado, *Rodrigo*, pelo seu amor, carinho, compreensão e por compartilhar da melhor forma possível, dos melhores momentos de minha vida de maneira segura e carinhosa.

A minha grande família que sempre me apoiou, em que não poderia deixar de citar a Aline, a Amanda, a Bárbara, a Laura, Tio Manoel e Tia Marli.

Aos grandes amigos Sandra e Mário por estar sempre ao meu lado mesmo quando isto se tornava difícil.

Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu, pela orientação, confiança, incentivo, amizade e por contribuir para minha formação profissional e realização deste trabalho.

Ao professor Luís Francisco (Chico), pela amizade e auxílio.

Aos professores Cláudio, Darcy, Eudes, Haroldo, Hermes, João Carlos (Joça), José Antônio (Mal), Victor, Washington e aos demais professores do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da UNESP - Campus de Ilha Solteira, pela busca contínua da excelência e da qualidade dos trabalhos e condições de realização dos mesmos e pelos ensinamentos dispensados.

Aos funcionários do Departamento de Física e Química da UNESP, Mary e Nancy, pela atenção sempre solícita.

Aos amigos de pós-graduação, em especial aos amigos Luiz Henrique, Francisco, Célio, Silvia, Moisés, Luciene, Vabson, Reginaldo, Alailson, Cristiano, Joelson, Elio, pela ajuda e companheirismo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, e Ájax, pelo auxílio financeiro dado a esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Walter Faria Ayta por pacientemente irradiar as amostras.

Àqueles que não foram citados, mas de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

E finalmente, agradeço a Deus, que me deu força e vontade para superar todos os obstáculos encontrados no caminho, e me fez chegar a este momento em que posso agradecer a todos pela minha vitória.

Resumo

Este trabalho teve como um dos propósitos, estabelecer uma Metodologia para Datação de cerâmicas arqueológicas, usando o método da termoluminescência no Laboratório de Datação Arqueológica do Departamento de Física e Química - Unesp - campus de Ilha Solteira. Outra meta foi, usando a metodologia estabelecida, datar peças cerâmicas encontradas em sítios arqueológicos da região do Paranapanema - SP/Brasil. Foram datados peças dos seguintes sítios: Alvim, MGH, MDG, PPG, PDG, Lopes e Ls2. No decorrer do trabalho foi constatado que várias peças apresentavam sinais de que foram mal queimados, apresentando núcleos de coloração escura, os quais foram interpretados como sendo devido a materiais orgânicos que não foram oxidados. Amostras retiradas das duas partes foram submetidas ao processo de datação. Os resultados permitem a conclusão de que as amostras devem ser selecionadas das duas partes, bem queimada e mal queimada, e a datação feita separadamente. Quanto a delinear o sentido de ocupação dos sítios encontrados, através do tempo, é necessário uma datação sistemática das peças encontradas nas várias dezenas de sítios na Região do Paranapanema.



Summary

In this work, one of main goals was the establishment of TL based dating procedure for archaeological materials in our Laboratory. Another goal was, using the established experimental set up, TL dating of archaeological sites found on Paranapanema region-SP/Brasil. Several sites were dated. In the development of this project, was verified that same pottery sherds present signal that it was poorly fired, showing dark parts between its external surface. This characteristic was investigated. The results point out that the smoke colour is due to no oxidated organic material. The final conclusion of this studied topic is that the TL dating procedure due to be applied on sample of quartz grain selected from inner and external surfaces separately.

Índice

Capítulo I – Introdução

- I. 1 – A arqueologia e os métodos físicos de datação 08
- I. 2 – Objetivo do Trabalho..... 13

Capítulo II – Termoluminescência

- II. 1 – Histórico 15
- II. 2 – Fenômeno da termoluminescência..... 18
- II. 3 – Radiação de fundo 21
- II. 4 – Datação pelo método TL..... 21
- II. 5 – Saturação da intensidade TL..... 24
- II. 6 – Fototransferência..... 24
- II. 7 – Análise da temperatura de queima da cerâmica..... 26
 - II. 7.1 – Cerâmica 27
 - II. 7.2 – Principais causas da cor da cerâmica..... 27
 - II. 7.3 – Composição da argila 28
 - II. 7.4 – Temperatura..... 28
 - II. 7.5 – Espessura da cerâmica..... 29
 - II. 7.6 – Ciclo de queima 29
 - II. 7.7 – Atmosfera 31
 - II. 7.8 – Análise da cor da cerâmica 31
- II. 8 – Termogravimetria..... 33

Capítulo III – Material e Métodos Experimentais

III. 1 – Material.....	34
III. 1.1 – Caracterização das cerâmicas.....	34
III. 2 – Preparação da amostra	37
III. 3 – Tratamento químico.....	39
III. 4 – Teste de Plateau	40
III. 5 – Técnicas experimentais.....	41

Capítulo IV – Resultados e discussão.....	44
---	----

Conclusão	66
-----------------	----

Referências.....	67
------------------	----

Anexo

Glossário



Capítulo I - Introdução

I. 1 - A arqueologia e os métodos físicos de datação

De acordo com a Sociedade de Arqueologia Brasileira, a arqueologia é definida como a ciência que estuda o passado humano a partir dos vestígios e restos materiais deixados pelos povos que habitaram a Terra.

O local em que os vestígios materiais aparecem é chamado, pelos pesquisadores, de "sítio arqueológico". Um sítio pode apresentar uma grande variedade e quantidade de objetos (como fragmentos de cerâmica, ferramentas em pedra lascada e pedra polida, restos de fogueira, silos e até os buracos de estacas das cabanas), ou pode conter um único tipo de evidência (como os sítios cemitério, que apresentam apenas sepultamentos).

Através dos mais variados vestígios materiais deixados pelas sociedades antigas, o arqueólogo procura reconstituir seu comportamento, suas crenças e idéias. A determinação da idade e a análise das características físicas de peças cerâmicas encontradas em sítios arqueológicos são importantes, pois podem dar subsídios para elucidar questões sobre suas populações, bem como informações de como se desenvolveu a sua ocupação geográfica¹.

No início, as técnicas para datações estavam baseadas em comparações entre um conjunto de peças e na Lei da Superposição, em que uma determinada camada é mais antiga do que aquela acima dela e mais jovem do que a camada abaixo dela, permitindo desta forma, uma classificação cronológica relativa



abaixo dela, permitindo desta forma, uma classificação cronológica relativa denominada Datação Relativa².

Os métodos científicos para datação absoluta tornaram possíveis as subdivisões cronológicas na Pré-História. Em 1899 o físico italiano Folgheraiter³ pesquisando a orientação da magnetização em vasos etruscos e avaliando a posição em que foram queimados, tentou definir a direção do campo magnético terrestre na ocasião do aquecimento e resfriamento no momento da confecção dos referidos vasos. Esta pesquisa mostrou que o campo magnético terrestre estava mudando e que seria plausível fazer uma datação relativa. Surgiu assim, com Thellier⁴ (1940) o Arqueomagnetismo, sendo possível, com um número suficiente de dados obter uma datação magnética⁵.

Nesta mesma época com a descoberta da radioatividade por Becquerel (1896) e as leis que regem a desintegração radioativa (1905) por Rutherford, Soddy e Schweidler, tornaram-se possíveis a Datação Absoluta².

Hoje são conhecidos diversos métodos de datação, baseados em vários processos físicos. O principal, e talvez o mais conhecido, método de datação é aquele baseado na desintegração do Carbono 14 (^{14}C). Esta técnica foi desenvolvida pelo americano Willard Libby por volta de 1946. O método de datação pelo ^{14}C baseia-se na produção constante na atmosfera do ^{14}C pela interação do nitrogênio (^{14}N) com nêutrons produzidos por radiação cósmica. O ^{14}C , através do decaimento radioativo se transforma de volta em nitrogênio emitindo radiação beta. A razão que determina este decaimento é dada pela constante,

$$\frac{d(^{14}\text{N})}{dt} = -\lambda ^{14}\text{N}$$



em que ^{14}N é o número de radionuclídeos no instante t e λ a constante de desintegração do ^{14}C . Deste modo, a concentração de ^{14}C na atmosfera mantém-se relativamente estável. O carbono 14 decai com meia-vida, tempo gasto para desintegrar a metade da quantidade original do isótopo radioativo ^{14}C , de 5730 anos em ^{14}N . Pode-se considerar que a produção de ^{14}C existente na atmosfera seja constante, bem como, a proporção $^{14}C/^{12}C$ nos organismos vivos e na atmosfera, devido à absorção, pelos seres vivos, do carbono. A absorção do ^{14}C pelos organismos vivos é feita através do CO_2 . Quando um organismo morre, ele cessa de absorver CO_2 . No animal ou vegetal morto, a quantidade de ^{12}C continua a mesma, pois o ^{12}C não é radioativo, porém o ^{14}C , por ser radioativo, continua a se desintegrar. A idade do material orgânica pode ser determinada pela atividade residual da amostra, A_{14} , através da equação,

$$t = 8033 \ln \frac{A_{14}(0)}{A_{14}(t)}$$

em que T é o tempo decorrido desde a morte do organismo, e $A_{14}(0)$ é a atividade do ^{14}C na atmosfera na ocasião da morte. A quantidade de ^{14}C é medida, através do nível de emissões de radiações betas, provenientes de sua desintegração radioativa. A técnica do ^{14}C é aplicável somente em materiais de origem orgânica^{6,7}.

Um outro método de datação, também baseado no decaimento radioativo, é o método do Potássio-Argônio, o qual fundamenta-se no decaimento radioativo do isótopo potássio 40 (^{40}K) em argônio (Ar). Em cerca de 11% dos átomos de ^{40}K , o núcleo captura um elétron da camada mais próxima do núcleo (camada K), transformando-se em Ar (estável). No restante, cerca de 89% dos átomos de ^{40}K , o núcleo emite um elétron (radiação β), transformando-se em ^{40}Ca . Conhecendo a



meia-vida do ^{40}K e a quantidade de argônio e potássio no material a ser datado, pode-se determinar a idade do material. Este método é utilizado na datação de rochas vulcânicas, pois se considera que as altas temperaturas da lava vulcânica tenham liberado todo argônio da lava, até aquele momento⁸.

Como método baseado nos efeitos cumulativos da radiação nuclear temos os Traços de Fissão. A fissão é um processo no qual o núcleo do átomo divide-se em duas partes de massas semelhantes. A carga positiva das duas partes faz com que se afastem com grande velocidade destruindo, em seu caminho, as ligações entre os átomos do sólido em que o átomo de ^{238}U esteve presente, criando uma nuvem de vacâncias e átomos intersticiais. Um tratamento químico na superfície da amostra desgasta os locais danificados pelos fragmentos de fissão, tornando-os visíveis ao microscópio, permitindo assim a contagem do número de traços de fósseis/cm². Novos traços de fissão, agora devidos ao ^{235}U , são obtidos submetendo a amostra a um fluxo conhecido de nêutrons térmicos e a um novo tratamento químico. Como a proporção isotópica, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$, é conhecida, pode-se determinar a quantidade de ^{238}U no material. Com estes dados é possível estimar o tempo decorrido para a formação dos traços de fissão espontânea⁹. Esta técnica permite obter idades de amostras de minerais e vidros naturais.

Um outro método utilizado para datação é a Ressonância Spin Eletrônica (ESR) ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Este método mede o número das cargas que ocupam armadilhas na banda proibida do material. No processo de ESR, os elétrons aprisionados em armadilhas são submetidos à presença de um forte campo magnético que varia continuamente sendo detectados através da mudança na



absorção da energia da microonda. Para uma dada frequência, existe um certo valor do campo magnético, em que as transições são induzidas entre os diferentes estados spin dos elétrons não emparelhados. A ressonância é detectada pela absorção da potência de microondas, e quanto maior o número de elétrons, maior a absorção¹⁰. Este método é usado, na sua maior parte, para datar pedras calcárias, dentes fósseis, cascas de ovos, coral e moluscos. Também pode datar o quartzo e o flint¹¹.

O método Termoluminescente (TL) é muito utilizado na datação de peças cerâmicas. Ele requerer minerais que possuam propriedades de termoluminescência para a determinação da idade arqueológica dos objetos. A datação pelo método termoluminescente tem se mostrado eficiente, sendo considerada pela literatura especializada, como uma metodologia que proporciona bons resultados em termos de precisão. Este é o método utilizado neste trabalho e será discutido em detalhes a seguir.

I. 2 – Objetivo do trabalho

Dezenas de Sítios arqueológicos foram descobertos na região do Paranapanema, sendo que a maioria destes sítios ainda não foi datada. As datações das peças encontradas nestes sítios serão importantes para o estudo da cronologia da ocupação territorial da região pelos habitantes do período pré-Cabral, ou seja, antes de Cabral e sua esquadra aportaram no sul da Bahia, em abril de 1500.

Destes sítios foram extraídos os mais variados vestígios materiais deixados pela sociedade antiga que ocupou aquela região, entre estes artefatos foram



encontrados diversos fragmentos de peças cerâmicas que foram utilizados pelos habitantes da época. A argila é o material utilizado para a fabricação destas peças cerâmicas e tem como principal componente o quartzo, mineral utilizado na datação por suas propriedades termoluminescentes.

Esta pesquisa tem por objetivo datar peças cerâmicas encontradas nos sítios arqueológicos da região do Paranapanema, localizado na região noroeste do estado de São Paulo, estabelecendo uma metodologia experimental destinada à datação de materiais cerâmicos baseada no Método da Termoluminescência no Laboratório de Datação Arqueológica, recentemente implantado pelo Grupo de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química da UNESP - Universidade Estadual Paulista - Campus de Ilha Solteira.

Espera-se com o presente trabalho, contribuir para com os arqueólogos, na obtenção de subsídios para a consolidação da hipótese da migração no sentido Sul-Norte da população indígena naquela região.

Pretende-se, também, no âmbito do estabelecimento da metodologia experimental, investigar o possível efeito do processo de fabricação da cerâmica pelos homens antigos, do ponto de vista da temperatura de queima efetivamente alcançada pela cerâmica, no momento da sua fabricação. Com esta análise, será possível discutir a influência da temperatura de queima, na parte interna e externa da cerâmica, sobre os resultados da datação arqueológica usando o Método da Termoluminescência.



Capítulo 1 As cerâmicas a serem datadas serão escolhidas dentre aquelas encontradas em sítios arqueológicos da região do Paranapanema demarcados no mapa que se encontra em anexo.

II. 1 - Histórico

A termoluminescência (TL) nos minerais foi descrita pela primeira vez em 1663 pelo químico inglês Robert Boyle à Royal Society em Londres. Ele observou uma curta emissão de luz no escuro quando aqueceu uma pedra de diamante, fenômeno hoje conhecido como Termoluminescência¹².

A primeira citação sobre o uso da termoluminescência com finalidades arqueológicas foi feita por Farrington Daniels em 1953, um pesquisador na área de materiais termoluminescentes da Universidade de Wisconsin. Ele sugeriu que a TL poderia ser utilizada para determinar quando a cerâmica foi aquecida a altas temperaturas pela última vez¹³. Sua validade como uma técnica de datação absoluta foi estabelecida por um grupo de pesquisadores da Oxford University dirigido por Martin Aitken¹⁴.

No Brasil, a primeira datação arqueológica pelo método da Termoluminescência foi feita por Szruk e Watanabe¹⁵ em urnas funerárias e outros vasos de cerâmica encontrados em Itapeva, Piraju e Angatuba, no estado de São Paulo, na década de 70. Em 1974, Miyamoto e Watanabe¹⁶ efetuaram datação de peças arqueológicas oriundas de Hacienda Lauri, Para, Piraju, Vale do Paranapanema, Parque Nacional do Xingu, Argentina e da região de Arandapani e Tatuí. Foram, também, datadas algumas amostras de sambaqui do litoral de Santa



Capítulo II – Termoluminescência

II. 1 - Histórico

A termoluminescência (TL) nos minerais foi descrito pela primeira vez em 1663 pelo químico inglês Robert Boyle à Royal Society em Londres. Ele observou uma estranha emissão de luz no escuro quando aqueceu uma pedra de diamante, fenômeno hoje conhecido como Termoluminescência¹².

A primeira citação sobre o uso da termoluminescência com finalidades arqueológicas foi feita por Farrington Daniels em 1953, um pesquisador na área de materiais termoluminescentes da Universidade de Wisconsin. Ele sugeriu que a TL poderia ser utilizada para determinar quando a cerâmica foi aquecida a altas temperaturas pela última vez¹³. Sua validade como uma técnica de datação absoluta foi estabelecida por um grupo de pesquisadores da Oxford University dirigido por Martin Aitken¹⁴.

No Brasil, a primeira datação arqueológica pelo método da Termoluminescência foi feita por Szmuk e Watanabe¹⁵ em urnas funerárias e outros vasos de cerâmica encontrados em Itapeva, Piraju e Angatuba, no estado de São Paulo, na década de 70. Em 1974, Miyamoto e Watanabe¹⁶ efetuaram datação de peças arqueológicas oriundas de Hacienda Lauri, Peru, Piraju, Vale do Paranapanema, Parque Nacional do Xingu, Argentina e da região de Araraquara e Tatui. Foram, também, datadas algumas amostras de sambaqui do litoral de Santa



Catarina. Posteriormente, vários trabalhos de datação arqueológica e geológica foram feitos pelo grupo^{17,18,19}.

Wintle e Huntley estudaram o fato de que a exposição dos grãos de quartzo e feldspato à luz solar diminui o sinal da intensidade TL²⁰. Recentemente Li Shenghua e Miao Jianmin demonstraram que a exposição da cerâmica à luz artificial ou à luz natural diminui a intensidade TL destas cerâmicas²¹. Posteriormente, Li SH estudou a sensibilidade do quartzo à radiação ionizante, à exposição ao ultravioleta (UV) e às diferentes condições de queima. Também, pesquisou a relação entre a TL e a luminescência opticamente estimulada (OSL) da emissão luminescente a 110°C observando o aumento do sinal com a dose absorvida²².

