

# **ANÁLISE MICROESTRUTURAL, COMPOSICIONAL E PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS INDÍGENAS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO CANINHAS/SP**

F. P. Nakano <sup>1</sup>; R. B. Ribeiro <sup>1,2</sup>; S. J. L. Rosa <sup>2</sup>; W. G. Bernal <sup>3</sup>; C. M. Queiroz <sup>3</sup>; S.  
P. Taguchi <sup>1</sup>.

Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6 CP 116, 12600-970, Lorena, SP  
japaum@alunos.eel.usp.br

(1)Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) - Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP

(2)Departamento de Desenho Industrial – Faculdades Integradas Teresa D' Ávila – FATEA, Rede Salesianas, Lorena, SP

(3)Núcleo de Arqueologia do Vale do Paraíba, Fundação Cultural de Jacarehy, Jacareí, SP

## **RESUMO**

*Cerâmicas arqueológicas possuem uma infinidade de dados sobre a dinâmica social e cultural dos indígenas do Sítio Caninhas. A superfície de fratura apresenta gradiente de cor, do ocre ao cinza escuro, quando da superfície para o centro da peça, indicando variação composicional ocasionada pela sinterização ineficiente realizadas pelos indígenas. Foram realizadas análises composicionais por difração de raios-X e mapeamento por EDS, sendo identificadas as fases ilita, quartzo e lutecita (região ocre) e ilita, quartzo, alumina-hidratada e lutecita (região cinza escura). Os resultados de EDS confirmaram as fases identificadas por difração de raios X além de sugerir a presença de raízes e restos de cerâmicas sinterizadas na composição das peças indígenas, quando comparadas pelas análises microestruturais por microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV). A dureza Vickers identificou o quanto frágeis e heterogêneas são as cerâmicas arqueológicas, alcançando aproximadamente 203 HV (grãos de sílica) e 16 HV (matriz cerâmica).*

Palavras Chaves: Cerâmicas arqueológicas indígenas, microestrutura, propriedades mecânicas, análise composicional.

## INTRODUÇÃO

A descoberta do sítio arqueológico em Canas/SP, denominado Sítio Arqueológico Caninhas, composto por estruturas funerárias, estruturas de combustão e diversos objetos de uso cotidiano de populações indígenas que habitaram o local, abre um considerável leque de possibilidades no que diz respeito a estudos relacionados à História e conseqüentemente à memória vinculada ao patrimônio da região.

A categoria do sítio arqueológico de Canas é unicomponencial, de natureza pré-colonial, cuja tribo possivelmente é Tupiguarani devido características dos utensílios como formação por acordelamento e pinturas geométricas na cor vermelha, branca e preta, cujas variações são mínimas, e estas não permitem determinar antiguidade, estilo ou variação de forma, textura ou dimensões <sup>(1-3)</sup>. Existiam quatro possíveis unidades habitacionais, com vestígios de material predominantemente cerâmico e lentes de carvão, aparecendo até 40 cm de profundidade. As estruturas de sepultamento situavam-se fora das ocupações habitacionais indicando padrões culturais de uso do espaço, e em diferentes áreas sugerindo uma diferenciação e hierarquização do espaço. As urnas continham cerâmicas ao invés de corpos, indicando possíveis oferendas, cujo conteúdo ainda não se encontrava compactadas, e que a pintura presente nos fragmentos e tigelas recuperadas se encontra em bom estado de conservação, indicando que a provável ocupação da aldeia tenha acontecido entre os séculos XIV e XVI, mas é necessário maiores investigações para determinar toda esta gama de possibilidades <sup>(1)</sup>.

Os fragmentos cerâmicos arqueológicos apresentaram diferentes tipos de superfícies: corrugada, ungulada, lisa e escovada.

- *Corrugada* - caracterizada pela “ação lateral do dedo sobre a superfície cerâmica, pressionando uma parte da argila, por arraste, e formando uma crista de forma semilunar como resultado do acúmulo de argila arrastada” <sup>(4)</sup>.

- *Ungulada* - consiste na expressão decorativa da ação frontal da unha, na forma de um arco, com sentido e formato de quem aplica <sup>(4)</sup>.

- *Lisa* - consiste no alisamento com o auxílio de uma pedra, madeira ou a própria mão de quem produz, deixando a superfície lisa <sup>(4)</sup>.

- *Escovada* - consiste na perfuração com os dedos ou algum tipo de material que deixam linhas paralelas na superfície da cerâmica <sup>(4)</sup>.

