



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MINERALOGIA, QUÍMICA E FERTILIDADE POTENCIAL DE FRAGMENTOS  
CERÂMICOS DE TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA DO SÍTIO JABUTI  
(BRAGANÇA, PARÁ)**

**SUYANNE FLAVIA SANTOS RODRIGUES**

**BELÉM-PA  
AGOSTO- 2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SUYANNE FLAVIA SANTOS RODRIGUES**

**MINERALOGIA, QUÍMICA E FERTILIDADE POTENCIAL DE FRAGMENTOS  
CERÂMICOS DE TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA DO SÍTIO JABUTI  
(BRAGANÇA, PARÁ)**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química, da Universidade  
Federal do Pará, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Mestre em Química.**

**Área de Concentração: Química Inorgânica**

**ORIENTADOR:  
PROF. DR. MARCONDES LIMA DA COSTA**

**BELÉM-PA  
AGOSTO- 2010**

Rodrigues, Suyanne Flavia Santos

Mineralogia, Química e Fertilidade Potencial de Fragmentos Cerâmicos de Terra Preta Arqueológica do Sítio Jabuti (Bragança, Pará) / (Suyanne Flavia Santos Rodrigues); orientador, Marcondes Lima da Costa. - 2010.

130 f. il. 28 cm

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Pará. Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Programa de Pós-Graduação em Química. Belém, 2010.

1. Mineralogia. 2. Química. 3. Cerâmica Pré-histórica. I. Costa, Marcondes Lima da, orient. II. Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 22. ed. 549



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

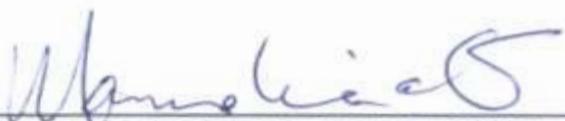
MINERALOGIA, QUÍMICA E FERTILIDADE POTENCIAL DE FRAGMENTOS  
CERÂMICOS DE TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA DO SÍTIO JABUTI  
(BRAGANÇA, PARÁ)

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR  
SUYANNE FLAVIA SANTOS RODRIGUES

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Química

Data da Aprovação: 26/08/2010

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. MARCONDES LIMA DA COSTA  
(Orientador- UFPA)

  
Prof. Dr. CARLOS EMMERSON FERREIRA DA COSTA  
(Membro- UFPA)

  
Profa. Dra. MAURA IMAZIO DA SILVEIRA  
(Membro- MPEG)

  
Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES  
(Membro- UFPA)

**À minha mãe Raimunda e meus irmãos  
Suzane e Flávio que são parte desta  
vitória e por tudo que nos uni com  
amor dedico.**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa que há alguns anos compartilha comigo suas experiências e seu grande conhecimento. A ele sou grata por ter enriquecido minha construção acadêmica e profissional.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelo fomento do Projeto Assinaturas Geoquímicas em Terras Pretas Amazônicas e seu Conteúdo Cerâmico - AGTEPA, CNPq- 484986/2007-4, coordenado pelo Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa.

Aos professores MSc. Afonso Silva Mendes, Dra. Vanda Porpino Lemos, Dr. Roberto de Freitas Neves, Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa, Dr. Rômulo Simões Angélica, Dra. Kelly das Graças Fernandes Dantas, Dr. Heronides Adonias Dantas Filho e Dr. Benedito Inácio da Silveira por suas contribuições e incentivos.

Ao Dr. Juergen Goeske que disponibilizou sua excelente infra-estrutura analítica do ZWL em Lauf (Nuernberg), Alemanha, sem ônus.

A Dra. Maura Imazio da Silveira e MSc. Elisângela Regina de Oliveira pelas primorosas discussões a respeito da arqueologia.

Ao amigo MSc. Henrique Diniz Farias de Almeida pelo apoio e discussões fundamentais para desenvolvimento deste trabalho.

A minhas companheiras de todos os dias Glayce Souza e Mônia Carvalho.