Liritzis e Galloway produziram importantes contribuições publicando artigos em que revelaram seu estudo sobre a taxa da dose de radiação interna beta na cerâmica para a datação pelo método termoluminescente, a determinação da dosimetria beta na cerâmica^{23, 24} e o tamanho dos grãos distribuídos na cerâmica e sua influência na datação TL²⁵.

David M. Price²⁶ em 1994 apresentou um trabalho demonstrando que os resultados de distintos espectros de intensidade TL estavam associados com as diferentes e várias concentrações de impurezas nos grãos de quartzo.

Um resumo das aplicações do método termoluminescente na datação arqueológica de cerâmicas e flint, com particular foco nas Cavernas de Tabun em Israel, Diring Yuriakh na Sibéria e Jinmium na Austrália, foram minuciosamente descritos por Roberts¹³. Neste mesmo ano, Liritzis²⁷ utilizou o método TL para datar duas pirâmides. Neste trabalho, ele usou blocos de pedras calcárias das camadas



mais internas da pirâmide que estavam protegidas da luz, mas que durante sua construção esteve exposto à luz do sol, para determinar sua idade.

Trabalhos também têm sido desenvolvidos com a finalidade de estudar as propriedades da emissão da luz TL do quartzo na região espectral do vermelho (RTL) e na região espectral do azul (BTL)^{28, 29}.

A Termoluminescência é um método de datação empregado em diversos materiais, tem-se conhecimento de materiais tais como: sedimentos oceânicos³⁰, estalagmites³¹, areias³², bronze³³, artefatos rochosos³⁴, materiais vulcânicos³⁵, chert³⁶ (rocha que se assemelha ao flint e que consiste essencialmente em uma quantidade grande de calcedônia com quantidades menores de quartzo e de silicone) e outros, estudados e datados com o uso do fenômeno da TL.

Vários artigos também foram publicados caracterizando fontes obsidianas através da TL^{37, 38}. Atualmente no Brasil, pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de caracterizar, pelo método TL, algumas peças obsidianas originárias da América do Sul³⁹.

As mais recentes publicações de pesquisadores brasileiros sobre datação pelo método termoluminescente apresentam dados de 40 seixos queimados de quartzo das camadas mais baixas da Toca do Boqueirão de Pedra Furada no Piauí⁴⁰, e a datação de um fóssil calcinado de um peixe brasileiro encontrado no estado do Ceará⁴¹.

Dos artigos recentemente publicados por pesquisadores, de diversos países sobre a datação de cerâmicas, pelo método TL podemos mencionar aquelas encontradas nas tumbas faraônicas da pirâmide Giza no Egito⁴², as cerâmicas



descobertas no sítio neolítico de Gasyano extremo leste da Rússia⁴³, e as cerâmicas e seus fragmentos encontrados no sítio de La Trinita, Piano di Sorrento na Itália⁴⁴, nos sítios Sipan e Trujillo Moches no Peru⁴⁵ e no sítio Birimi, região norte de Gana, na África⁴⁶.

O fenômeno da termoluminescência tem sido aplicado por pesquisadores em vários países para a determinação da idade, assim como, para a caracterização de materiais. Pode-se ainda encontrar inúmeros artigos que contém pesquisas, com distintas aplicações sobre o fenômeno da TL, em diversos países.

II. 2 – Fenômeno da termoluminescência

O fenômeno da luminescência é uma propriedade conhecida por ocorrer em mais de dois terços dos minerais naturais, freqüentemente em materiais isolantes ou em semicondutores⁴⁷. A luminescência é o resultado da emissão de luz quando um elétron passa de um estado de maior energia para um estado de menor energia.

A Luminescência pode ser explicada através do Modelo de Bandas⁴⁸. A exposição à radiação ionizante (raios-x ou γ , feixe de partículas carregadas, luz UV, etc) de um mineral transfere aos elétrons da banda de valência suficiente energia para serem promovidos à banda de condução, onde se movem livremente.

Com estes elétrons excitados podem ocorrer dois processos de emissão de luz decorrentes da recombinação elétron-buraco: a fluorescência e a fosforescência. A diferença entre fluorescência e fosforescência é o tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton. Na fluorescência os elétrons da banda de condução são presos



momentaneamente ($\sim 10^{-8}$ s) em armadilhas rasas na banda proibida voltando para o estado fundamental e emitindo a luminescência. No caso da fosforescência os elétrons excitados são armadilhados no estado metaestável num tempo maior que 10^{-8} s, geralmente durante poucos segundos, sendo liberados posteriormente para o estado fundamental emitindo luz.

Quando os elétrons aprisionados permanecem num estado metaestável, por períodos de tempo que dependem da profundidade das armadilhas. De uma forma simétrica, armadilhas de buracos também passam a existir, devida a ausência dos elétrons que são armadilhados na banda proibida. A liberação dos elétrons ou buracos aprisionados pode ocorrer com o aquecimento da amostra. Uma vez libertos, os elétrons (buracos) se recombinam com os buracos (elétrons) aprisionados nas armadilhas emitindo fóton ($h\nu$). O centro onde ocorre esta recombinação chama-se centro de luminescência. Este processo é conhecido como Termoluminescência.

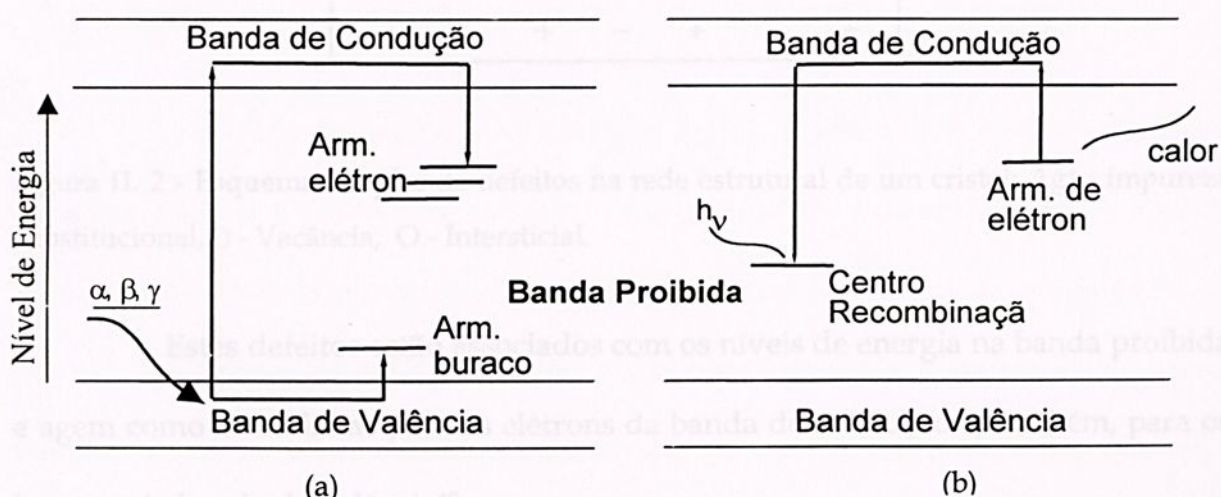


Figura II. 1 - Esquema hipotético de níveis de energia mostrando o processo da TL: em (a), a ionização do material devido a exposição à radiação ionizante faz com que os elétrons da banda de valência seja armadilhado em armadilha de elétrons, (b) o aquecimento da amostra libera o elétron para banda de condução, a recombinação deste elétron nos centros de recombinação libera um fóton.

A cada tipo de armadilhas corresponde a um pico na curva de emissão, e a temperatura em que se dá o máximo do pico depende da profundidade da armadilha e da taxa de aquecimento.

A altura de um pico, bem como a área debaixo de sua curva, está relacionada de modo bem definido, à dose de radiação com que a amostra foi irradiada. Este fato constitui o princípio da dosimetria da radiação baseado no fenômeno da Termoluminescência.

As armadilhas ocorrem devido a tipos particulares de defeitos, por exemplo: impurezas, vacâncias, átomos intersticiais e aglomerados.

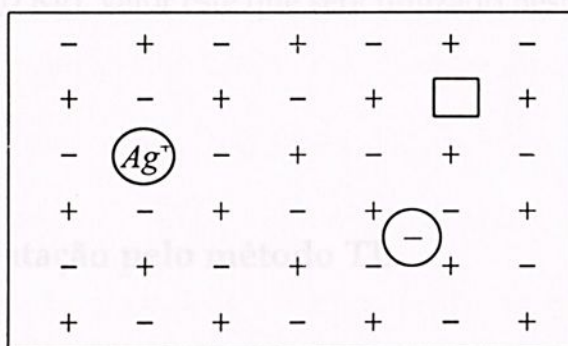


Figura II. 2 - Esquema simples de defeitos na rede estrutural de um cristal: Ag^+ - impureza substitucional, □ - Vacância, O - Intersticial.

Estes defeitos estão associados com os níveis de energia na banda proibida e agem como armadilhas para os elétrons da banda de condução e, também, para os buracos da banda de valência⁴⁹.

II. 3 - Radiação de fundo

Toda vida em nosso planeta está exposta à radiação cósmica e à radiação proveniente de elementos naturais radioativos existentes na crosta terrestre, tais como, os elementos da série de urânio, tório e o elemento potássio. A intensidade dessa radiação tem permanecido constante por milhares de anos e se chama radiação de fundo ou background.

A radiação de fundo pode variar de um local para outro, dependendo da concentração de materiais radioativos. O valor médio da radiação de fundo é de $2 \times 10^{-3} \text{Gy/ano}$ ($\text{Gy} = \text{J/Kg}$), valor este que será utilizado neste trabalho como taxa de dose natural.

II. 4 - Datação pelo método TL

O método da datação arqueológica usando a termoluminescência é um dos mais importantes métodos físicos usado na arqueometria para se determinar a idade absoluta de materiais cerâmicos. Embora, como já foi comentado, um número muito grande de materiais naturais exibam termoluminescência, os minerais utilizados para aplicações geocronológicas são normalmente o quartzo e o feldspato, visto que, estes materiais, além de serem encontrados em grande quantidade na natureza, possuem estabilidade TL. A estabilidade do sinal TL no material está relacionada com o tempo em que, em temperatura ambiente, os elétrons aprisionados na banda proibida não



são liberados. Outros materiais, tais como o zircônio, calcita, flint também estão sendo investigados.

Os materiais mais comumente encontrados em sítios arqueológicos são fragmentos de peças cerâmicas. As peças cerâmicas desempenharam papel de importância na vida das civilizações passadas porque eram utilizadas como recipientes destinados ao cozimento ou armazenamento de alimentos, urnas funerárias e outras finalidades. Tais peças eram feitas artesanalmente através do modelamento da argila. A possível datação de peças cerâmicas pelo método termoluminescente se deve ao fato do quartzo ser o principal constituinte das massas cerâmicas⁵⁰ (em torno de 60%⁵¹).

Parte-se do princípio de que o aquecimento dos materiais cerâmicos em altas temperaturas, no ato de sua confecção, elimina toda luminescência induzida anteriormente nos grãos de quartzo em consequência da exposição à radiação ambiente. Este processo de queima da cerâmica determina o marco zero da datação. A datação pelo método termoluminescente fundamenta-se no fato de que durante a fabricação das cerâmicas, estas tenham sido aquecidas a temperaturas pelo menos, acima de 360°C - 380°C.

A determinação da idade do material é obtida através do gráfico da intensidade TL do mineral versus temperatura. A intensidade da emissão TL de grãos de quartzos, retirados de uma cerâmica, será proporcional ao tempo de exposição à radiação ambiental, tempo este contado desde sua confecção (a última queima) até quando for medida a intensidade da TL natural.



Assim, a equação que fornece a idade desejada é,

$$idade = \frac{D}{A},$$

em que D é a Dose Absorvida (intensidade TL induzida por unidade da radiação até o momento da datação), e A é a taxa da radiação ambiente do local onde foi encontrada a amostra ou taxa da dose natural.

A Dose Absorvida é obtida comparando a intensidade TL da amostra natural com o aumento da intensidade TL induzida por doses conhecidas de radiação. Através do gráfico da intensidade TL versus Dose Adicional obtém-se, por ajuste linear, a Dose Absorvida.

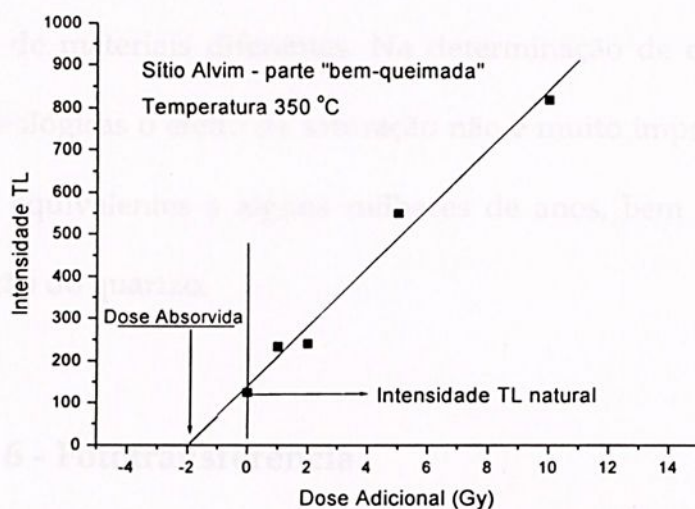


Figura II. 3 - Ilustração do modo de obtenção da dose absorvida usando o Método das doses adicionais.

Infelizmente, existem algumas complicações que devem ser consideradas para se determinar a idade de um material. Estas complicações ocorrem desde a retirada do material do solo onde estava enterrado até a análise da leitura TL, como o esvaziamento óptico (fototransferência) e o crescimento não linear da TL com o aumento da dose de radiação.

II. 5 - Saturação da intensidade TL

O nível de saturação TL de um material se dá quando as doses adicionais de laboratório não podem mais ser absorvidas pelo material, ou seja, a irradiação adicional não produz nenhum aumento da intensidade TL. Conseqüentemente, o efeito da saturação impõe um limite na avaliação da idade pela datação termoluminescente. Sendo assim, as leituras TL só podem ser medidas se a dose adicional de radiação estiver abaixo da dose da saturação.

Geralmente, é impossível prever qual a dose limite de radiação para um determinado material, sendo que geralmente as doses da saturação variam muito entre amostras de materiais diferentes. Na determinação de doses absorvidas por cerâmicas arqueológicas o efeito da saturação não é muito importante pois, as doses envolvidas são equivalentes a alguns milhares de anos, bem abaixo, portanto, do nível de saturação do quartzo.

II. 6 - Fototransferência

Na literatura encontramos o termo "branqueamento"⁵⁵ referindo-se à "redução do pico TL por uma iluminação apropriada". Este termo vem do vocabulário de centros de cor em cristais. Neste caso um cristal é "colorido" por uma excitação de alta energia (raios-X, elétrons etc.) e uma iluminação adicional (submetidos à luz ultravioleta ou visível) causa nesta cor uma diminuição ou, em outras palavras, a amostra é branqueada.



A explicação básica para o fenômeno está no entendimento de que os portadores aprisionados nas armadilhas, os quais são candidatos à liberação térmica e conseqüente emissão TL, podem ser opticamente liberados durante a iluminação adicional em temperatura ambiente. Os portadores de cargas assim liberados, podem se recombinar com portadores de sinal oposto, os quais emitem luz durante a iluminação de branqueamento, ou podem ser reaprisionados em armadilhas mais rasas.

O que ocorre visualmente nas curvas de emissão TL é que uma parte da intensidade TL dos picos de maior temperatura é transferida para mais baixas temperaturas, comprometendo desta forma, os resultados da datação. Isto porque a idade do material é determinada utilizando os picos de altas temperaturas, os quais são picos TL estáveis⁵².

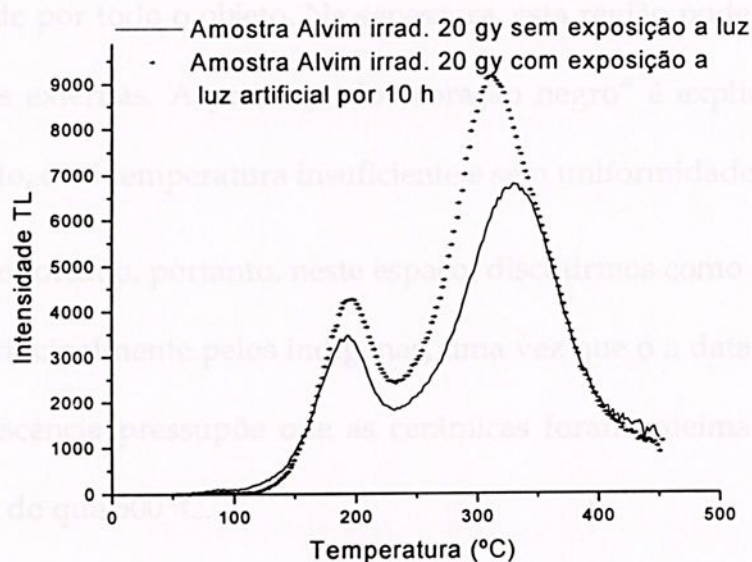


Figura II. 4 - Amostra Alvim irradiada com 20 Gy manuseada em ambiente de penumbra e posteriormente exposta a luz artificial por 10h.

Devido a este fenômeno, torna-se necessário que o material cerâmico, durante o processo de datação, seja manuseado em ambiente de pouca luz, pois mesmo na luz artificial o este material sofre o processo de fototransferência²¹.