Entretanto, a vasilha cerâmica carrega consigo dados referentes ao local de produção, manufatura, utilização e descarte ou abandono <sup>(5)</sup>.

As argilas (argilo-minerais), matéria-prima para produção de cerâmicas, pertencem à classe do filo-silicatos e são essencialmente silicatos hidratados de alumínio, de composições diversas podendo conter teores de ferro, cálcio, magnésio e potássio. São os principais constituintes dos solos e se formam pela decomposição direta (em condições superficiais) de silicatos primários (olivinas, piroxênios, anfibólicos, micas, feldspatos, etc.), formadores das principais rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. É comum encontrarem-se argilas misturadas com quantidade variável de quartzo finamente pulverizado. Seus tipos principais são illita, caolinita e montmorillonita <sup>(6)</sup>.

Para uma maior eficiência da compreensão da dinâmica social e cultural dos indígenas da região, por parte dos arqueólogos, a engenharia de materiais torna-se uma ferramenta importante, pois os dados obtidos das propriedades dos fragmentos certamente contribuem para uma classificação mais precisa. O estudo da microestrutura, da composição e da dureza do material recolhido do sítio arqueológico traz informações que podem tanto confirmar, como complementar e mesmo contradizer as informações de fontes bibliográficas.

Segundo Alves (1988), a difratometria de raios X (DRX) pode ser uma ferramenta para detectar as temperaturas de queima. No entanto, a comparação dos difratogramas de diversas amostras pode ir além da inferência de temperatura, pode-se estimar a qualidade da cerâmica, por meio da identificação de compostos cristalinos e o grau de cristalinização dos compostos. A técnica pode também ser um caminho para identificação das fontes de argilas utilizadas <sup>(7-8)</sup>.

A microestrutura da cerâmica, obtida por análises por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Microscópio Óptico (MO) pode auxiliar na identificação de diferentes componentes na massa cerâmica. Exemplo destes são as fibras vegetais, conchas, ossos e grãos de quartzo adicionados como materiais antiplásticos antropomórficos, ou mesmo naturalmente encontrados nas argilas da região <sup>(9)</sup>.

As cerâmicas são materiais compósitos que têm suas propriedades mecânicas definidas em função da somatória das propriedades individuais dos componentes. Sendo assim, é de interesse determinar a influência de aditivos na dureza das cerâmicas com o intuito de inferir sobre o desenvolvimento tecnológico das civilizações pré-coloniais da região <sup>(9)</sup>. A dureza Vickers em uma temperatura

ambiente varia de 5 a 7 GPa (aproximadamente 509,8 a 713,8 HV) para sílica fundida e de 9 a 11 GPa (aproximadamente 917,7 a 1121,7 HV) para o cristal de quartzo<sup>(10)</sup>. Esse tipo de análise, por se tratar de um teste destrutivo, é aplicado a um número reduzido de amostras que possam ser cortadas no tamanho adequado e sejam representativas do grupo ao qual pertencem <sup>(11)</sup>.

Este trabalho tem como objetivo analisar a microestrutura, composição e propriedades mecânicas das amostras com **superfície lisa** encontrada no Sítio Arqueológico Caninhas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A superfície externa (ocre) e interna (cinza escuro) da amostra lisa foi analisada por: difração de raios-X, microscópio óptico (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS) e dureza Vickers, conforme descrito a seguir.

### Análise das fases cristalinas

Uma pequena amostra da superfície de parte ocre, e também da parte cinza escuro das cerâmicas foi fragmentada a pó passante em peneira de 300 “mesh” e caracterizada quanto às fases cristalinas. Foi utilizado um difratômetro de raios X, marca Rich-Seifert & Co – DEMAR/EEL; com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) filtrada com níquel, no intervalo angular  $2\theta=10-90^\circ$ , passo angular  $0,05^\circ$  e tempo de contagem 2 segundos. As fases foram identificadas utilizando as fichas JCPDS <sup>(12)</sup>.

Também foi realizada a difração de raios X, nas mesmas condições citadas anteriormente, com a amostra na forma de “bulk”, na parte superficial e no interior, para uma possível comparação com resultados das amostras fragmentadas a pó.

### Microestrutura

Para a análise microestrutural, as amostras foram embutidas a frio em resina Serefix, e posteriormente foram lixadas e polidas em uma Politriz automática, tipo Phoenix 4000. Foi utilizado lixas de Carbetto de Silício de #180-4000.