Aos colegas e professores do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada- GMGA pelas valiosas discussões.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Oleoquímica em especial ao colega Charles Negrão, por suas valiosas colaborações.

Ao técnico Natalino Valente que por sua grande experiência laboratorial muitas vezes contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Hudson Silva por sua indispensável contribuição na descrição de lâminas delgadas e ao Prof. Dr. Werner Truckenbrodt pela concessão de espaço no laboratório de Geologia Sedimentar.

A minhas companheiras de laboratório Jully Ellen, Monaliza Rabelo e Vivian Mariana.

A Simone Aranha por sua contribuição na manipulação do software para construção de modelos de adsorção.

Aos meus queridos Amélia e Miguel Queiroz pelo carinho que sempre dedicaram a mim.

Aos amigos Jilcenatalia Pedroso, Edinaldo Tavares, Rodrigo Leitão, Bruno Apolo, e Tasso Guimarães pelas palavras de apoio que muitas vezes me apuraram.

*“Eu sou sim um homem de sorte, mas todas as vezes que a sorte procurou por mim, ela me encontrou em meu atelier trabalhando” (Pablo Picasso)*

## RESUMO

Os solos tipo Terra Preta Arqueológica (TPA) são objeto de estudos de inúmeros trabalhos devido sua fertilidade que contrasta com os solos pobres normalmente encontrados na Amazônia. Nestes solos tipo TPA, fragmentos cerâmicos são encontrados com grande frequência e podem ser um dos componentes que contribuem para a fertilidade dos mesmos. Portanto a caracterização química e mineralógica de cerâmica arqueológica além de auxiliar na identificação das matérias primas empregadas e das técnicas de produção, pode ao lado de estudos de fertilidade e capacidade de adsorção/dessorção, contribuir para o entendimento da fertilidade dos solos TPA. Estudos desta natureza aplicados a fragmentos cerâmicos provenientes de TPA são, no entanto, ainda restritos. O presente trabalho tem como objetivo avançar nesta problemática, abordando os fragmentos cerâmicos provenientes do sítio com TPA Jabuti localizado em Bragança, no estado do Pará. As amostras foram submetidas a análises químicas e mineralógicas por DRX, IV, TG/DTA, MEV/SED, microscopia óptica, ICP-OES e ICP-MS (elementos maiores, menores e traços), adsorção gasosa, além da análise de suas fertilidades. Foram realizados experimentos para avaliar a influência do tamanho dos fragmentos e da concentração inicial da solução na dessorção de Ca e P bem como para o estudo do equilíbrio de dessorção. Os dados obtidos mostram que os fragmentos cerâmicos investigados são constituídos por quartzo, crandallita-goyazita, muscovita, anatásio, microclineo, além de uma fase amorfa, tipo metacaulinita, resultante da modificação térmica dos argilominerais, durante a queima das peças cerâmicas. Esta fase amorfa é indicada pela elevação do background dos difratogramas. Incluem-se nestas fases amorfas os temperos silicosos como cariapé. O comportamento térmico dos fragmentos aliado aos dados de DRX e análises químicas indicam que o principal argilomineral constituinte da matriz cerâmica era tipo caulinita e por tanto se transformou em metacaulinita (amorfa) após a queima, o que sugere temperaturas próximas de 550 °C. A permanência de anatásio na matriz sugere que esta temperatura não superou 600 °C. Exceto quanto à crandallita-goyazita e metacaulinita, os minerais identificados refletem a mineralogia dos sedimentos da região, encontrados na Formação Barreiras e nos manguezais, da mesma forma que nos produtos intempéricos de granitos e metamorfitos. A crandallita-goyazita (série da crandallita) se apresenta como uma fase neoformada que guarda forte relação com os fragmentos de conchas utilizadas como antiplásticos, provavelmente ao tempo que os vasilhames foram utilizados no preparo de alimentos, principalmente durante o cozimento. Além das conchas foram adicionados a matriz cerâmica grãos de quartzo e cariapé como antiplásticos, identificados por microscopia óptica e