II. 7 – Estudo da temperatura de queima da cerâmica

Na datação de cerâmicas arqueológicas usando a técnica da termoluminescência do quartzo, a preparação das amostras é uma etapa bastante delicada. Além dos cuidados previstos, em outro momento neste trabalho, um outro aspecto relacionado com as condições de fabricação da cerâmica pelas populações antigas chama a atenção. Trata-se do “coração negro”⁵³, termo este usado pelos ceramistas. Este fenômeno se refere à presença de um núcleo escuro, de cor preta, que se estende por todo o objeto. Na espessura, esta região pode ir até bem próximo às superfícies externas. A presença do “coração negro” é explicada como material mal-queimado, com temperatura insuficiente e sem uniformidade no ato da queima.

É oportuno, portanto, neste espaço, discutirmos como eram produzidas as cerâmicas, principalmente pelos indígenas, uma vez que o a datação pelo método da termoluminescência pressupõe que as cerâmicas foram queimadas a temperaturas bem maiores do que 500 °C.



II. 7.1 - Cerâmica

A cerâmica é designada extensivamente a quaisquer objetos de barro cozido, sendo esta a principal aplicação da argila. É difícil definir precisamente a argila. O termo tem sido aplicado para uma variedade de materiais de origem e composição diferentes. Ela é definida amplamente como partículas muito finas que desenvolve plasticidade com a água, formada por numerosos minerais, em especial por silicatos, hidratos alumina-magnesianos e outros, e o seu colorido advém-lhe da presença do óxido de ferro, manganês e matérias orgânicas.

A presença do coração negro nas cerâmicas é muito comum, principalmente nas cerâmicas indígenas. O efeito consiste em uma região escura que se estende, paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura, ao longo da peça. A região escura geralmente desaparece nas proximidades das bordas da peça. A origem do coração negro está associada à presença de compostos de óxidos de ferro e carbono (matéria orgânica) na argila. As manchas são formadas por gases e materiais orgânicos que não exalaram devido ao inadequado ciclo de queima e de compactação (baixa temperatura e tempo reduzido de queima) das cerâmicas.

II. 7.2 - Principais causas da cor da cerâmica

A variação na tonalidade derivada apenas da queima da cerâmica é consequência da falta de regulação da temperatura de queima e, também, pela falta de homogeneidade da matéria-prima utilizada. Antigamente as peças cerâmicas



eram queimadas em fogos abertos, ou dentro de buracos na terra, não possibilitando um controle da temperatura. Os principais parâmetros que podem provocar alteração na cor da cerâmica são: Composição da argila, Temperatura, Espessura da peça, Ciclo de queima e Atmosfera.⁵⁴

II. 7.5 - Espessura da cerâmica

II. 7.3 - Composição da argila

A argila é colorida principalmente pelas impurezas, sendo as classes principais os compostos do ferro e matéria carbonífera. Os compostos comuns do ferro são convertidos para óxidos na queima da cerâmica, colorindo-a permanentemente. A quantidade, o tamanho de partícula, e a distribuição do óxido do ferro, junto com as características da argila, determinam primeiramente se uma argila será branca, amarelo, ou vermelho quando é queimada em condições de total oxidação. A matéria carbonífera decomposta é eliminada para fora como gás do dióxido de carbono.

II. 7.6 - Ciclo de queima

II. 7.4 - Temperatura

Como estamos falando especificamente de um tratamento térmico (queima), a temperatura é responsável por quase toda a gama de problemas de tonalidade enfrentados durante esta fase do processo. A variação da temperatura sempre ocasionará oscilações nas cores (embora nem todas sejam perceptíveis ou



influenciem na tonalidade do produto acabado), principalmente em regimes de monoqueima, onde a cor da parte central da cerâmica sofrerá abruptas variações na coloração quando queimado com temperaturas distintas.

II. 7.5 - Espessura da cerâmica

A espessura da cerâmica determina a distância que o oxigênio tem de percorrer para produzir a oxidação da matéria orgânica situada no centro da peça. A oxidação da matéria orgânica se dá entre 200 e 500°C. Assim sendo, quando maior for a espessura da peça, maior será a tendência a formação do coração negro. Cabe lembrar ainda que a espessura da peça também influencia fortemente no gradiente térmico. Quanto maior a espessura da peça maior a diferença de temperatura entre a superfície e o centro da peça. A diferença de temperatura encontrada entre o centro e a superfície de uma peça cerâmica pode atingir valores da ordem de 40°C no intervalo de temperatura de 200 a 500°C.

II. 7.6 - Ciclo de queima

O ciclo de queima ou tempo de queima, é sem dúvida, juntamente com a temperatura, o fator que mais influencia na tonalidade durante a queima. Quando o tempo de queima de uma peça cerâmica for curto ou de baixa temperatura, o carbono pode ser queimado somente da superfície da cerâmica, apresentando no seu interior coloração escura indicando que a peça foi mal queimada. Este material não



atingiu a temperatura mínima não podendo ser definida como cerâmica, neste caso são chamados apenas de barro aquecido. O limonite (amarelo ou castanho) e os hidratos de óxido férrico relacionados são convertidos ao óxido férrico vermelho quando a água é eliminada em baixas temperaturas. A cor de algumas cerâmicas é similar àquela do limonite ou do amarelo ocre, mas esta cor não é devido a esses minerais porque eles se decompõem no início da queima. O óxido ferro-férrico (magnetita) e outros não silicatos, minerais férricos, tais como a pirita e a siderita, são convertidos também ao óxido férrico quando oxidados inteiramente, embora a oxidação destes minerais comece somente depois que a matéria carbonífera foi queimada.

Tabela II. 1 - Temperaturas e Transformações durante a queima da cerâmica.

De 0 a 200°C	Eliminação da água
A partir de 350°C	Início da eliminação de água química
A partir de 450°C	Início da queima de elementos orgânicos (carbonato)
De 500 a 600°C	Transformação
Em torno de 700°C	Eliminação total de água química
Em 800°C	Decomposição dos carbonatos e sulfatos. Início da redução do tamanho da peça
Em 900°C	Início da transformação da porcelana (começa a ganhar dureza)
Em 1000°C	Sinterização das massas c/ ferro
Em 1100°C	Deformação das massas vermelhas (c/ ferro)
A partir de 1200°C	Início da sinterização das massas refratárias



II. 7.7 - Atmosfera

A atmosfera que cerca os materiais cerâmicos durante sua queima, dependendo da composição da argila, pode ter influência decisiva em sua coloração. São composições que até podem ser queimadas com oxidação, pois a proporção do oxigênio na atmosfera, durante o aquecimento, e na temperatura final, afeta a taxa em que a matéria carbonífera se queima. Se a atmosfera de queima for neutra ou reduzida, a matéria carbonífera pode ser carbonizada, intensificando a cor cinzenta.

II. 7.8 - Análise da cor da cerâmica

As propriedades físicas das cerâmicas proporcionam suas características tecnológicas. Hoje, com a utilização de uma carta de cores é possível, com um fragmento de cerâmica, fazer uma classificação mineralógica de seu tempero, e com isso analisar a que temperatura e sob que circunstância foi queimada o material.

A cor clara durante toda a seção transversal da cerâmica indica que foi oxidada inteiramente. A cor clara é causada principalmente pelo óxido férrico; há variação no matiz com a quantidade, com o tamanho da partícula, com a distribuição do óxido, com a textura e com a composição da argila. Não dá nenhuma evidência do estado original. Classificação da cor de queima estimada sem a requeima.

A cor clara na superfície e cinzenta no seu interior refere-se a uma incompleta oxidação da peça cerâmica. A combinação da temperatura, do tempo, e do formato foram inadequados para a sua total oxidação. As possibilidades são de



que a argila era carbonífera, a uma melhor oxidação uniforme é obtida pela requeima a baixa temperatura (500°C - 550°C). A argila é classificada como vermelha, amarela ou branca pela cor de requeima das microplaquetas.

A superfície cinzenta clara com seu interior cinzento escuro indica que houve uma oxidação parcial da cerâmica. A condição de queima foi inadequada para a total oxidação da cerâmica. Uma certa quantidade de carbono queimou-se na zona de superfície da cerâmica, mas foi mal queimado no seu interior. A argila é provavelmente carbonífera contendo pouco óxido do ferro. A classificação da queima é a mesma referida acima.

No caso da cerâmica marrom claro para o preto relata uma incompleta ou total oxidação. O óxido do ferro pode converter-se incompleta ou inteiramente ao estado férrico; a pasta pode ser esfumada levemente. Condições de requeima diferenciada. A cor pode ser uniforme ou a seção através da parede da embarcação pode mostrar a zona central com oxidação completamente menor.

A cor cinza claro uniforme em uma cerâmica é causada pela má ou reduzida oxidação da mesma. Apresenta diferentes condições de requeima. A requeima é necessário para determinar a classe da argila.

A cerâmica cinza escuro uniforme indica que não foi oxidado ou manchado; pode também ter sido pouco oxidado. A argila altamente carbonífera distinguiu da pasta manchada pela requeima. A cor da queima é determinada pela reoxidação.



A cerâmica preta é geralmente manchada. As superfícies pretas e a parte central clara mostram manchas de uma pasta oxidada. A superfície e a pasta pretas mostram que a argila era altamente carbonífera e foi mal oxidada no aquecimento. Neste caso a cor da queima também é determinada pela reoxidação.

Cinza pálido para a branca revela uma oxidação incompleta da cerâmica, cuja argila continha reduzido índice do óxido do ferro. A cerâmica branca não tem um método de queima determinado. A argila estar livre do óxido do ferro é um caso muito raro⁵⁰.

II. 8 - Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é utilizada para determinar a variação da massa e a estabilidade térmica de materiais quando submetidos a um aquecimento com taxa pré-determinada. A curva Termogravimétrica apresenta processos de aumento ou decréscimo de massa.

Os processos que causam aumento da massa são adsorção e absorção de gases e vapor, e reações químicas entre a amostra e os reagentes gasosos. O decréscimo da massa pode ser resultado da sublimação da amostra, desidratação e decomposição química das quais normalmente são liberados produtos gasosos.

As medidas de TG são efetuadas utilizando uma termobalança, cujos componentes principais são uma micro-balança eletrônica, um forno e um controlador de temperatura.



Capítulo III – Material e Métodos Experimentais

III. 1 – Material

As peças arqueológicas utilizadas neste trabalho foram encontradas nos sítios arqueológicos situados na região do Paranapanema, gentilmente cedidas pela professora Ruth Kunzli – Faculdade de Ciência e Tecnologia – UNESP – campus de Presidente Prudente. As amostras datadas foram retiradas dos sítios Alvim, MGH, MDG, PPG, PDG, Lopes e Ls2.

III. 1.1 - Caracterização das cerâmicas

01- Sítio Alvim nº 1 Dat. 970 ± 30 A.P. Datado pela USP.

Localização: Alvim.

Parte Superficial Côncava: marrom escuro, superfície lisa.

Parte Central: degrade.

Parte Superficial Convexa: bege, superfície lisa.

02 - Sítio Alvim nº 2

Localização: Alvim.

Parte Côncava: bege, superfície lisa.

Parte Central: degrade.

Parte Convexa: marrom, superfície rugosa.



03 - Sítio MGH-06

Localização: Rosana.

Nível: 30cm.

Parte Superficial Côncava: bege claro.

Parte Central: marrom escuro (preta).

Parte Superficial Convexa: bege claro, superfície escura (preta) e lisa.

04 - Sítio MGH-08

Localização: Rosana

Nível: 45cm.

Parte Côncava: bege, superfície cinza claro e lisa.

Parte Central: marrom escuro (preta).

Parte Convexa: bege claro, superfície cinza e lisa.

05 - Sítio PPG-896

Localização: Presidente Epitácio.

Quadra: T₁, 2z.

Nível: 20cm.

Parte Superficial Côncava: bege, superfície lisa.

Parte Central: marrom escuro (preta).

Parte Superficial Convexa: bege, superfície lisa.

06 - Sítio PPG-902.

Localização: Presidente Epitácio.

Quadra: T₁.

Nível: 34cm.

Parte Côncava: marrom escuro, quase preta, superfície lisa.

Parte Central: marrom clara.

Parte Convexa: marrom claro, superfície lisa.



07 - Sítio LS2-SIN

Localização: Presidente Epitácio.

Nível: 20cm.

Parte Côncava: bege, superfície avermelhada (bordô, provavelmente tinta) e lisa.

Parte Central: marrom escuro (preta).

Parte Convexa: bege, com o centro chapiscado de marrom escuro, superfície lisa.

08 - Sítio LS2-1016

Localização: Presidente Epitácio.

Nível: 40cm.

Parte Côncava: bege claro, superfície lisa.

Parte Central: marrom escura (preta).

Parte Convexa: bege, superfície escura e rugosa.

09 - Sítio Lopes

Localização: Santo Anastácio.

Nível: 1m.

Parte Superficial Côncava: marrom claro, superfície lisa.

Parte Central: marrom escuro.

Parte Superficial Convexa: marrom claro, superfície lisa.

10 - Sítio MDG

Localização: Presidente Prudente.

Nível: 80cm.

Parte Superficial Côncava: marrom escuro, superfície lisa.

Parte Central: marrom escuro (preta).

Parte Superficial Convexa: marrom claro, superfície lisa.



11 - Sítio PDG

Localização: Rosana.

Nível: superfície (GVA 159).

Parte Superficial Côncava: marrom, superfície lisa.

Parte Central: bege.

Parte Superficial Convexa: um pouco avermelhado, superfície lisa.

III. 2 - Preparação da amostra

É importante ressaltar a interferência da luz na intensidade TL da amostra, por este motivo, do processo de preparação da amostra até a leitura de seus dados no aparelho leitor TL, a amostra foi manuseada na em ambiente de pouca luminosidade para evitar a fototransferência.

As peças cerâmicas normalmente vêm com suas superfícies recobertas de terra do local onde a cerâmica foi enterrada. Para retirar esta terra impregnada na cerâmica, as mesmas foram limpas com escovas de aço. Este processo, também ajuda na eliminação da parte da terra que pode ter sido exposta a luz do sol durante a sua retirada.

O problema da temperatura de queima do material está relacionado com a termoluminescência, pois existe a possibilidade de algumas cerâmicas, na sua parte interna, não ter atingido temperaturas acima de 350°C, região de temperaturas utilizadas para a datação por TL. Esta particularidade afetaria em muito os resultados da datação uma vez que a suposição básica é de que a cerâmica, quando da sua confecção, foi submetida como um todo a temperaturas maiores do que 350°C, eliminando, desta forma, a TL induzida até então nos grãos de quartzo. As figuras



III. 1 e III. 2 ilustram as peças cerâmicas encontradas no sítio Alvim e MGH. Podem ser observadas as diferenças na tonalidade característica de cada uma das amostras.

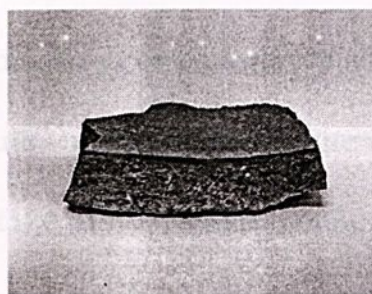


Figura III. 1 - Cerâmica
Arqueológica do sítio Alvim nº1.



Figura III. 2 - Cerâmica
Arqueológica do sítio MGH-06.

Na cerâmica Alvim nº1 há uma gradual coloração, passando de bege para marrom escuro, no caso da amostra MGH-06 sua coloração é bege na sua superfície, e marrom escuro no seu interior. Por este motivo, as partes correspondentes à parte interna, também chamada de central, e às partes externas, referentes às superfícies da amostra, foram cuidadosamente separadas com a ajuda de um alicate de corte.

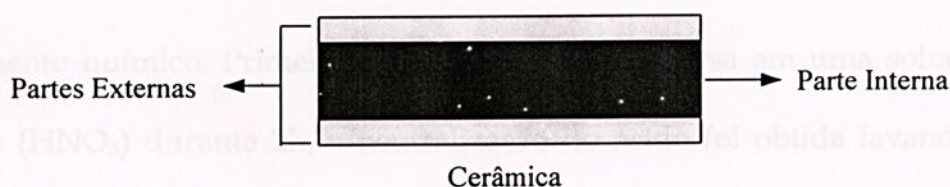


Figura III. 3 - Representação de uma cerâmica com a determinação das partes, interna e externas que foram separadas para estudo.

O material assim obtido foi pulverizado utilizando-se um almofariz e um pistilo de porcelana. Grãos entre $180\mu\text{m}$ e $75\mu\text{m}$ foram selecionados usando peneiras granulométricas. Tamanho de grãos maiores que $74\mu\text{m}$ foram selecionados por causa

do baixo poder de penetração da partícula alfa. A parte afetada com radiação alfa corresponde apenas a superfície do grão de quartzo, portanto, muito pequena em relação ao volume seu volume, ou seja, na proporção do volume afetado com radiação- γ com o volume afetado com a radiação- α , a influência da radiação alfa é muito pequena, não influenciando quantitativamente na intensidade luminescente. Esta é uma técnica conhecida como inclusão do quartzo. Como a intensidade luminescente TL diminui para grãos de quartzo com diâmetro maiores que $0.177\mu\text{m}$, foram eliminados os grãos com diâmetro superior a $180\mu\text{m}$ ⁵⁵.

A pulverização da amostra melhora o seu contato com a placa de aquecimento do aparelho, garantindo, desse modo, uma melhor homogeneidade da temperatura na amostra.