A morfologia das cerâmicas foi analisada utilizando microscópio óptico (MO), com analisador de imagem - Leica, mod. DM-IRM - DEMAR/EEL, e também microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca LEO 1450 VP - DEMAR/EEL, com detectores de elétrons secundários (para avaliar a morfologia e tamanho médio

das partículas) e detectores de elétrons retroespalhados (para avaliar a distribuição dos possíveis agregados na composição das cerâmicas). Pelo fato de cerâmicas não serem condutoras, foi metalizada com aproximadamente 5 nm de ouro, no INPE – São José dos Campos, antes de ser analisada por MEV.

#### Análise composicional

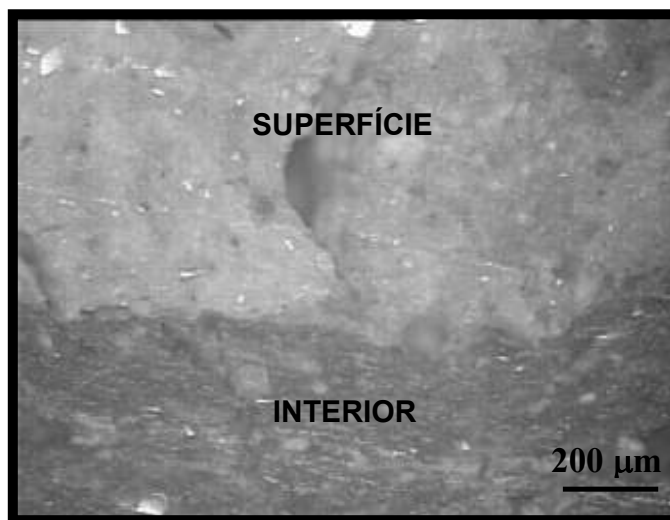
A análise composicional foi realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) ao longo do perfil da cerâmica indígena. O objetivo de realizar o mapeamento de EDS é avaliar o gradiente de composição das cerâmicas indígenas.

#### Ensaio de Dureza

A amostra, previamente embutida, lixada e polida, foi submetida à indentações Vickers, em microdurômetro Buehler - DEMAR/EEL, para obtenção da dureza. Foi realizada uma amostragem bastante significativa (acima de 30 ensaios) para realização do desvio padrão.

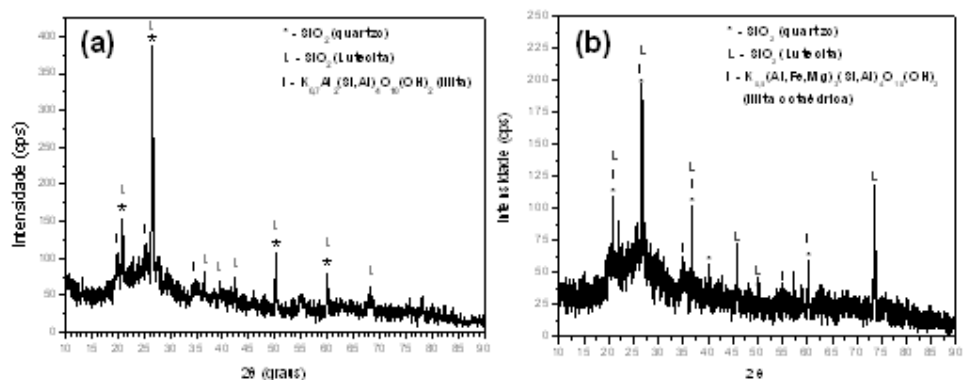
### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Fig. 1 mostra o gradiente de cor da amostra sendo perto da superfície cor ocre e, em seu interior, cor cinza escuro.



**Fig. 1** – Gradiente de cor da amostra de superfície lisa.

As Fig. 2(a) e 2(b) apresentam as fases cristalinas obtidas por difratometria por raios-X dos pós e do “bulk” da amostra de superfície lisa parte ocre, onde pode-se perceber a presença de lutecita ( $\text{SiO}_2$ ), de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e de illita [ $\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] para os pós da amostras, e a presença de lutecita ( $\text{SiO}_2$ ), de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e de illita octaédrica [ $\text{K}_{0,5}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] para o “bulk” da amostra.