eletrônica de varredura. Quimicamente, os fragmentos são predominantemente constituídos por  $\text{SiO}_2$  (31,09 a 54,31%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,13 a 22,07%), além de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (4,38 a 11,16%). Essas concentrações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  são muito altas quando comparadas as de outros fragmentos cerâmicos arqueológicos da região amazônica, e com as da crosta terrestre, ou PAAS. Esses teores de fósforo constituem a série da crandallita. Fosfatos amorfos foram caracterizados por IV e confirmados por cálculos estequiométricos. Os teores  $\text{CaO}$  variam de 0,45 a 2,12% e os  $\text{SrO}$  de 0,01 a 0,4%, além de concentrações de Ba e ETR. Estes dados mostram que os fosfatos são da série crandalita-goyazita-goceixita-florencita, predominando crandallita-goyazita. A composição química dos fragmentos exibe pouca variação segundo os horizontes do solo e a estratigrafia do sítio, exceto para  $\text{SiO}_2$ . Os fragmentos coletados horizontes mais superficiais de solo exibem maiores concentrações de  $\text{SiO}_2$  o que demonstra o emprego de maiores quantidades de temperos silicosos como cariapé e areia quartzosa. Estes fragmentos também apresentam núcleos (parte mais central da pasta argilosa observada por corte transversal) mais escurecidos relacionados a menores temperaturas e/ou menores períodos de queima, o que é ratificado pela presença de caulinita em algumas amostras (JAB1). Estas distinções podem indicar reocupação da área por grupos que empregavam diferentes técnicas de produção cerâmica, ou mudanças ambientais que lhes proporcionaram a maior disponibilidade de areia quartzosa, ou mesmo contato com outras culturas. As determinações dos parâmetros de fertilidade mostram nitidamente a capacidade destes fragmentos em liberar nutrientes, como Ca, Mg, K e P, constituintes dos principais minerais atuais dos fragmentos. A disponibilidade de Ca, Mg e K guarda correlação negativa com a conservação dos fragmentos. Enquanto a disponibilidade de P parece está mais relacionada à presença de fosfatos amorfos. O tamanho dos fragmentos e a concentração inicial da solução exercem influência na liberação de Ca e P (na faixa estudada). Porém, não são os únicos fatores que influenciam este processo uma vez que não foi possível estabelecer uma relação clara entre estes fatores e as concentrações liberadas. A dessorção de Ca está associada aos macroporos da matriz enquanto a dessorção de P aos microporos e mesoporos, indicando possibilidade da existência de fases com diferentes solubilidades, como a série da crandallita e fosfatos amorfos. O modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado para descrever o sistema de liberação de Ca em todas as amostras estudadas. Por outro lado, tanto o modelo de Freundlich quanto o de Langmuir são adequados para descrever a liberação de P. Portanto, os fragmentos cerâmicos aqui estudados podem contribuir de forma efetiva para fertilidade da TPA.