III. 3 - Tratamento químico

As amostras cerâmicas devidamente separadas são submetidas a um tratamento químico. Primeiramente, a amostra é imersa em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) durante 2h, a neutralização do ácido foi obtida lavando a amostra com água deionizada. Foi utilizada acetona para ajudar na secagem. Um outro tratamento químico, agora com ácido fluorídrico (HF), é feito com duração de 15 minutos e lavado novamente com água deionizada. Procedeu-se do mesmo modo a secagem da amostra com a acetona.

Os grãos separados das cerâmicas apresentam sua superfície "suja", em maior ou menor grau, dependendo da composição e tratamento térmico de queima



da cerâmica. O tratamento químico é feito para eliminar esta “sujeira” aderida na parte superficial dos grãos de quartzo. Este procedimento faz com que o aparelho consiga registrar o sinal TL do material, que poderia ser obscurecido pelo material orgânico ao seu redor.

As amostras foram irradiadas com doses adicionais calibradas de radiação gama do ^{60}Co , padronizadas em 1, 2, 5, 10 e 70Gy – IPEN-CNEN-SP.

III. 4 – Teste de Plateau

O Teste de Plateau é um teste muito importante na datação pelo método termoluminescente, pois determina a região estável da curva TL em que se pode determinar com segurança a dose absorvida.

O teste analisa o aumento da intensidade TL da amostra com dose natural de radiação (TL_{Nat}), com a dose adicional de radiação de laboratório (TL_{Irrad}) através da curva $\text{TL}_{\text{Nat}} / (\text{TL}_{\text{Irrad}} - \text{TL}_{\text{Nat}})$ em função da temperatura na região cuja intensidade TL é estável.

De acordo com o Teste de Plateau, na curva $\text{TL}_{\text{Nat}} / (\text{TL}_{\text{Irrad}} - \text{TL}_{\text{Nat}})$ versus temperatura, somente o intervalo de pontos que permanece constante (patamar) é considerado adequado para datação termoluminescente.

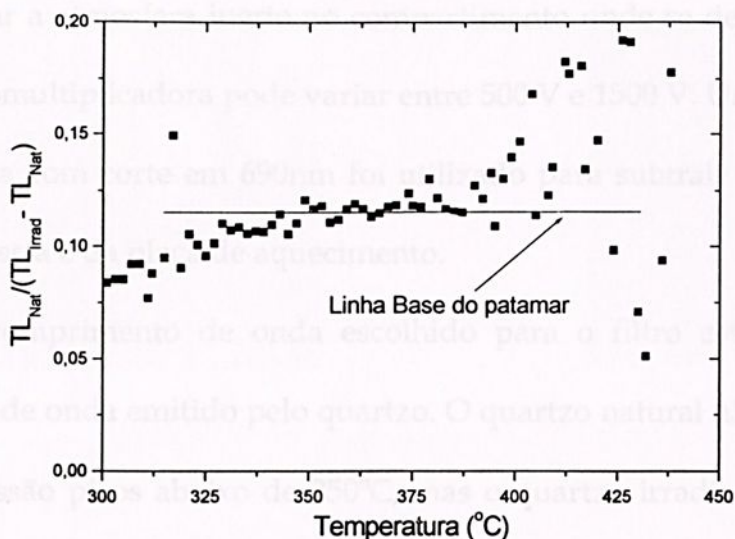


Figura III. 4 - Representação da aplicação do Teste de Plateau aplicado à curva de emissão TL da amostra irradiada e Natural.

A não existência do patamar no Teste de Plateau de uma determinada amostra torna inviável a determinação da sua idade⁵⁵.

III. 5 – Técnicas experimentais

Foram efetuadas medidas de Análise Termogravimétrica (TGA) utilizando um equipamento da marca NETZSCH, modelo TG 209 com cadinhos de Al_2O_3 . O intervalo de medida de 20°C a 1000°C a uma taxa de 10 K/min. Este equipamento pertence ao Departamento de Física, Química e Biologia – FCT/Presidente Prudente – UNESP e foi viabilizado através de colaboração de pesquisa.

As medidas de Termoluminescência (TL) foram feitas no equipamento Harshaw TLD 3500, no intervalo de temperatura de 50°C a 450°C a uma taxa de 5°C/min. Estas medidas foram realizadas sob um fluxo constante de nitrogênio (N_2)

para conservar a atmosfera inerte no compartimento onde se deposita a amostra. A tensão na fotomultiplicadora pode variar entre 500 V e 1500 V. Um filtro óptico passa alta frequência com corte em 690nm foi utilizado para subtrair a emissão de corpo negro da amostra e da placa de aquecimento.

O comprimento de onda escolhido para o filtro está associado com o comprimento de onda emitido pelo quartzo. O quartzo natural não apresenta em sua curva de emissão picos abaixo de 250°C, mas o quartzo irradiado pode apresentar picos por volta de 110°C, 175°C, 230°C, 280°C, 325°C e 375°C. O quartzo irradiado com temperatura acima de 300°C apresenta dois picos que, por serem considerados estáveis, são preferencialmente utilizados na datação. O pico TL a 325°C apresenta uma banda de emissão cujo espectro está centrada em torno de 380nm, já o pico com 375°C apresenta emissão de comprimento de onda máximo de 480nm⁵⁶.



Figura III. 5 - Peneiras analíticas usadas na separação dos grãos para leitura.

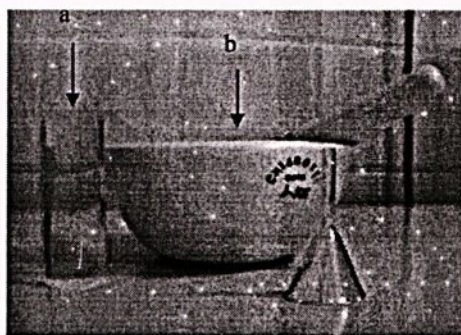


Figura III. 6 - (a) Bastão de lucite usado como padrão de medida e (b) almofariz.

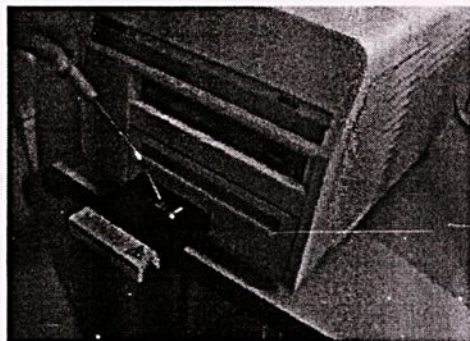


Figura III. 7 - Aparelho leitor TL. (Harshaw 3500).

Este equipamento encontrar-se no Laboratório de Datação, recentemente estruturado, e pertence ao Grupo de Vidros e Cerâmicas da Universidade Estadual Paulista – campus de Ilha Solteira.

Para estimar o erro associado à dispersão da massa do material utilizada em cada leitura TL, foram feitas 40 medidas de massa em uma balança analítica, usando o dosador. O material retirado da cerâmica do sítio Alviré foi utilizado para esse experimento. O resultado é mostrado na Tabela IV. 1. O desvio padrão foi menor que 1%.

Tabela IV. 1 – Medidas da massa do quartzo usando o medidor de pó (mg).

8,5	9,1	8,8	8,8	8,3	9,0	7,4	8,8	9,1	8,7
8,8	8,6	8,2	9,5	9,0	9,5	8,6	9,0	8,6	9,4
8,2	9,0	8,9	9,9	8,7	9,2	9,2	8,6	9,0	8,6
9,1	9,0	9,2	8,9	8,2	8,9	9,1	9,2	9,7	9,5
Valor médio: 8,8mg					Desvio Padrão: 0,07				

Capítulo IV – Resultados e discussão

Inicialmente foi definida a quantidade de material para cada leitura a ser acondicionado na placa de aquecimento do leitor TLD Harshaw 3500. A quantidade ideal é aquela em que os grãos selecionados recobrem toda a área útil da placa de aquecimento que é da ordem de 1 cm². Foi usado como dosador de pó para as medidas TL, um bastão de lucite, de aproximadamente 10 cm de comprimento e 3,0 cm de diâmetro, na base do qual foi feito um orifício de 1,5 mm de diâmetro e 2,0 mm de profundidade. Neste orifício é introduzida a quantidade de pó a ser utilizada em cada leitura.

Para estimar o erro associado à dispersão da massa do material utilizada em cada leitura TL, foram feitas 40 medidas de massa em uma balança analítica, usando o dosador. O material retirado da cerâmica do sítio Alvim foi utilizado para esse experimento. O resultado é mostrado na Tabela IV. 1. O desvio padrão foi menor que 1%.

Tabela IV. 1 – Medidas de massa do quartzo usando o medidor de pó (mg).

8,5	9,1	8,8	8,8	8,3	9,0	7,4	8,8	9,1	8,7
8,8	8,6	8,2	9,5	9,0	9,5	8,6	9,0	8,6	9,4
8,2	9,0	8,9	9,9	8,7	9,2	9,2	8,6	9,0	8,6
9,1	9,0	9,2	8,9	8,2	8,9	9,1	9,2	9,7	9,5
Valor médio: 8,8mg					Desvio Padrão: 0,07				



O estudo da emissão de fundo do aparelho leitor Harshaw 3500 constitui-se uma análise importante para as leituras da emissão TL. A Figura IV. 1 apresenta o perfil da emissão de fundo do sistema leitor Harshaw 3500. Esta emissão constitui-se da emissão de corpo negro da placa de aquecimento da amostra, submetida ao aquecimento linear de 5°C/s. Podemos observar que a emissão se faz sentir acima de 380°C. O nível de corrente de fundo da fotomultiplicadora, submetida à tensão de 700 V, se mantém em torno de 200 pA, aumentando para temperaturas maiores do que 350°C.

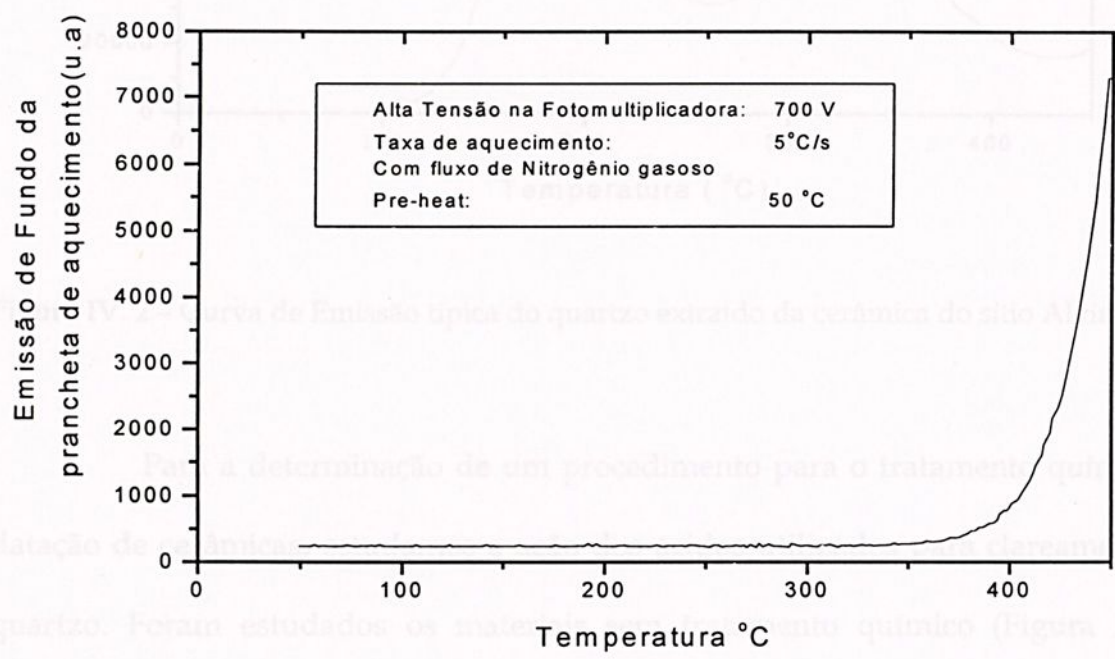


Figura IV. 1 - Curva de Emissão da prancheta de aquecimento do leitor Harshaw 3500.

Inicialmente adotamos a cerâmica Alvim para estabelecer os procedimentos para a leitura TL.

Com o objetivo de se conhecer o comportamento do leitor Harshaw 3500, foram feitas algumas leituras da emissão TL do quartzo extraído da cerâmica do sítio



arqueológico Alvim. Uma curva de emissão típica é mostrada na Figura IV. 2. Essa amostra foi irradiada com raios gama com exposição de 830Gy.

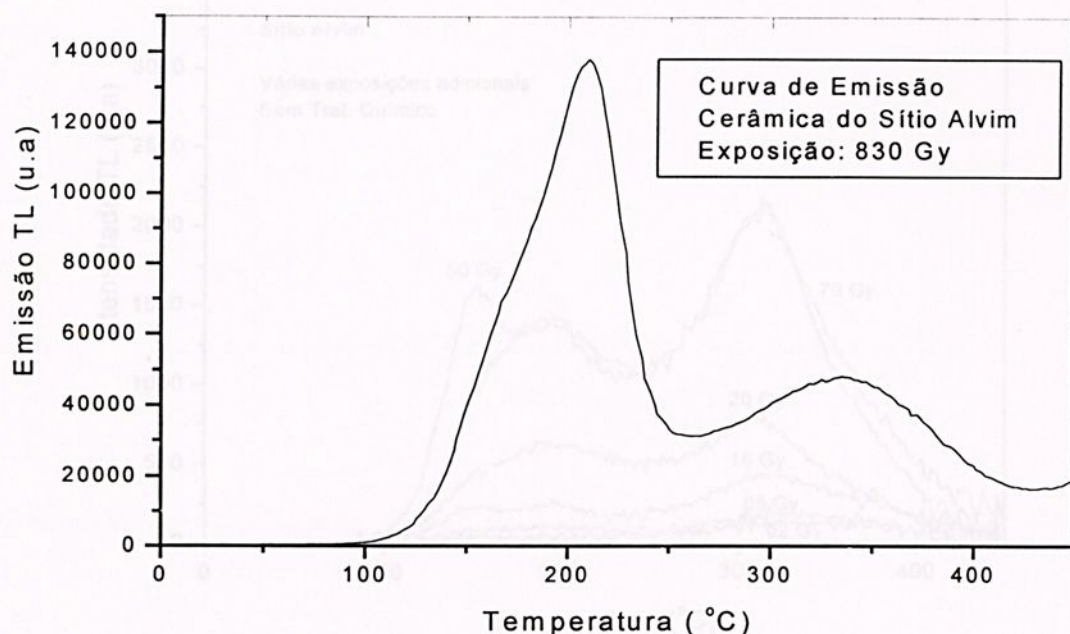


Figura IV. 2 - Curva de Emissão típica do quartzo extraído da cerâmica do sítio Alvim.

Para a determinação de um procedimento para o tratamento químico na datação de cerâmicas, estudamos a ação dos ácidos utilizados para clareamento do quartzo. Foram estudados os materiais sem tratamento químico (Figura IV. 3), tratada somente com HCl + HNO₃ durante duas horas e meia (Figura IV. 4) e, com a mesma amostra, depois tratada com ácido Fluorídrico (HF) 25% V/V durante 15 minutos (Figura IV. 5). Observando as figuras pode ser constatado que o maior clareamento se deve ao ataque com ácido Fluorídrico. Podemos observar o claramente que o aumento da transparência acarretou um aumento visível na emissão TL. O clareamento da amostra é fundamental para a eficiência da leitura TL da amostra, pois a relação sinal/ruído aumenta com o clareamento. Outro ponto

importante que decorre do aumento da relação sinal/ruído é a possibilidade de se datar amostras mais recentes.

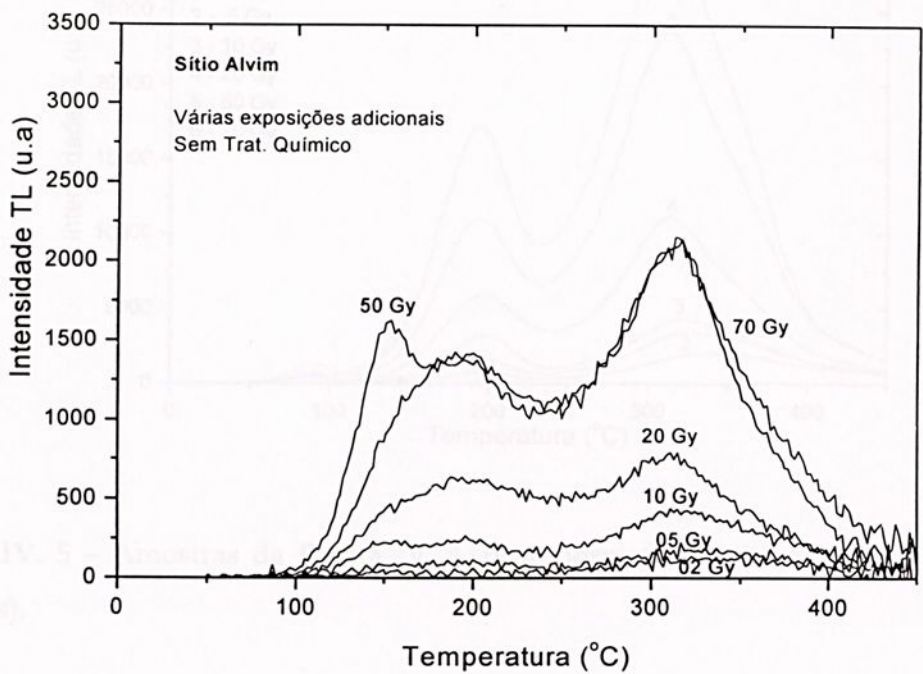


Figura IV. 3 – Amostras do Sítio Alvim, sem tratamento químico, irradiado com doses adicionais de laboratório.