**Fig. 2 –** Difratograma de raios X da amostra de superfície lisa parte ocre:  
(a) pós e (b) “bulk”.

A Fig. 3(a) e 3(b) apresenta as fases cristalinas obtidas por difratometria por raios-X da amostra de superfície lisa parte cinza escuro, onde pode-se perceber a presença de illita [ $\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ], de lutecita ( $\text{SiO}_2$ ), de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina hidratada ( $\text{Al}_{10}\text{O}_{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) para os pós da amostra, e amorfo para o “bulk” da amostra, que significa que há a presença de orgânicos ocasionado por uma queima ineficiente das cerâmicas em sua parte interior (cinza escuro).

A Fig. 4(a) mostra as micrografias das amostras de superfície lisa parte ocre, onde se pôde observar a presença de trincas, poros e três fases diferentes: 1 (grãos de cor cinza escuro), 2 (grãos de cor cinza claro) e 3 (matriz). Na micrografia da Fig. 4(b), pode-se observar a presença de composto orgânico não decomposto durante a queima, possivelmente raízes, compondo a microestrutura da parte ocre da amostra de superfície lisa.

A Fig. 5 mostra a análise composicional por EDS realizada na parte ocre das amostras de superfície lisas.

Pode-se observar que a região 1, indicado na Fig. 4(a), apresenta os elementos Si e O; na região 2 têm-se O, Al, Si e K; na matriz encontra-se O, Al, Si e Fe; e na região 4, da Fig. 4(b), têm-se C, O, Al, Si, Fe.

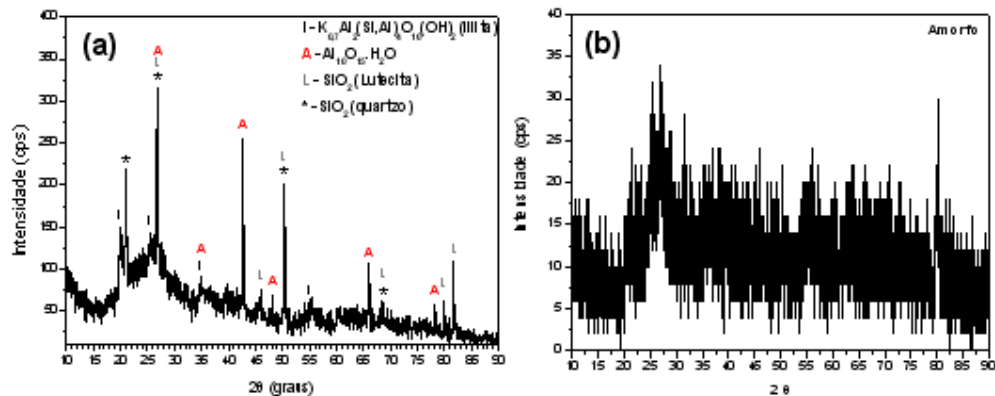


Fig. 3 – Difratoograma de raios X da amostra de superfície lisa parte cinza escuro: (a) pós e (b) "bulk".