**PALAVRAS-CHAVE:** cerâmica, fosfato, fertilidade, terra preta arqueológica.

## ABSTRACT

The Amazon Dark Earth (ADE) is an object of study for many researchers, since its higher fertility contrasts with the often regional poor soils found in the Amazon. Ceramic fragments are found frequently in the ADE soils and may be one of the components that contribute to the fertility of soils. Therefore chemical and mineralogical characterization besides supporting identification of raw material applied and techniques of production which may indicate cultural interchange between prehistoric populations, in addition to fertility studies and adsorption/desorption capacity, might help understanding the fertility of ADE soils. However, studies of ceramic fragments from ADE sites are scarce. This work investigated these aspects in ceramic fragments from Jabuti site's ADE located in Bragança, Pará state. The samples were submitted to chemical and mineralogical analysis by XRD, FTIR, TG/DTA, SEM/EDS, optical microscopy, ICP-OES, ICP-MS (major, minor and trace elements), nitrogenous adsorption and fertility assessment. The experiments were performed to evaluate the influence of fragment size, initial solution concentration on desorption of Ca and P as well as for desorption equilibrium studies. The results obtained have shown that the ceramic fragments are constituted of quartz, crandallite-goyazite, muscovite, anatase, microcline and an amorphous phase, like metakaolinite, that corresponds to structures generated from clay minerals through thermal variation during the burning process of the manufacture observed by the raising background in the diffraction spectrum. As amorphous components can be included siliceous tempers like *cariapé*. The thermal behavior of fragments, XRD data and chemical analyses indicate a clay mineral like kaolinite as the main constituent of the ceramics matrix. After burning, kaolinite transformed to metakaolinite (amorphous), which implies a temperature close to 550°C. The anatase stability suggests a temperature below 600°C. The minerals are inherent of the raw material, except crandallite-goyazite and metakaolinite, and reflect the mineralogy of sediments of Barreiras Formation, Post-Barreiras, mangroves, and weathering products of granites and metamorphic rocks. Crandallite-goyazite (cradallite's series) is a neoformed phase related to shell fragments applied as tempers and is a result of use for food preparation, principally during cooking. Besides the shells, quartz grains and *cariapé* identified through optical and scanning electron microscopy were added to the ceramic matrix. The ceramic fragments are mainly constituted by SiO<sub>2</sub> (31.09 to 54.31%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17.13 to 22.07%) and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4.38 to 11.16%). P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents are correlated with cradallite and amorphous phosphates, and these values are higher than other ceramic

fragments, Upper Earth Crust and PAAS. CaO contents vary of 0.45 to 2.12%, SrO of 0.01 to 0.4%, in addition to some Ba and REE enrichment. These data reveal that phosphates are crandallite-goyazite-goceixite-florencite series, predominating crandallite-goyazite. The chemical composition of fragments shows little variation considering the soils horizon and site stratigraphy except to SiO<sub>2</sub>. The fragments collected nearer to superficial layer show higher concentration of Si which demonstrate use of siliceous tempers as cariapé and quartz sand. These fragments have also shown darker nucleus that demonstrate low burning temperature or shorter burning time what may confirm the presence of kaolinite in some samples. These distinctions may indicate reoccupation of area by human groups using different ceramic techniques of production. The fertility parameters clearly show the aptitude of the ceramic fragments to release nutrients such as Ca, Mg, K e P, the constituents of the main mineral fragments. The available contents of Ca, Mg and K display a negative correlation with fragments conservation, while available P correlates better to amorphous phosphates. The fragment size and the initial solution concentration probably influence on Ca and P release in the studied scale. They are however not the only factors that influence this process since it was not possible to establish a clear relationship between these factors and the concentrations released. Desorption of Ca and P is associated to matrix macropores and micro-mesopores, respectively, reflecting a possible existence of phases with distinct solubility such as crandallite-goyazite and amorphous phosphates. The Langmuir model is more suitable to describe the Ca release, and P release is satisfying described by both Langmuir as Freundlich models. Therefore, the ceramic fragments may effectively contribute to ADE fertility.