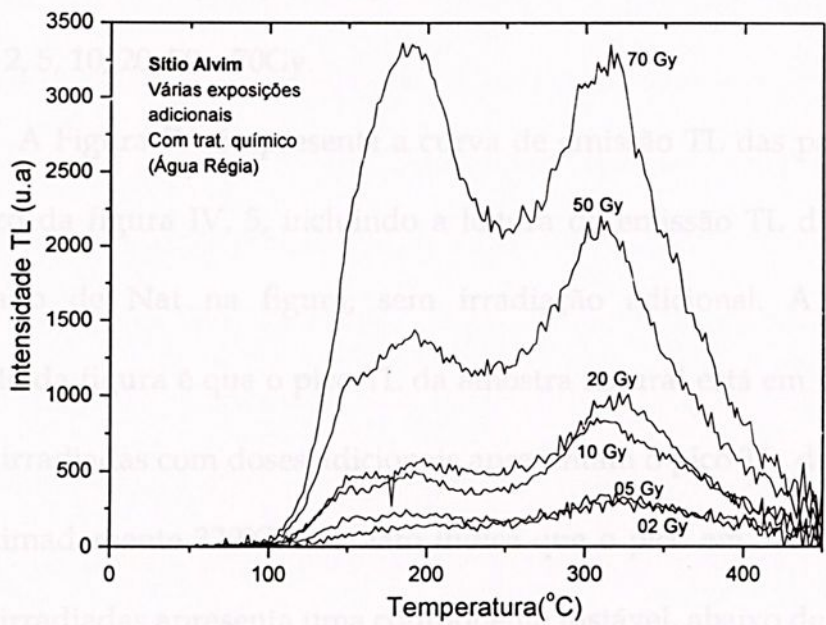


Figura IV. 4 – Amostras do Sítio Alvim, irradiadas com doses adicionais de Laboratório e submetidas ao tratamento com HCl+HNO₃ (Água Régia).

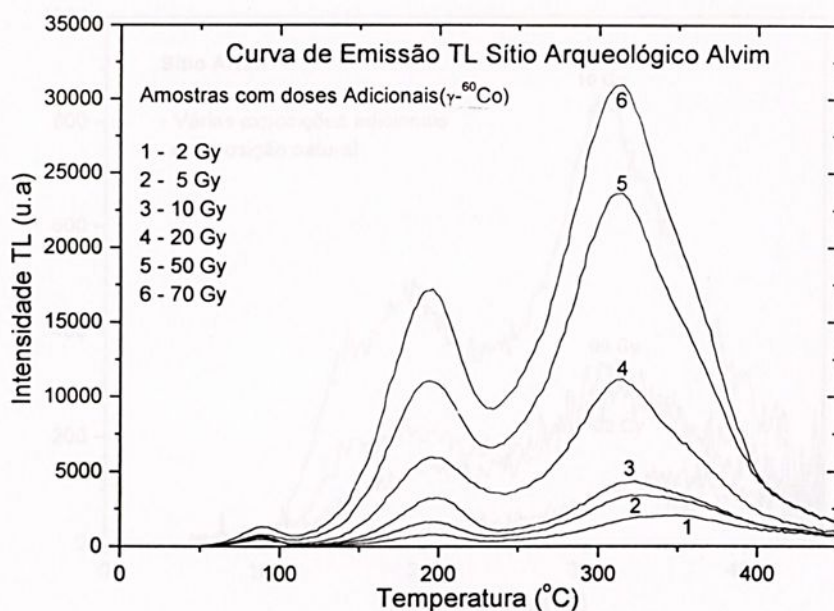


Figura IV. 5 - Amostras da Figura IV. 4, posteriormente tratadas com HF (25% V/V, 15 minutos).

As Figuras IV., 3, 4 e 5 também apresentam registros da curva de emissão de quartzo submetidos à baixa exposição à radiação ionizante, da ordem de grandeza correspondentes às exposições a que comumente os materiais arqueológicos estão sujeitos - 2, 5, 10, 20, 50 e 70Gy.

A Figura IV. 6 apresenta a curva de emissão TL das parcelas da amostra de quartzo da figura IV. 5, incluindo a leitura da emissão TL da amostra natural, denominado de Nat na figura, sem irradiação adicional. A informação mais importante da figura é que o pico TL da amostra natural está em torno de 360°C. As amostras irradiadas com doses adicionais apresentam o pico TL, de alta temperatura, em aproximadamente 320°C. Este fato indica que o pico em 320°C mostrados pelas amostras irradiadas apresenta uma componente instável, abaixo de 360°C^{56,57}.

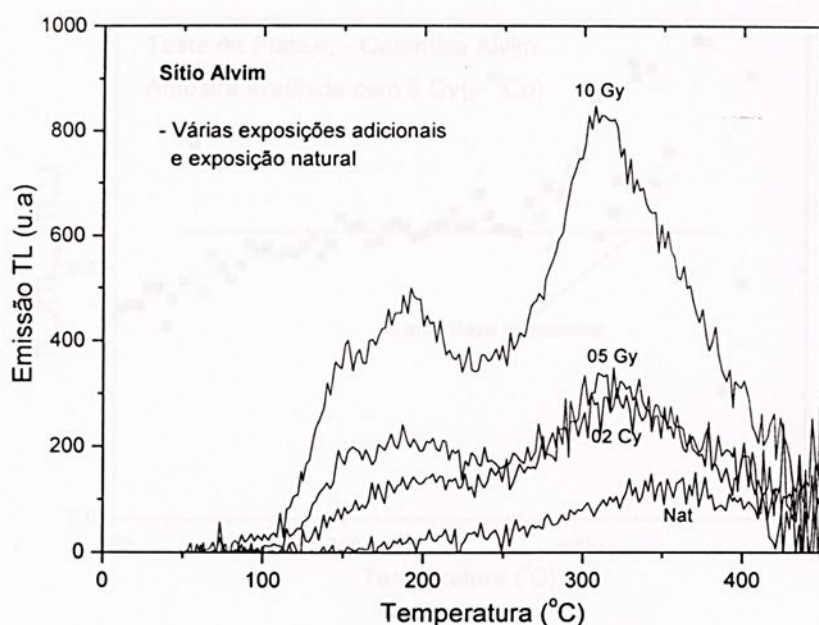


Figura IV. 6 – Emissão TL de amostras de quartzo submetidas à baixa exposição adicional, e com somente exposição Natural (Nat). Material submetido a tratamento químico.

Um outro tópico estudado foi a determinação da região estável da curva de emissão do quartzo retirado das cerâmicas. Para tanto foi aplicado o teste de estabilidade conhecido como “Teste de Plateau” cujo procedimento já foi descrito anteriormente. Através da Figura IV. 7, podemos observar um patamar que se encontra na região de 350°C e 390°C. Acima desta temperatura, existe uma dispersão dos dados. Interpretamos essa dispersão como sendo devido ao efeito da emissão de corpo negro da placa de aquecimento. Esses resultados foram obtidos com amostras irradiadas com 5Gy e com dose apenas devida à dose natural. A existência do patamar entre 350°C e 390°C permite que seja usada a emissão TL neste intervalo para efeito da determinação da dose absorvida pela cerâmica originária do Sítio Arqueológico Alvim.

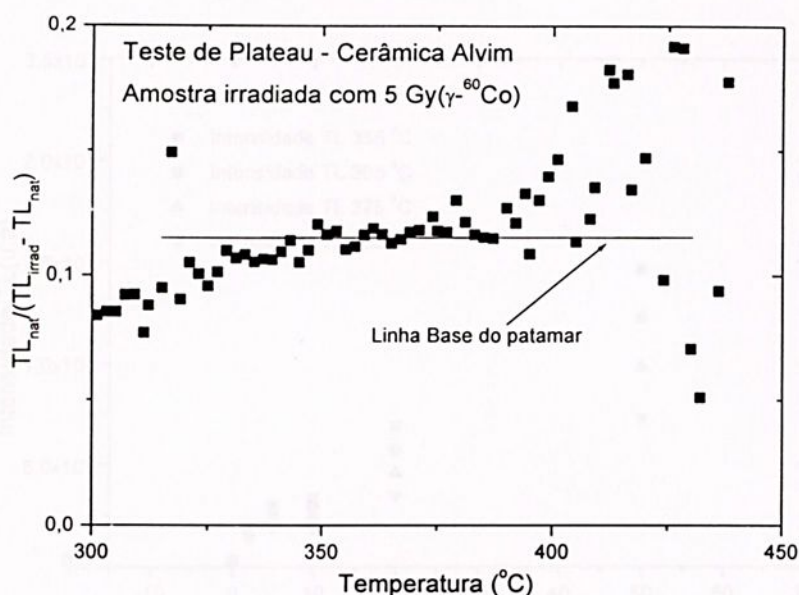


Figura IV. 7 – Teste de Plateau aplicado à curva de emissão TL da amostra irradiada com 5Gy e Natural.

A dose absorvida (DA) pelo material retirado da cerâmica do Sítio Alvim foi determinada utilizando-se a intensidade TL nas temperaturas de 355°C, 365°C, 375°C e 385°C, com materiais irradiados com 2Gy, 5Gy, 10Gy, 20Gy, 50Gy e 70Gy e o material sem dose adicional (apenas dose natural). A Figura IV. 8 ilustra a curva de intensidade TL, nas temperaturas definidas. A extrapolação para determinar a dose absorvida, durante o tempo em que o material esteve enterrado foi calculada por ajuste linear de reta. Como ilustração do método, a Figura IV. 9 apresenta a curva extrapolada, obtida para a intensidade TL em 385°C. Para efeito de melhor compreensão e comparação, a Figura IV. 10 apresenta a curva de emissão TL do material natural, o qual recebeu “zero” de dose adicional. Todos os valores extrapolados convergiram para o valor $DA \sim 4,9$ Gy. Este valor de Dose Absorvida, tomando um valor médio para a radiação de fundo “BG” de 2 mGy/ano, a uma idade de $4,9 \text{ Gy} / 2 \text{ mGy} = 2.450$ anos.

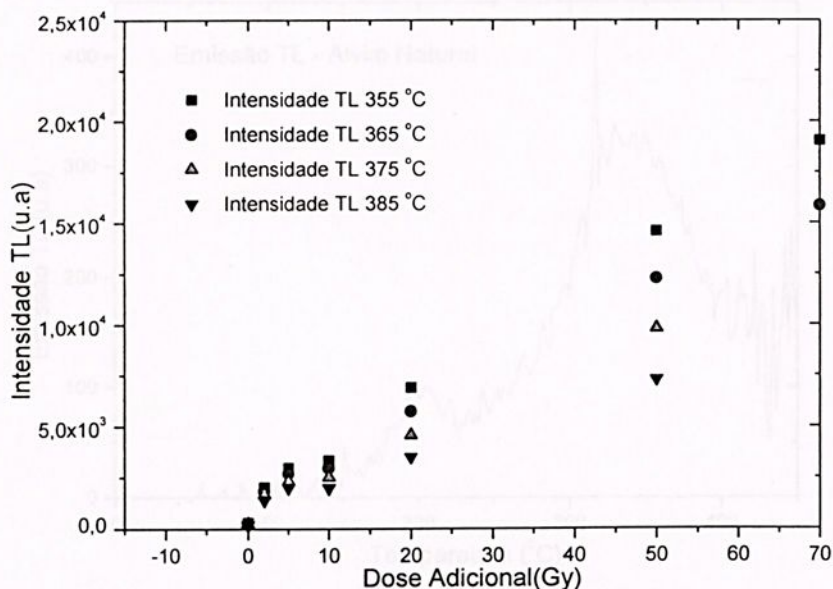


Figura IV. 8 - Curva para determinação da Dose Absorvida (DA) - Intensidade TL para doses de 0Gy, 2Gy, 5Gy, 10Gy, 20Gy, 50Gy e 70Gy, a 355°C, 365°C, 375°C e 385°C.

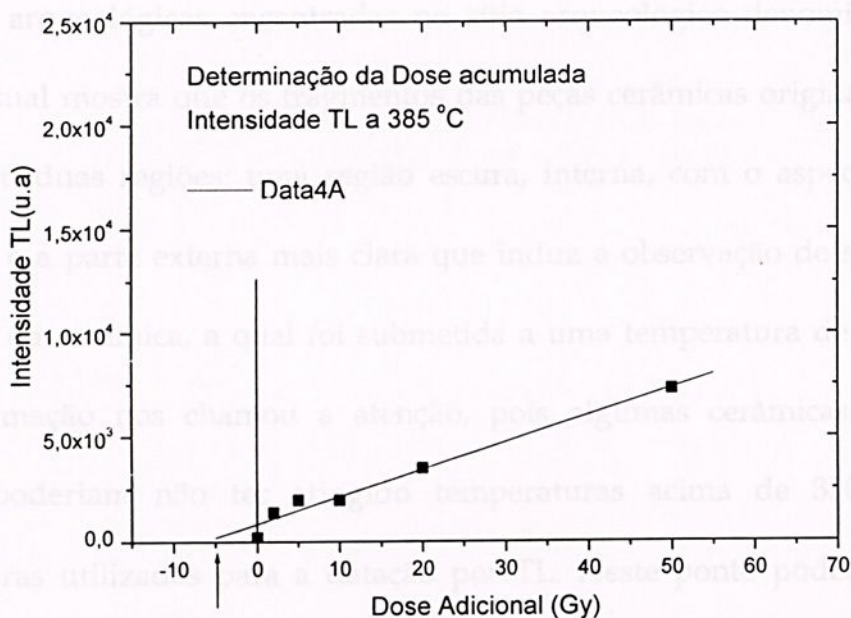


Figura IV. 9 - Ilustração do modo de obtenção da dose absorvida usando o Método das doses adicionais.

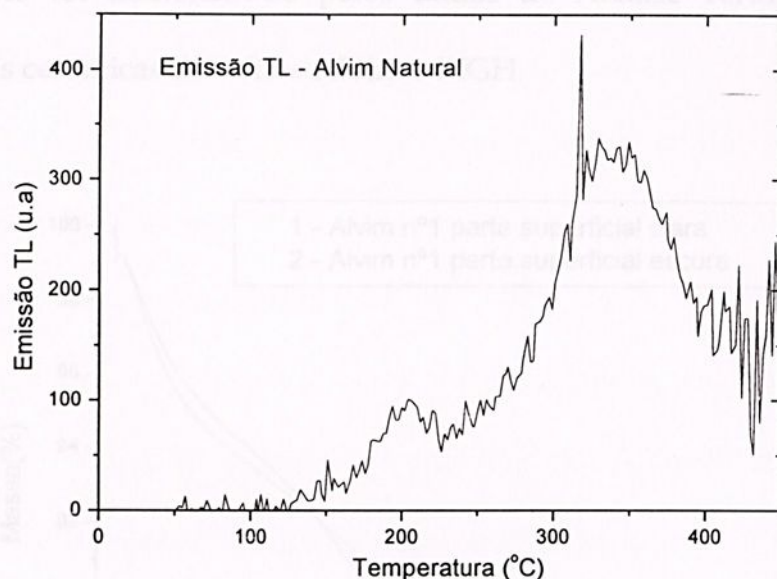


Figura IV. 10 – Curva de emissão TL para a amostra natural, sem irradiação adicional.

Um outro aspecto que consideramos importante para a definição dos procedimentos para datação arqueológica em nosso Laboratório foi apontado pelas cerâmicas arqueológicas encontradas no sítio arqueológico denominado MGH. A análise visual mostra que os fragmentos das peças cerâmicas originárias deste sítio apresentam duas regiões: uma região escura, interna, com o aspecto que foi mal queimada e a parte externa mais clara que induz a observação de ser a parte bem queimada da cerâmica, a qual foi submetida a uma temperatura de queima maior. Esta informação nos chamou a atenção, pois algumas cerâmicas, na sua parte interior, poderiam não ter atingido temperaturas acima de 350°C, região de temperaturas utilizadas para a datação por TL. Neste ponto podemos fazer duas considerações: a temperatura da parte “mal-queimada” não atingiu temperaturas maiores do que 350°C e a coloração escura se deve a falta de oxigenação, fazendo com que as reações de oxidação fossem dificultadas.

Isto foi demonstrado pelos dados de Análise Termogravimétrica dos materiais das cerâmicas dos sítios Alvim e MGH.

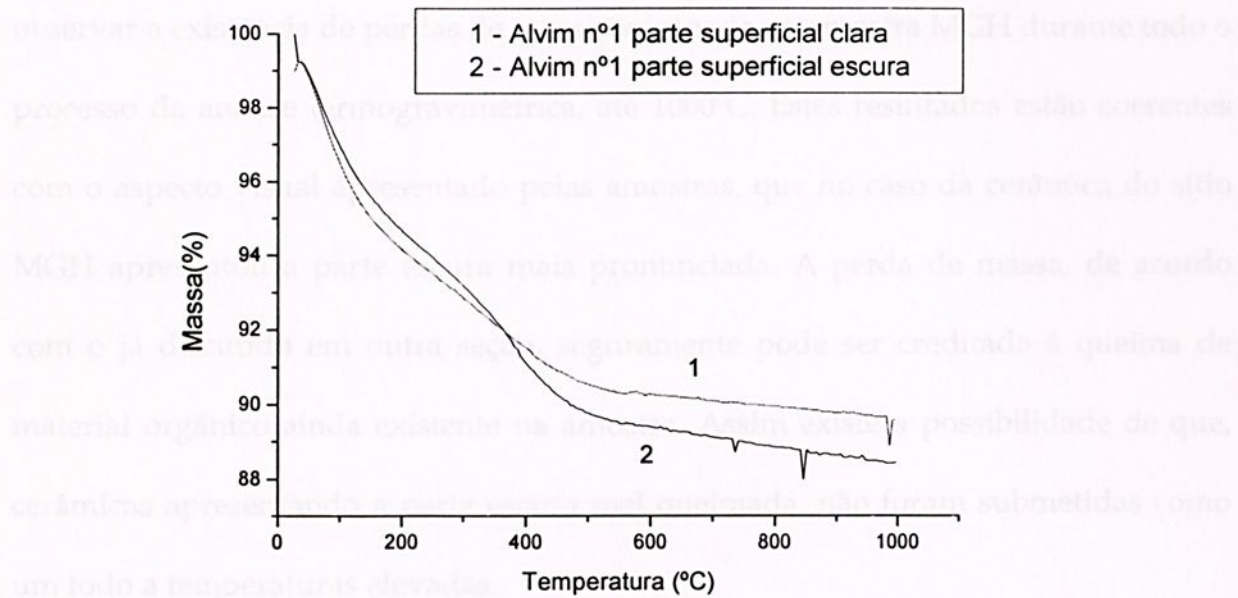


Figura IV. 11 - Espectro TG das cerâmicas do Sítio Alvim: parte superficial escura e superficial clara.