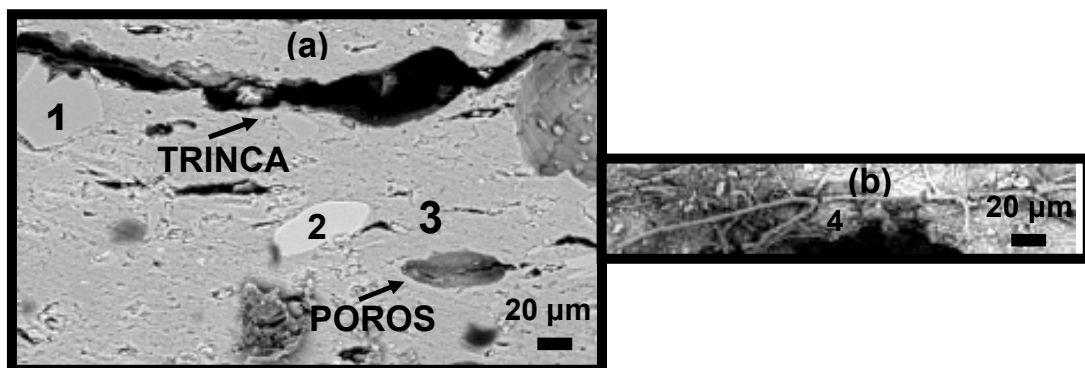
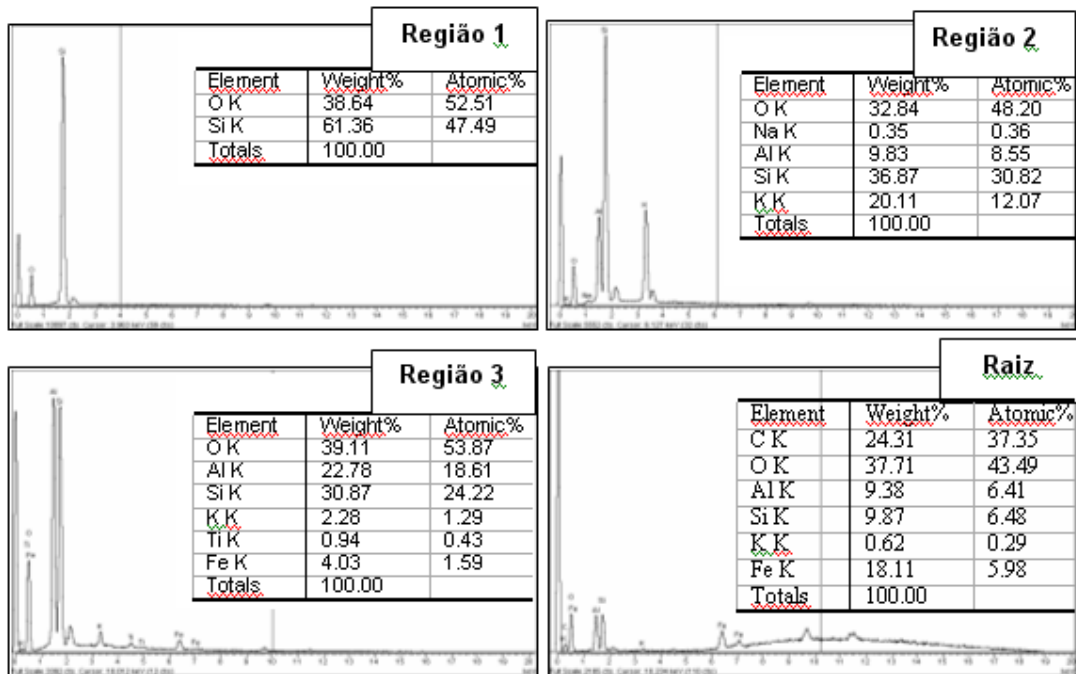


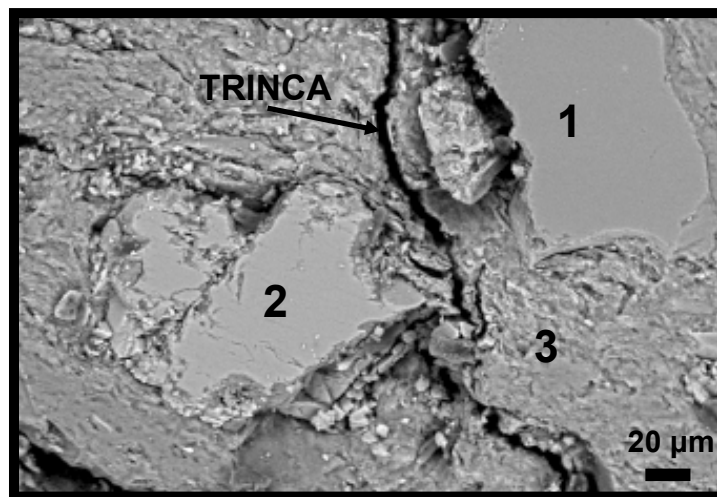
Fig. 4 - Micrografia da amostra de superfície lisa: (a) parte ocre; (b) raiz.

A Fig. 6 mostra a micrografia da parte cinza escuro das amostras de superfície lisa. Pode-se observar a presença de trincas e poros, e também 3 fases distintas denominados de região 1, 2 e 3.

A Fig. 7 mostra a análise composicional da parte cinza escuro das amostras de superfície lisas, apresentando os mesmos elementos identificados na parte ocre da amostra, porém em quantidades ligeiramente diferentes.