**KEYWORDS:** ceramic, phosphates, fertility, Amazon Dark Earth.

## LISTA DE FIGURAS

|   | p. |
|---|----|
| Figura 1: Localização a cidade de Bragança-PA. Modificado de Google Earth _____   | 6  |
| Figura 2: Localização do sítio Jabuti. Modificado de Google Earth _____   | 8  |
| Figura 3: Desenho esquemático da amostragem realizada no sítio Jabuti, Bragança-PA (Silveira, 2008) _____   | 9  |
| Figura 4: Fluxograma de atividades desempenhadas _____  | 11 |
| Figura 5: Fragmento representativo do conjunto JAB1. (a) Superfície interna do fragmento. (b) Superfície externa do fragmento, exibindo coloração mais avermelhada relacionada a exposição a chama.(c) Detalhe da superfície externa exibindo fragmentos de cariapé obtido com auxílio de lupa binocular.(d) Detalhe transversal exibindo fragmentos de cariapé e menos frequentemente de conchas, e ainda a distinção de uma zona pouco espessa relacionada ao contato com chama, obtido com auxílio de lupa binocular _____ | 19 |
| Figura 6: Fragmento representativo do conjunto JAB2. (a) Superfície externa do fragmento exibindo poros e fraturas. (b) Superfície interna do fragmento exibindo muitos poros. (c) Detalhe transversal exibindo a distinção da zona de maior contato com a chama e a maior frequência de conchas, obtido com lupa binocular _____   | 20 |
| Figura 7: Fragmento representativo do conjunto JAB3. (a e b) Superfícies do fragmento. (c) detalhe transversal exibindo a grande frequência de conchas adicionadas a matriz e a distinção da zona de contato com a chama. (d) Detalhe exibindo apenas o molde de uma estrutura semelhante a concha demonstrando que este material está fortemente intemperizado _____   | 21 |
| Figura 8: Fragmento representativo do conjunto JAB4. (a e b) Superfícies do fragmento exibindo canais bem delineados. (c) Detalhe transversal exibindo a adição de conchas a matriz argilosa e a distinção da zona de contato com a chama _____   | 22 |
| Figura 9: Fragmento representativo do conjunto JAB5. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal a exibindo pequenos fragmentos de conchas e clara distinção da camada relacionada a exposição a chama, obtido com auxílio de lupa binocular _____  | 23 |
| Figura 10: Fragmento representativo do conjunto JAB6. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular _____  | 24 |
| Figura 11: Fragmento representativo do conjunto JAB7. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e seus moldes e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular _____  | 24 |

- Figura 12: Fragmento representativo do conjunto JAB8. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e seus moldes e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular. (d) Detalhe do fragmento de concha adicionado a matriz demonstrando que este material está fortemente intemperizado, obtido com auxílio de lupa binocular \_\_\_\_\_ 25
- Figura 13: Fragmento representativo do conjunto JAB9. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular \_\_\_\_\_ 26
- Figura 14: Difratoograma representativo do conjunto JAB1 constituído por quartzo (Qtz), muscovita (Ms), anatásio (Ant), microclineo (Mc) e caulinita (Kao) \_\_\_\_\_ 32
- Figura 15: Difratoograma representativo dos conjuntos JAB2, JAB3 e JAB4 constituído por quartzo (Qtz), muscovita (Ms), anatásio (Ant), microclineo (Mc), caulinita (Kao) e crandallita (CrI) \_\_\_\_\_ 33
- Figura 16: Difratoograma representativo dos conjuntos JAB5, JAB6, JAB7, JAB8 e JAB9 constituído por quartzo (Qtz), muscovita (Ms), anatásio (Ant), microclineo (Mc) e crandallita (CrI) \_\_\_\_\_ 34
- Figura 17: Matriz argilosa criptocristalina com nódulos de óxido de ferro e grãos de quartzo dispersos. (a) JAB5. (b) JAB6. (c) JAB8 \_\_\_\_\_ 37
- Figura 18: Fragmento JAB5 exibindo sua matriz argilosa, grãos de quartzo, poros e canais bem delineados. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados \_\_\_\_\_ 37
- Figura 19: Fragmento JAB8 exibindo sua matriz argilosa e a incorporação de conchas e grãos de quartzo. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados \_\_\_\_\_ 38
- Figura 20: Lamela de muscovita na matriz argilosa. (a) Fragmento JAB5. (b) Fragmento JAB8 \_\_\_\_\_ 38
- Figura 21: Fragmento JAB8 exibindo incorporação concha na matriz argilosa. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados \_\_\_\_\_ 38
- Figura 22: Fragmento JAB6 exibindo incorporação de concha na matriz argilosa. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados \_\_\_\_\_ 39
- Figura 23: Fragmento JAB5 exibindo incorporação de concha na matriz argilosa. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados \_\_\_\_\_ 39
- Figura 24: Fragmento JAB8 exibindo em sua matriz argilosa grãos de quartzo e um grão de zircão \_\_\_\_\_ 39
- Figura 25: Micrografias de fragmentos cerâmicos do sitio Jabuti obtidas por MEV. (a, b) Natureza porosa da matriz argilosa. (c) Grão de quartzo incorporado a matriz argilosa. (d) Fragmento de cariapé incorporado a matriz argilosa. (e, f) Diatomáceas distribuídas na matriz argilosa \_\_\_\_\_ 41
- Figura 26: Micrografias de fragmentos cerâmicos do sitio Jabuti obtidas por MEV indicando os pontos de análises realizados por SED. (a) Matriz argilosa exibindo cristais de muscovita. (b) Camadas botrioidais resultantes da associação de cristais submilimétricos de crandallita \_\_\_\_\_ 42