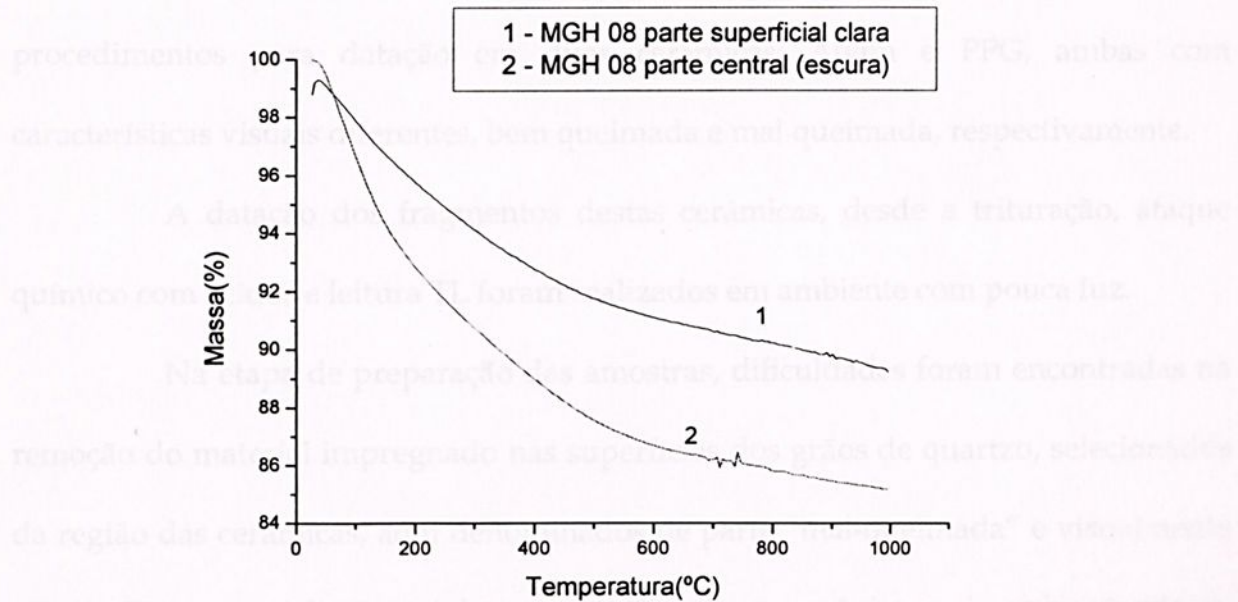


Figura IV. 12 - Espectro TG das cerâmicas do Sítio MGH parte Central e parte superficial clara.

As Figuras IV., 11 e 12 apresentam as medidas de Termogravimétrica das partes central (mal queimada) e externa (bem queimada) das cerâmicas dos sítios Alvim e MGH. A amostra Alvim apresentou menor perda de massa. Podemos observar a existência de perdas de massa acentuada na amostra MGH durante todo o processo da análise termogravimétrica, até 1000°C. Estes resultados estão coerentes com o aspecto visual apresentado pelas amostras, que no caso da cerâmica do sítio MGH apresentou a parte escura mais pronunciada. A perda de massa, de acordo com o já discutido em outra seção, seguramente pode ser creditada à queima de material orgânico ainda existente na amostra. Assim existe a possibilidade de que, cerâmicas apresentando a parte escura mal queimada, não foram submetidas como um todo a temperaturas elevadas.

Por este motivo o processo da datação TL deve levar em conta o possível efeito do processo de queima do material. Para se estudar as implicações na datação devido à existência da parte mal queimada nas cerâmicas foram executados procedimentos para datação em duas cerâmicas: Alvim e PPG, ambas com características visuais diferentes, bem queimada e mal queimada, respectivamente.

A datação dos fragmentos destas cerâmicas, desde a trituração, ataque químico com ácidos e leitura TL foram realizados em ambiente com pouca luz.

Na etapa de preparação das amostras, dificuldades foram encontradas na remoção do material impregnado nas superfícies dos grãos de quartzo, selecionados da região das cerâmicas, aqui denominados de parte "mal-queimada" e visualmente escura. Esse material escuro julgamos ser de origem orgânica, pois submetendo ao aquecimento por volta de 900°C num forno resistivo os grãos de quartzo tornam-se



claros, semelhante àqueles retirados da parte “bem-queimada”, este resultado é coerente com os obtidos pela TG. Essa dificuldade de preparação das amostras foi contornada submetendo o material à ação de água oxigenada e acetona, antes e depois do ataque com o ácido Fluorídrico, conforme procedimentos experimentais descritos anteriormente.

A Figura IV. 13 ilustra as curvas de emissão típicas de quartzo retirado de cerâmicas arqueológicas. O material corresponde a cerâmicas do sítio arqueológico ALVIM. A taxa de exposição adicional de Laboratório foi de 01, 02 05Gy.

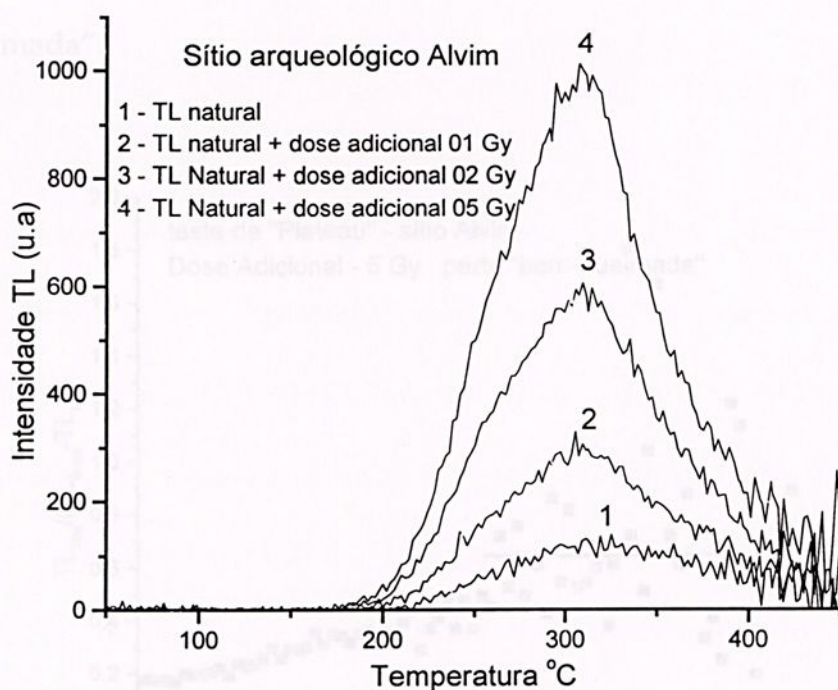


Figura IV. 13 - Amostra do sítio Alvim: Natural e doses adicionais.

Figura IV. 14 - Teste de "Plateau" da parte "bem-queimada" - sítio Alvim.

O material foi submetido a um pré-tratamento térmico a 200°C, durante 2 minutos, para eliminar a emissão TL a baixas temperaturas os quais não são de

interesse para a datação arqueológica pelo método da dose adicional. Podemos observar a emissão TL na região acima de 300°C para diferentes exposições.

Para verificar a estabilidade da emissão TL das amostras, aplicamos o teste de "Plateau" para as amostras selecionadas da parte "bem-queimada" (parte clara) e "mal-queimada" (parte escura da cerâmica). Vale lembrar que este teste fornece a região de temperaturas em que a emissão TL do material permaneceu estável durante o período em que esteve enterrado (período arqueológico). Podemos observar nas Figuras IV. 14 e IV. 15 o teste de "plateau" aplicado na amostras provenientes dos sítios Alvim e PPG, respectivamente da parte "bem-queimada" e "mal-queimada".

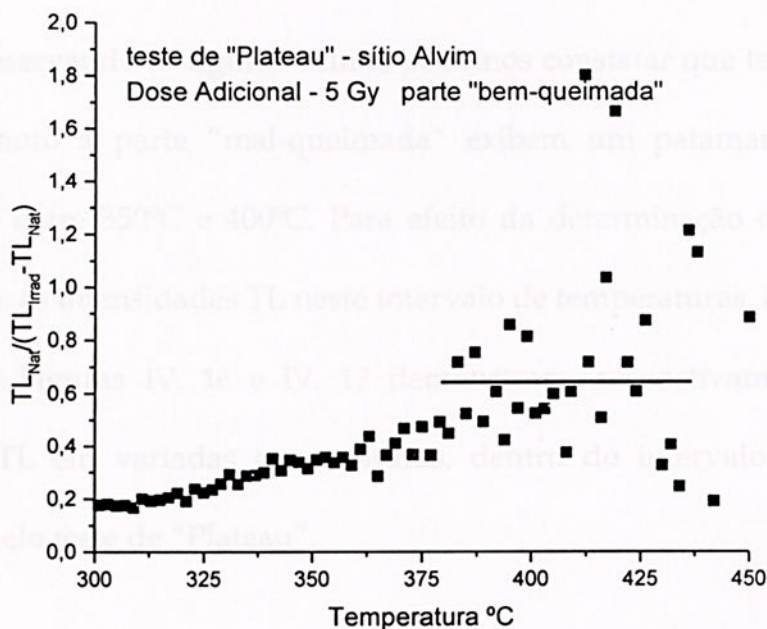


Figura IV. 14 - Teste de "Plateau" da parte "bem-queimada" - sítio Alvim.

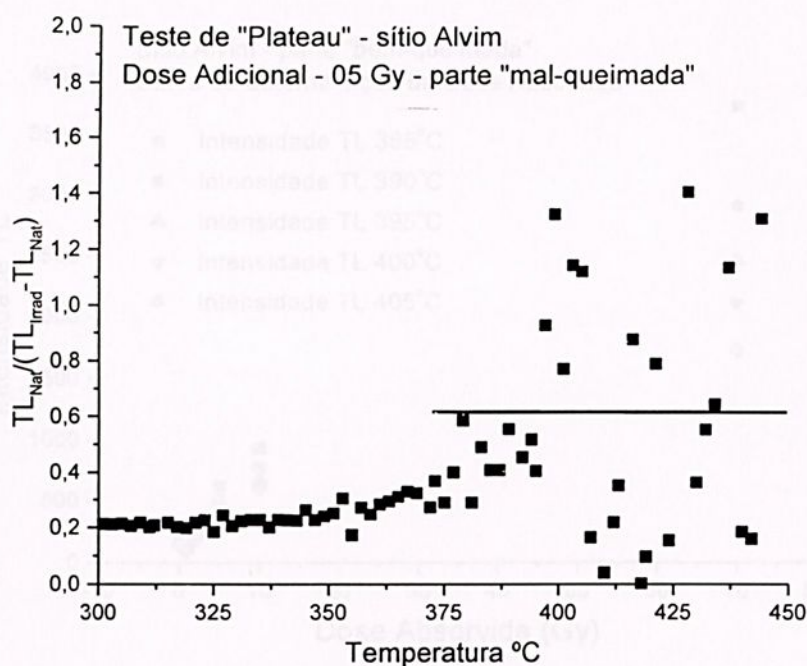


Figura IV. 15 – Teste de “Plateau” da parte “mal-queimada” – sítio Alvim.

Observando as figuras acima, podemos constatar que tanto a parte “bem-queimada” quanto a parte “mal-queimada” exibem um patamar no intervalo de temperaturas entre 350°C e 400°C. Para efeito da determinação da dose absorvida pela cerâmica, as intensidades TL neste intervalo de temperaturas, devem ser usadas.

As Figuras IV. 16 e IV. 17 demonstram, respectivamente, a curva de crescimento TL em variadas temperaturas, dentro do intervalo de temperaturas delimitadas pelo teste de “Plateau”.

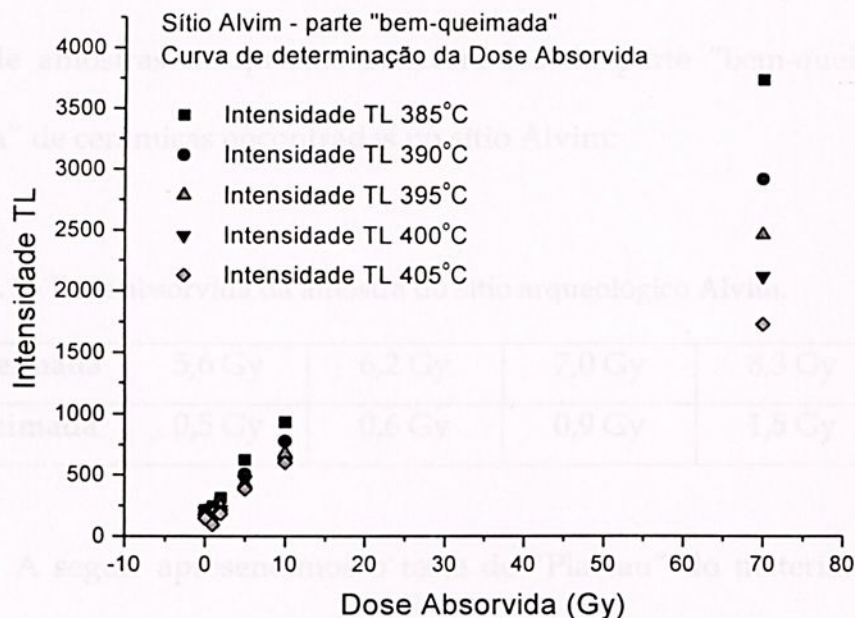


Figura IV. 16 - Curva de crescimento da intensidade TL com dose adicionais Sítio Alvim - parte "bem-queimada".

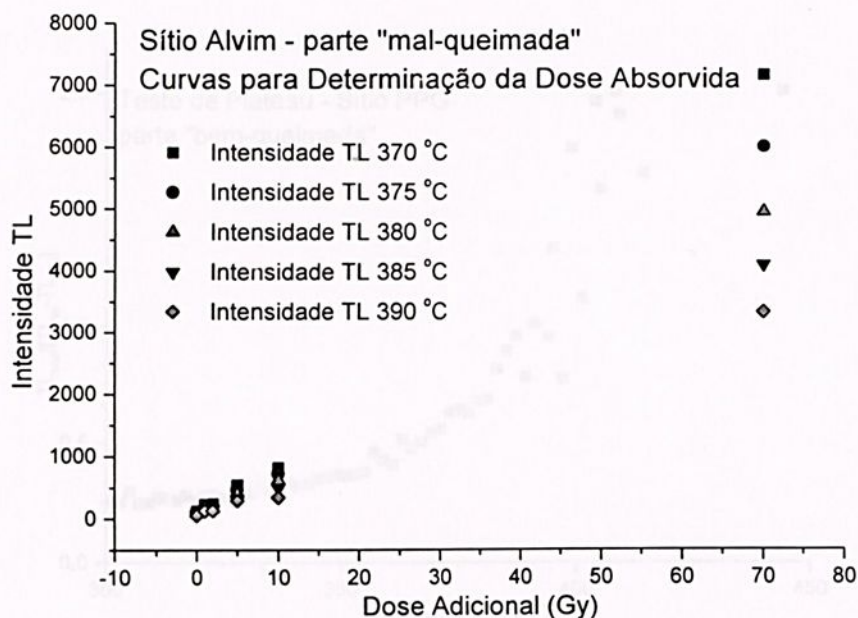


Figura IV. 17 - Curva de crescimento da intensidade TL com doses adicionais Sítio Alvim - parte "mal-queimada".

Na Tabela VI. 2 apresentamos a Dose Absorvida Equivalente a radiação natural de amostras de quartzo selecionados da parte “bem-queimada” e “mal-queimada” de cerâmicas encontradas no sítio Alvim:

Tabela IV. 2- Dose absorvida da amostra do sítio arqueológico Alvim.

bem-queimada	5,6 Gy	6,2 Gy	7,0 Gy	8,3 Gy	8,6 Gy
mal-queimada	0,5 Gy	0,6 Gy	0,9 Gy	1,5 Gy	2,0 Gy

A seguir apresentamos o teste de “Plateau” do material selecionado de cerâmicas encontradas no sítio arqueológico PPG.

As Figuras IV. 18 e IV. 19 apresentam o teste de “plateau” aplicado a parte “bem-queimada” e “mal-queimada”, respectivamente.