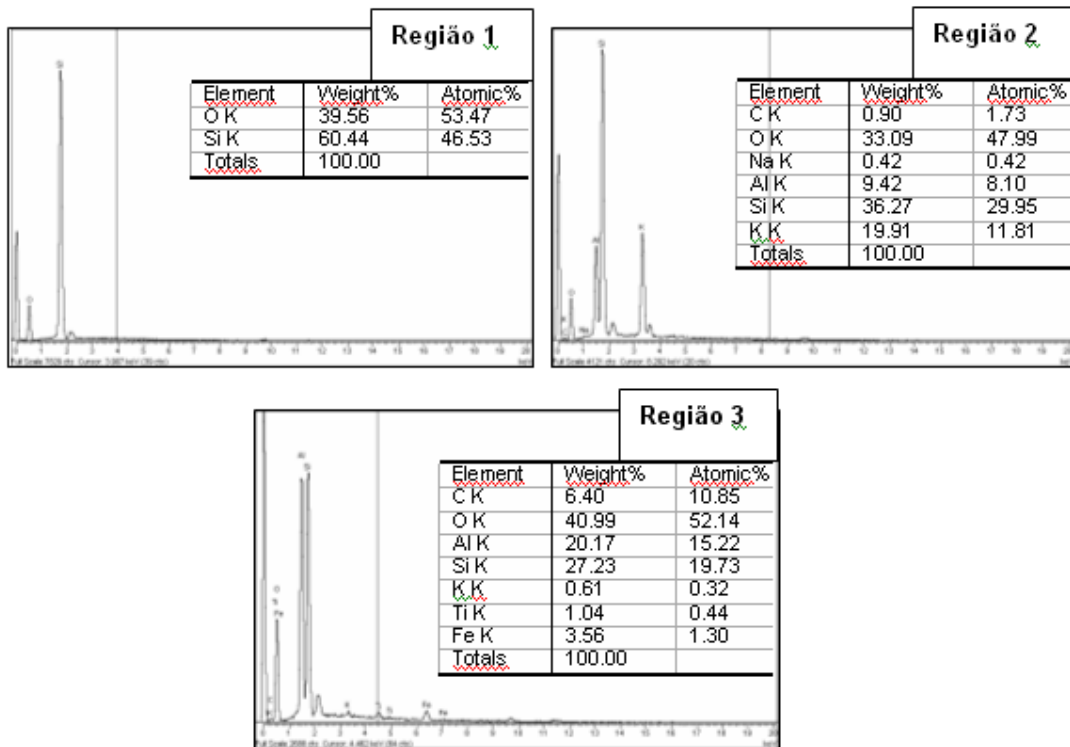
**Fig. 5** – Análise composicional da parte ocre da amostra de superfície lisa.



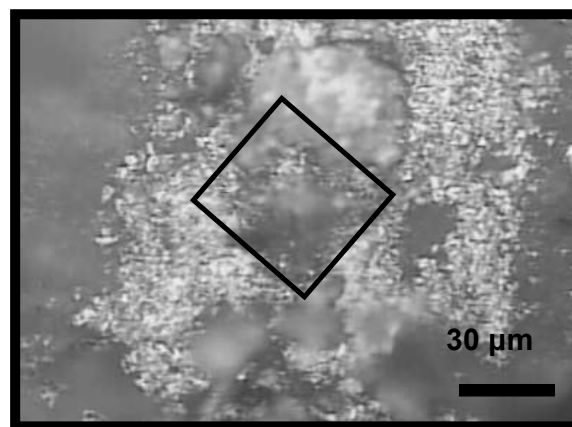
**Fig. 6** – Micrografia da amostra de superfície lisa (parte cinza escuro).

As durezas encontradas para a parte ocre, cinza escuro e os grãos de sílica das amostras de superfície lisas foram, respectivamente, de  $15,53 \pm 5,05$  HV,  $17,35 \pm 5,87$  HV e  $203 \pm 17,7$  HV. A Fig. 8 mostra a indentação Vickers no qual se pode observar a presença de poros que dificultaram visualização da indentação, o que justifica o alto valor do desvio padrão.





**Fig. 7** – Análise composicional na amostra de superfície lisa *parte cinza escuro*.



**Fig. 8** – Micrografia de uma indentação das amostras de superfície lisa.

Os resultados obtidos por difração de raios-X (Fig. 2-3) e os composicionais por EDS (Fig. 5-7), mostram que na região 1 (cor cinza) têm-se os grãos de quartzo, na região 2 (cor branca) refere-se à illita e na região 3 (matriz) uma combinação de

lutecita e alumina hidratada, tanto na amostra de superfície lisa parte ocre, como na amostra de superfície lisa parte cinza escuro.