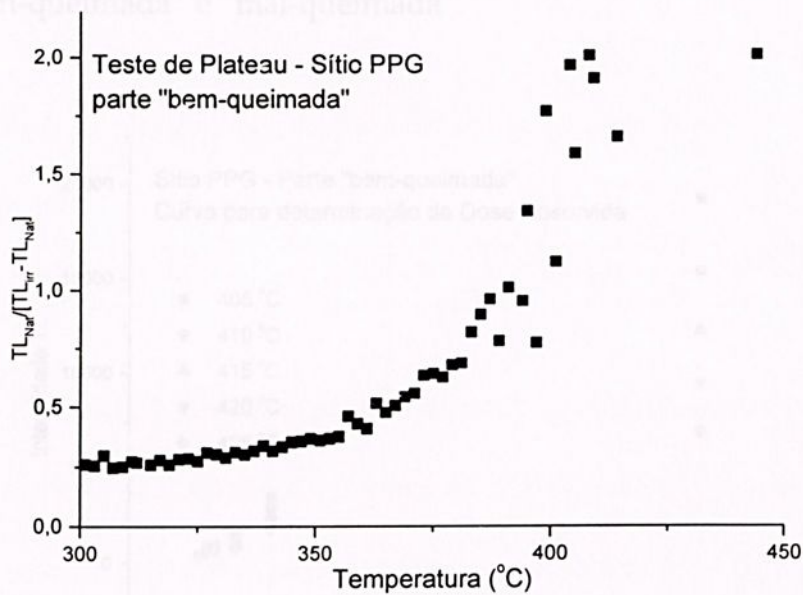


Figura IV. 18 – Teste de “Plateau” para amostra do sítio PPG, parte “bem-queimada”.

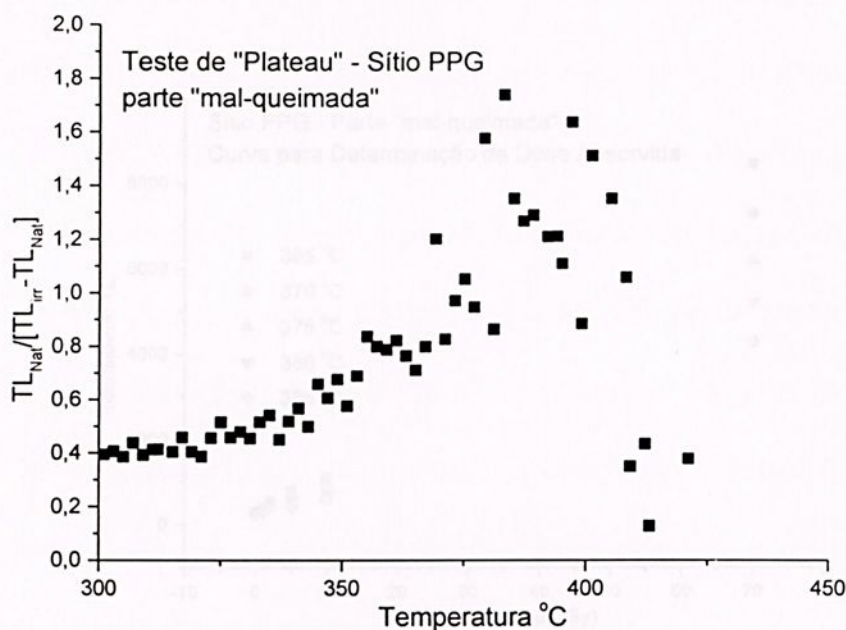


Figura IV. 19 – Teste de “Plateau” para amostra do sítio PPG, parte “mal-queimada”.

As Figuras IV. 20 e IV. 21 apresentam as curvas de crescimento da intensidade TL na região de temperaturas entre 350°C e 400°C, respectivamente para a parte “bem-queimada” e “mal-queimada”.

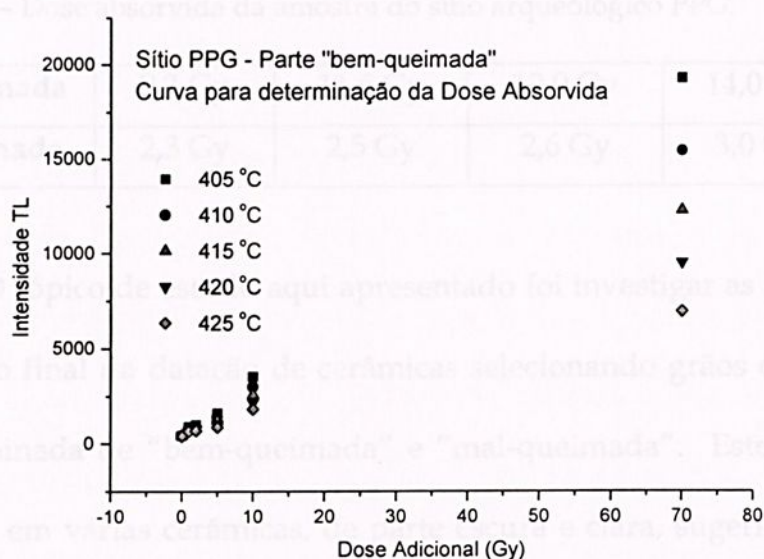


Figura IV. 20 – Curva de crescimento TL da intensidade TL com doses adicionais – Sítio PPG – parte “bem-queimada”.

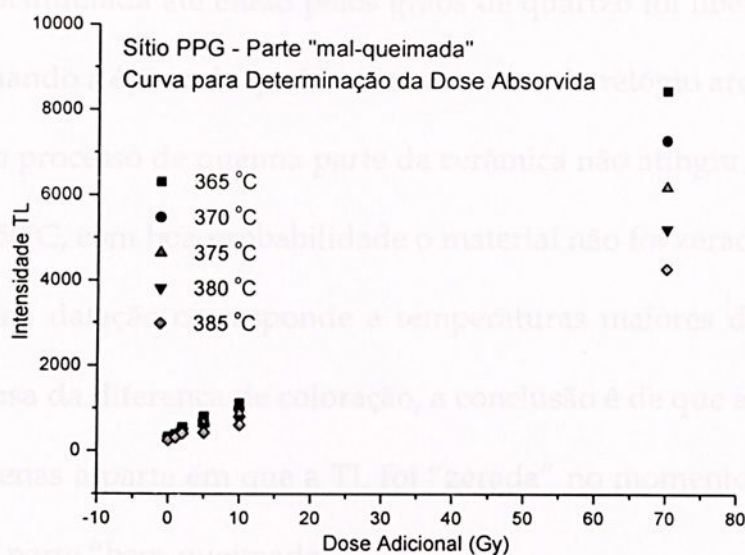


Figura IV. 21 - Curva de crescimento TL da intensidade TL com doses adicionais - Sítio PPG - parte “mal-queimada”.

A Tabela IV. 3 apresenta as Doses Absorvidas Equivalentes determinadas por extrapolação, usando o método já discutido acima:

Tabela IV. 3 – Dose absorvida da amostra do sítio arqueológico PPG.

bem-queimada	9,3 Gy	11,6 Gy	12,9 Gy	14,0 Gy	17,0 Gy
mal-queimada	2,3 Gy	2,5 Gy	2,6 Gy	3,0 Gy	3,5 Gy

O tópico de estudo aqui apresentado foi investigar as possíveis diferenças no resultado final da datação de cerâmicas selecionando grãos de quartzo da parte aqui denominada de “bem-queimada” e “mal-queimada”. Este estudo deveu-se a observação, em várias cerâmicas, de parte escura e clara, sugerindo que não houve uniformidade na distribuição da temperatura quando de sua queima. Este fato nos chamou a atenção, pois até o momento a suposição era de que a cerâmica como um



todo, foi queimada a temperaturas próximas de 900°C . Este fato permitia preconizar que toda a TL acumulada até então pelos grãos de quartzo foi liberada no momento da queima, tornando a época da queima o marco zero do relógio arqueológico.

Se no processo de queima parte da cerâmica não atingiu uma temperatura maior do que 350°C , com boa probabilidade o material não foi zerado pelo calor, pois a TL utilizada na datação corresponde a temperaturas maiores do que 350°C . Em sendo esta a causa da diferença de coloração, a conclusão é de que a datação deve ser feita usando apenas a parte em que a TL foi “zerada” no momento da queima, aqui denominada de parte “bem-queimada”.

Por outro lado existe a possibilidade de que a parte mal queimada, geralmente correspondente ao “meio” da cerâmica, tenha coloração escura por falta de oxigenação e não a “falta” de temperatura. Neste caso a TL do quartzo poderia ser afetada na sua sensibilidade TL.

As duas possibilidades aventadas acima nos indicam a necessidade de se selecionar os grãos de quartzo das duas partes e executar os procedimentos de datação separadamente.

Reportando-nos aos resultados aqui obtidos, podemos verificar no caso da determinação da Dose Absorvida no material encontrado no sítio arqueológico Alvim, tivemos em média, de acordo com a Tabela I, para a parte bem-queimada $DA=7,1\text{ Gy}$ que corresponde a 3550 anos, se considerarmos a taxa de exposição ambiente no estado de São Paulo como sendo em torno de 2mGy/ano . A parte mal-queimada apresenta uma grande flutuação nas doses absorvidas e bem maiores quando comparadas àquelas determinadas usando a parte bem-queimada.



Quanto aos dados obtidos para cerâmicas encontradas no sítio PPG, podemos observar que as duas partes não passaram pelo teste de “plateau”. Apesar deste fato, calculamos as doses absorvidas DA. A Tabela IV. 3 apresenta as doses absorvidas calculadas a partir das intensidades TL a variadas temperaturas acima de 350°C. Novamente podemos observar que as doses absorvidas determinadas para as duas partes diferem muito. Podemos observar, ainda, que as doses absorvidas calculadas para a parte “mal-queimada” são significativamente menores do que aquelas determinadas usando o material da parte “bem-queimada”.

Tabela IV. 4 – Amostras datadas em suas partes internas e superficiais (mal queimadas e bem queimadas respectivamente).

AMOSTRAS	IDADE (ANOS)					MÉDIA (ANOS)
Sítio Alvim nº1 parte superficial de Fora (Clara)	723	794	828	1015	1055	883
Sítio Alvim nº1 parte central (Escura)	271	332	170	252	350	275
Sítio Alvim nº1 parte superficial de dentro (Escura)	385	498	541	507	417	469
Sítio Alvim nº2 parte superficial lisa (Clara)	2825	3131	3515	4195	4303	3594
Sítio Alvim nº2 central (Escura)	253	344	490	793	1033	583
Sítio Alvim nº2 parte superficial rugosa (Clara)	648	730	793	853	958	796
Sítio MGH-06 parte superficial rugosa (Clara)	337	474	451	465	364	418
Amostra 8 – Sítio MGH-06 Central (Escura)	276	273	327	277	289	288
Sítio MGH-06 parte superficial lisa (Clara)	284	181	128	221	137	190
Sítio PPG-896 parte superficial fora (Clara)	6166	7730	8108	9717	10030	8350



Sítio PPG-896 parte central (Escura)	1157	1251	1337	1523	1773	1408
Sítio PPG-896 parte superficial dentro (Clara)	4693	5911	6480	7044	8626	6531

Tabela IV. 5 – Amostras datadas com um padrão de metodologia.

AMOSTRAS	IDADE (ANOS)					MÉDIA (ANOS)
Sítio MDG	1420	1415	1430	1395	1455	1423
Sítio MGH - 8	830	890	915	1210	1430	1055
Sítio Lopes	6695	6805	8760	9445	9550	8251
Sítio LS2-1016	515	765	690	555	830	671
Sítio PDG	965	890	1070	1030	1070	1005
Sítio PPG	2160	2045	2595	2875	2640	2463
Sítio LS2-SIN	310	275	310	330	215	288

Como discussão final, observando os resultados apresentados na Tabela IV. 4 e IV. 5, com dados obtidos usando a parte bem queimada das cerâmicas, duas datações apresentam idades que fogem do padrão. São eles dos sítios : Lopes e PPG. Para dirimir esta dúvida é necessário executar procedimentos de datação sobre outras cerâmicas destes mesmos sítios, preferencialmente encontrados no mesmo nível do solo.

Os fatores de incerteza na determinação das DA pelo método TL podem ser resumidos em:

- Incerteza na massa da amostra utilizada em cada leitura TL.
- Incerteza na dose adicional efetuada em laboratório.
- Incerteza na resposta do equipamento.
- Incerteza da taxa da dose natural (Bg).



Concluiu-se que as medidas das massas tiveram desvio padrão inferior a 1 % de, para 40 medidas, conforme dados apresentados no início da seção.

Quanto à incerteza na dose adicional efetuada em laboratório, são necessárias maiores informações quanto à geometria de irradiação e calibração inicial da fonte utilizada (IPEN-CNEN-SP).

A reprodutibilidade do equipamento, segundo o fabricante, levando em conta a curva de aquecimento da placa de aquecimento, é de 99%.

O nível de incerteza na radiação de fundo é de determinação complexa, pois depende da distribuição dos elementos radioativos da série do U e Th e do isótopo radioativo K no solo e mais a contribuição da radiação cósmica. De uma forma geral, tomamos como a taxa de dose do Bg como sendo 2 mGy/ano, na região do estado de São Paulo.

Analisando-se as fontes de incertezas, podemos considerar que as fontes de incerteza na determinação da dose acumulada estão propriamente nos valores da taxa de dose natural e incerteza na dose adicional dada em Laboratório.



Conclusão

Como conclusões finais podemos enunciar que:

O estabelecimento de um procedimento experimental para datação de cerâmicas arqueológicas no Laboratório de Datação Arqueológica do Departamento de Física e Química – Unesp de Ilha Solteira foi concluído com êxito, como atestam os resultados atingidos neste trabalho.

Foram efetuados estudos de determinação de dose absorvida em cerâmicas denominadas “mal-queimadas” comparativamente às partes “bem queimadas”. Os resultados indicam que os procedimentos de datação devem ser efetuados em alíquotas de amostras retiradas da região denominada “bem queimada”, parte esta da cerâmica em que os grãos de quartzo foram submetidos às temperaturas de queima elevadas, sem sofrer efeitos do ambiente não oxidante, característica de cerâmicas denominadas aqui de “mal-queimadas”, e dúvidas quanto à sua temperatura real de queima.

Como resultado, também, do presente trabalho, alguns sítios arqueológicos da região do Paranapanema puderam ser datados. O estabelecimento da rota de migração dos povos da região requer uma datação sistemática dos sítios encontrados na região e uma confrontação de dados coletados por arqueólogos. A principal dificuldade que se manifesta, neste momento, é como fazer a correlação entre os dados de cerâmicas encontradas em um nível de profundidade, e aquelas encontradas em variados níveis de outros sítios.



Referências

- 1 BARNETT, S. M. Sampling pottery in luminescence dating studies. **Radiation Measurements**, University of Durham, v. 32, p. 467-472, 2000.
- 2 TAKATOHI, U. Tempo, Um problema para os modelos da história da Terra. Disponível em: <http://www.scb.org.br/PALESTRAS/TEMPO.htm>. Acesso em: Nov. 2002.
- 3 FOLGHERAITER, F. – **Archs. Sci. Phys. Nat.**, v. 8, p. 5-16, 1899.
- 4 THELLIER, E. – Le champ magnétique terrestre fossile. **Nucleus**, v. 7, n.1/3, p. 1-35, 1966.
- 5 ELLIS, C. ; BROWN, A. G. Archaeomagnetic dating and palaeochannels sediments: Data from the mediaeval channel fills at hemington, leicestershire. **Journal of Archaeological Science**, v. 25, p. 149-163, 1998.
- 6 HIGHAM, T. Radiocarbon dating: A comprehensive review of the history and methods used in radiocarbon dating. Disponível em: <http://www.c14dating.com/int.html>. Acesso em Jun. 2001.
- 7 KRISTIANSEN, S. M. ; DALSGAARD, K. ; HOLST, M. K. ; AABY, B. ; HEINEMEIER, J. Dating of prehistoric burial mounds by C-14 analysis of soil organic matter fractions. **Radiocarbon**, v. 45, n. 1, p. 101-112, 2003.
- 8 SCHWARCZ, H. P. Chronometric Dating in Archaeology: a Review. **Accounts of Chemical Research**, Canada, v. 35, p. 637-643, 2000.

-
- 9 SAENZ, C. A. T. **Termocronologia de algumas regiões brasileiras através da análise de traços de fissão em apatitas**, Campinas, 1994. 103 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Campinas.
- 10 CHEN, S. M. ; HU, Q. ; YAN, X. M. ; GUO, S. Q. A study on ESR dating character of tooth enamel. **Center of Analysis and Measurment**, Fudan University, Shanghai , China, v.18, p. 93-96, 2002.
- 11 AITKEN, M. J. ; AUGEROLLES, G. ; PUY-DE-DÔME **Archaeological dating using physical phenomena**, Rep. Prog. Phys, France, v. 62, p. 1333-1376, 1999.
- 12 BORTOLOTT, V. J. Thermoluminescence dating of art objects. Bortolot Daybreak Corporation Guilford. Disponível em: <http://www.daybreaknuclear.com/tlpaper.pdf>. Acesso em: Jun 2003.
- 13 ROBERTS, R. G. Luminescence dating in archaeology: From origins to optical. **Radiation Measurements**, La Trobe University, Melbourne, Austrália, v. 27, n. 5/6, p. 819-892. 1997.
- 14 AITKEN, M. J. ; TITE, M. S. ; REID, J. Thermoluminescent dating of ancient ceramics. **Nature**, v. 202, p. 1032-1033, 1964.
- 15 SZMUK, P. R. **Datação de peças arqueológicas pelo método termoluminescente**. São Paulo, 1969, 68 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, publicada na Revista do Museu Paulista, v. 18, 1968/69 (orientação Shiguelo Watanabe).
- 16 MIYAMOTO, M. ; WATANABE, S. Datação de peças arqueológicas pelo método da TL. S. In: **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 47, n.2, 197p. ,1975.



-
- 17 TAKATOHI, U. E. ; MATSUOKA, M. ; WATANABE, S. Dating of fish fossil from Brazil. **Rad. Prot. Dosimetry**, v. 6, n. 197, 1984.
- 18 MIYAMOTO, M. ; WATANABE, S. Datação de peças arqueológicas pelo método da TL. S. In: **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 47, n.2, 197p. ,1975.
- 19 MATSUOKA, M., TAKATOHI, U.E., TATUMI, S. H., WATANABE, S., DANTAS, N. O., YUKIMITU, K., **Técnicas Físicas em datações Arqueológicas e Geológicas**, Anais do Simpósio : Técnicas Experimentais em Física, v. 86, 129 p.,1993.
- 20 WINTLE, A. G. ; HUNTLEY, D. J. Thermoluminescence dating of deep-sea sediment core. **Nature**, v. 279, n. 5715, p. 710-712, 1979.
- 21 LI, S. ; MIAO, J. Effects of light exposure on the TL dating of pottery. **Science in China (Series D)**, China,v. 44, n. 11, p. 1038-1042, 2001.
- 22 LI, S. Luminescence sensitivity changes of quartz by bleaching, annealing and UV exposure. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 157, n. 3, p. 357-364, 2002.
- 23 LIRITZIS, Y. ; GALLOWAY, R. B. A comparison of two techniques for the determination of the beta dose-rate in ceramics for thermoluminescence Dating. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 192, n. 2/3, p. 555-558, 1982.
- 24 LIRITZIS, Y. ; GALLOWAY, R. B. A new approach to the beta dosimetry of ceramics for thermoluminescence dating. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes** v. 38, n. 7, p. 575-576, 1987.



-
- 25 LIRITZIS, Y. ; GALLOWAY, R. B. Grain size distribution in ceramics and the beta dose-rate for thermoluminescence dating. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 192, n. 2/3 , p. 555-558, 1982.
- 26 PRICE, D. M. TL dating of fluvial quartz sands: a comparison of ages obtained at 325°C and 375°C. **Ancient TL**, v. 12, p. 20-23, 1994.
- 27 LIRITZIS, Y. ; GALLOWAY, R. B. Dating of two Hellenic pyramids by a novel application of thermoluminescence. **Journal of Archaeological Science**, v. 24, p. 399-405, 1997.
- 28 HASHIMOTO, T. ; YOKOSAK, K. ; HABUKI, H. Emission properties of thermoluminescence from natural quartz blue e red response to absorbed dose. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 13, p. 57-66, 1987.
- 29 SCHOLEFIELD, R. B. ; PRESCOTT, J. R. The red thermoluminescence of quartz: 3 - D spectral measurements. **Radiation Measurements**, v. 30, p. 83-95, 1999.
- 30 WINTLE, A. G. ; HUNTLEY, D. J. Thermoluminescence dating of ocean sediments. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 17, p. 348-360, 1980.
- 31 TATUMI, S. H. ; MATSUOKA, M. ; WATANABE, S. Datação de estalagmite da Caverna do Diabo - São Paulo, pelo método de DTL - Dosimetria Termoluminescente. **Ciência e Cultura**, v. 37, n. 7, 218 supl., 1985.
- 32 WINTLE, A. G. Luminescence dating of aeolian sands: an overview. in the dynamics and environmental context of aeolian sedimentary systems. **Geological Society of London Special Publication**, London, v. 72, p. 49-58, 1993.



-
- 33 MARTINI, M. ; SIBILIA, E. ; SPINOLO, G. ; ZELASCHI, C. **Indirect dating of bronze artifacts using their thermoluminescent clay cores.** Atti VIII CIMTEC: The Ceramic Cultural Heritage, Faenza, p. 387-391, 1994.
- 34 ROBERTS, R. ; WALSH, G. ; MURRAY, A. ; OLLEY, J. ; JONES, R. ; MORWOOD, W. ; TUNIZ, C. ; LAWSON, E. ; MACPHAIL, M. ; BOWDERY, D. ; NAUMANN, I. **Luminescence dating of rock art and past environments using mud-wasp nests in northern Australi.** *Nature*, v. 387, p. 696-699, 1997.
- 35 FATTAHI, M. ; STOKES, S. **Extending the time range of luminescence dating using red TL (RTL) from volcanic quartz.** *Radiation Measurements*, v. 32, p. 479-485, 2000.
- 36 GLEN AKRIDGE, D. ; BENOIT, H. P. **Luminescence properties of chert and some archaeological applications.** *Journal of Archaeological Science*, v. 28, p. 143 - 151, 2001.
- 37 LEACH, B. F. ; FANKHAUSER, B. **The Characterization of New Zealand obsidian sources by use of thermoluminescence.** *Journal of the Royal Society of New Zealand*, v. 8, n. 4, p. 331-342, 1978.
- 38 HUNTLEY, D. J. ; BAILEY, D. C. **Obsidian source identification by thermoluminescence.** *Archaeometry*, v. 20, n. 2 , p. 159-170, 1978.
- 39 NETO, M. A. S. ; SIMÕES, A. P. A. ; BALAN, A. M.O. A. ; CARDOSO, C. X. ; YUKIMITO, K. **Caracterização por termoluminescência e espectroscopia óptica de vidros naturais originários da América do Sul.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, p. 15, 2002.



- 40 VALLADAS, H. ; MERCIER, N. ; MICHAB, M. ; JORON, J. L. ; REYSS, J. L. ; GUIDON, N. TL Age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirao da Pedra Furada (Piaui, Northeastern Brazil). **Quaternary Science Reviews**, v. 22, n. 10/13, p. 1257-1263, 2003.
- 41 SULLASI, H. S. ; ANDRADE, M. B. ; AYTA, W. E. F. ; FRADE, M. ; SASTRY, M. D. ; WATANABE, S. Irradiation for dating brazilian fish fossil by thermoluminescence and EPR technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Institute of Physics, University of São Paulo, SP, 2003.
- 42 ABDEL-WAHAB, M. S. ; EL-FIKI S. A. ; EL-FIKI, M. A. ; GOMAA, M. ; ABDEL-KARIEM, S. ; EL-FARAMAWY, N. Annual dose measurements and TL-dating of ancient egyptian pottery. **Radiation Physics Chemistry**, v. 47, n 5, p. 697-700, 1996.
- 43 YAROSLAV, V ; KUZMIN, V. Y. ; HALL, S. ; TITE, M. S. ; BAILEY R. ; O'MALLEY, J. M. ; MEDVEDEV, V. E. Radiocarbon and thermoluminescence dating of the pottery from the early neolithic Site of Gasya (Russian Far East): initial results. **Quaternary Science Reviews**, v. 20, p. 945-948, 2001.
- 44 VARTANIAN, E. ; GUIBERT, P. ; BECHTEL, F., SCHVOERER, M. ; ALBORELIVADIE, C. Contribution de la thermoluminescence à la chronologie de la culture du Gaudo : datation de céramiques du Site de La Trinita, Piano di Sorrento, Italie. **L'Anthropologie**, v. 105, p. 421-434, 2001.
- 45 ROQUE, C. ; GUIBERT, P. ; VARTANIAN, E. ; VIEILLEVIGNE, E. ; BECHTEL, F. Changes in luminescence properties induced by thermal treatments; a case study at Sipan and Trujillo Moche Sites (Peru). **Radiation Measurements**, 2003.

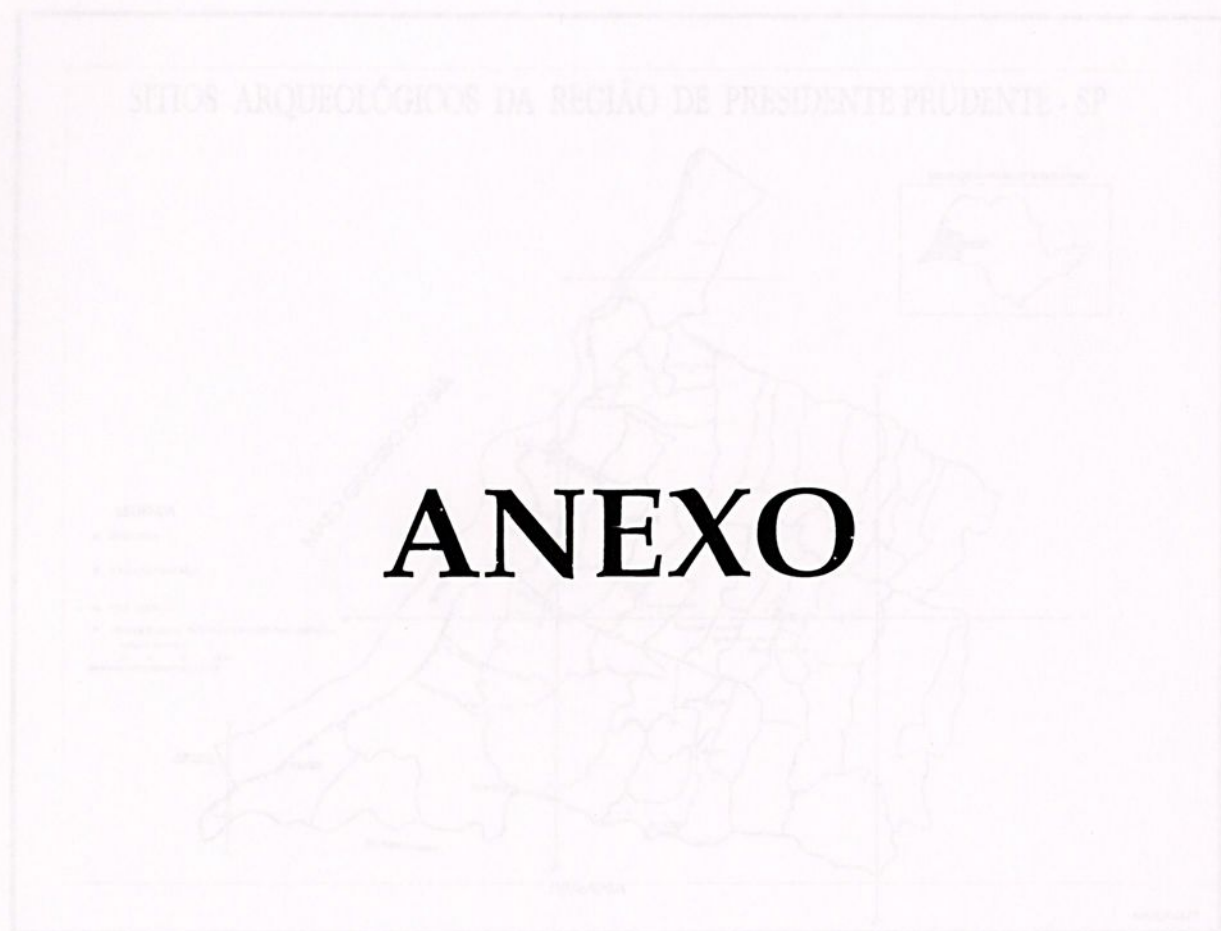


-
- 46 QUICKERT, N. A. ; GODFREY-SMITH, D. I. ; CASEY, J. L. Optical and Thermoluminescence Dating of Middle Stone Age and Kintampo Bearing Sediments at Birimi, a Multi-Component Archaeological Site in Ghana. *Quaternary Science Reviews*, v. 22, p. 1291-1297, 2003.
- 47 McKEEVER , S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, London, 1985.
- 48 CHEN, R. ; KIRSCH, Y. *Analysis of thermally stimulated processes*. Pergamon Press, London, 1981.
- 49 AITKEN, M. J. *Thermoluminescence dating*. Academic Press, London, 1985.
- 50 SHEPARD, A. O. *Ceramics for the archaeologist*. Carnegie Institution of Washington, Washington, 1963.
- 51 FERNANDES, A. C. ; SOUZA, P. E. C. ; SANTANA, P. R. ; MORENO, M. M. T. ; CARVALHO, S. G. A Variação das propriedades da massa cerâmica em função das características físico-químicas, mineralógicas e texturais de argilas da região de Santa Gertrudes - SP, *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4/6, p. 24-29, 1998.
- 52 SANTOS, A. J. J. ; LIMA, J. F. de ; VALERIO, M. E. G. Phototransferred thermoluminescence of quartz. *Radiation Measurements*, v. 33, p. 427-430, 2001.
- 53 DAMIANI, J. C. ; PEREZ, F. ; MELCHIADES, F. G. ; BOSCHI, A. O. Coração Negro em revestimentos cerâmicos: Principais causas e possíveis soluções *Cerâmica Industrial*, v. 6, n.2, 2001.
- 54 BORGERT, J. B. A Influência da queima na variação da tonalidade de revestimentos cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, v. 4, n. 1/6, 1999.

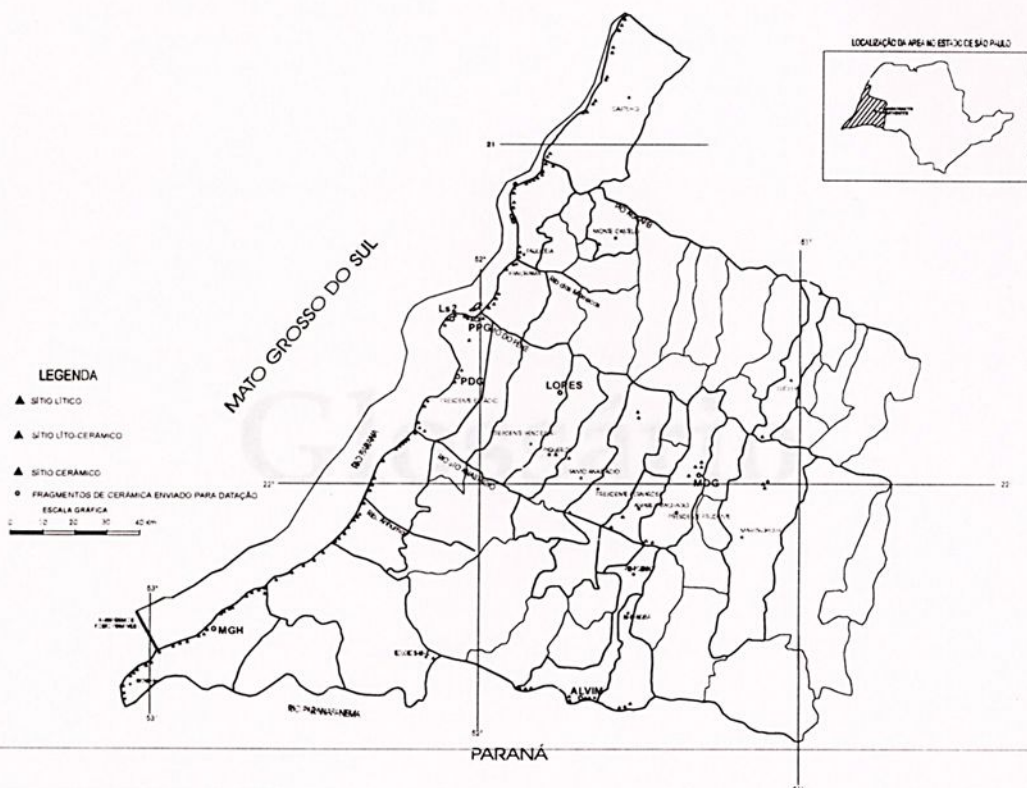


-
- 55 YUKIMITU, K. Efeito da Pré-dose no quartzo e seu uso na datação arqueológica. São Paulo, 1985. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo.
- 56 WINTLE, A. G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. **Radiation Measurements**, v. 27, n 5/6, p. 769-817, 1997.
- 56 MURRAY, A. S. ; WINTLE, A. G. Application of the single-aliquot regenerative-dose protocol to the 375 °C quartz TL signal. **Radiation Measurements**, v. 32, 579-583, 2000.
- 57 CHENA, G. ; MURRAY, A. S. ; LI, S-H., Effect of heating on the quartz dose-response curve, **Radiation Measurements**, v. 33, 59-63, 2001.





SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS DA REGIÃO DE PRESIDENTE PRUDENTE - SP



Datação Relativa

Determinação da ordem cronológica de uma sequência de eventos.

Datação Absoluta

Estabelecimento de idades em termos quantitativos, ou seja, anos, séculos, milhões ou bilhões de anos, através dos métodos C^{14} , K/Ar , Termoluminescência, dentre outros.

Flinch

Quartzo duro marfó que produz uma faísca quando golpeado pelo aço.

Sambaqui

Nome indígena dado a depósitos arqueológicos constituídos de montões de conchas, restos de alimentos e objetos produzidos por tribos selvagens que habitaram o litoral brasileiro.

Glossário

Limonite

Ou limonário - hidróxido natural de ferro. Hematita parda.

Pirita e Siderita

Minerais ricos em urânio e elementos terras raras, anfólio, stibnomelana, clorita e quartzo.

Corpo Negro

Entende-se por radiação de corpo negro, a radiação emitida pelos materiais em função de sua temperatura.

Datação Relativa

Determinação de ordem cronológica de uma sequência de eventos.

Datação Absoluta

Estabelecimento de idades em termos quantitativos, ou seja, anos, séculos, milhões ou bilhões de anos, através dos métodos C^{14} , K/Ar, Termoluminescência, dentre outros.

Flint

Quartzo duro maciço que produz uma faísca quando golpeado pelo aço.

Sambaqui

Nome indígena dado a depósitos antiqüíssimos, constituídos de montões de conchas, restos de cozinha e de esqueletos acumulados por tribos selvagens que habitaram o litoral americano em período pré-histórico.

Limonite

Ou limonito – hidróxido natural de ferro. Hematita parda.

Pirita e Siderita

Minerais ricos em urânio e elementos terras raras, anfibólio, stilpnomelana, clorita e quartzo.

Corpo Negro

Entende-se por radiação de corpo negro, a radiação emitida pelos materiais em função de sua temperatura.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