## CONCLUSÕES

- Pelas micrografias pode-se confirmar a presença de aditivos antiplásticos antropomórficos nas cerâmicas, caracterizado pela presença de raízes e grãos de quartzo. Os antiplásticos podem ter sido adicionados às cerâmicas para melhorar suas propriedades mecânicas.

- Com a análise composicional por EDS, observou-se que na matriz da parte ocre da amostra de superfície lisa, o elemento carbono não foi encontrado, entretanto, na matriz da parte cinza escuro da amostra de superfície lisa o elemento carbono apareceu significativamente, indicando que a parte externa (ocre) foi sujeita a um melhor tratamento térmico que o interior (cinza escuro).

- Embora as cerâmicas apresentassem muitos poros e trincas, conseqüentemente baixos valores de dureza, estas foram utilizadas como utensílio indígena, e permaneceram por centenas de anos, algumas intactas, outras quebradas, no sítio arqueológico de Canas-SP.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de IC e auxílio pesquisa (processo 121418/2008-1 e processo 481703/2008-0) e ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki pela orientação das análises de difração de raios-X.

## REFERÊNCIAS

(1) BORNAL, W. G.; QUEIROZ, C. M. Relatório das escavações do sítio Caninhas, p. 36, 2005.

(2) NOELLI, F. S. Revista da USP 1999-2000, 44, 218.

(3) RIBEIRO, P. A. M. Em *Escritos sobre Arqueologia*; Ribeiro, P. A. M.; Nunes, C. O. I., eds.; Fundação Universidade Federal do Rio Grande: Porto Alegre, 2001.

(4) LA SALVIA, F.; BROCHADO, J.P. Cerâmica Guarani, Posenato Arte e Cultura, Porto Alegre, RS (1989).

(5) BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V. L. R. Análise Arqueométrica de Cerâmica Tupiguarani da Região Central do estado do Rio

Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF). **Quim. Nova**, vol. 30, n. 4, p. 785, 207.

(6) BATISTA, J. **A utilização de substâncias minerais pelos povos indígenas. Breves comentários.** 1999, 100 p. Anuário (Instituto de Geociências, UFRJ), Rio de Janeiro.

(7) JÁCOME, C. **Estudo dos materiais utilizados na cerâmica pintada Tupiguarani de Minas Gerais.** 2006, 46p. Dissertação (Mestrado em Artes Visuais) – Escola de Belas Artes, UFMG, Belo Horizonte.

(8) ALVES, M. **Análise cerâmica: estudo tecnotipológico.** 1988, 258p. Tese (Doutorado em Cerâmica Pré-histórica) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, USP, São Paulo.

(9) RODRIGUES FILHO, U. P.; FELICÍSSIMO, M.; BICUDO, R. C.; SILVA JR, P. V.; PEIXOTO, J. L. Estudos Arqueométricos de Cerâmicas Indígenas Pré-Coloniais do Pantanal Sul-matogrossense. In: 24 Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2001. p. 162-162.

(10) “ENGINEERED MATERIALS HANDBOOKS: CERAMIC AND GLASSES”; ASM International, NY, 1991.

(11) VEKINIS, G.; KILIKOGLU, V. Mechanical performance of quartz-tempered ceramics: part II, hertzian strength, wear resistance and applications to ancient ceramics. **Archaeometry**, v.40, n.2, p.281-292, 1998.

(12) JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, By Total Access Diffraction Database.

## **MICROSTRUCTURAL, COMPOSITIONAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE ARCHEOLOGICAL INDIGENOUS CERAMICS OF CANINHAS/SP**

### **ABSTRACT**

*Archaeological ceramics contain infinity of data about social and cultural indigenous site Caninhas/SP. The ceramics present a gradient of color (ochre to dark gray), when from the surface to the center of the piece, indicating compositional variability caused by inefficient sintering carried out by indigenous peoples. It was analyzed the composition phases by X-rays diffraction (XRD) and mapping by EDS,*

*identifying the illite, quartz and lutecite phases (ochre region) and illite, quartz, hidrated alumina and lutecite phases (dark gray region). The results of EDS confirmed the stages identified by X-rays diffraction and suggesting the presence of roots and scrap of ceramics sintered in the composition of indigenous ceramics, when compared by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). Vickers hardness identified as fragile and heterogeneous are archaeological ceramics, reaching approximately 203 HV in the grains of silica and 16 HV in the ceramic matrix.*

Key-words: Archaeological indigenous ceramics, microstructure, mechanical properties, compositional analysis.