|  |    |
|--|----|
| Figura 27: Micrografias de fragmentos de concha retirados da matriz cerâmica obtidas por MEV indicando os pontos de análises realizados por SED. (a) Camadas botrioidais resultantes da associação de cristais submilimétricos de crandallita. (b) Detalhe de uma cristal de crandallita _____ | 43 |
| Figura 28: Espectros IV de fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti _____  | 46 |
| Figura 29: Termograma representativo de fragmentos do sítio Jabuti que ainda foi detectada a presença de caulinita _____   | 48 |
| Figura 30: Termograma representativo de fragmentos do sítio Jabuti onde não foi detectada a presença de caulinita _____  | 49 |
| Figura 31: Difratoogramas de amostras submetidas à calcinação a 1000°C por 24h _____   | 50 |
| Figura 32: Formação de mullita a partir de caulinita por modificação térmica. Modificado de Santos (1989) _____  | 51 |
| Figura 33: Distribuição dos teores de SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P.f. nos fragmentos cerâmicos segundo respectivos horizontes de solo _____  | 53 |
| Figura 34: Distribuição dos teores de MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> e MnO nos fragmentos cerâmicos segundo respectivos horizontes de solo _____  | 53 |
| Figura 35: Diagrama SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O exibindo a homogeneidade quanto a composição dos fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti _____   | 54 |
| Figura 36: Concentrações dos elementos maiores nos fragmentos cerâmicos quando normalizadas a crosta terrestre superior segundo dados de Wedepohl (1995) _____   | 55 |
| Figura 37: Concentrações dos elementos maiores nos fragmentos cerâmicos quando normalizadas a PASS segundo dados de Taylor & McLennan (1985) _____   | 55 |
| Figura 38: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra a média da crosta terrestre, segundo dados de Wedepohl (1995) _____  | 56 |
| Figura 39: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra a média da crosta terrestre, segundo dados de Wedepohl (1995) _____  | 57 |
| Figura 40: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra PAAS, segundo dados de Taylor & McLennan (1985) _____  | 57 |
| Figura 41: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra a média da crosta terrestre, segundo dados de Wedepohl (1995) _____  | 59 |
| Figura 42: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra PAAS, segundo dados de Taylor & McLennan (1985) _____  | 59 |
| Figura 43: Normalização dos fragmentos cerâmicos a condritos utilizando dados de Evensen <i>et al.</i> (1978) _____  | 60 |
| Figura 44: Estimativa da variabilidade da composição mineralógica calculada a partir da composição química nos fragmentos _____  | 62 |
| Figura 45: Estimativa da variabilidade da composição mineralógica calculada a partir da composição química nos fragmentos _____  | 63 |
| Figura 46: Desenvolvimento da Am após a queima da cerâmica _____   | 74 |
| Figura 47: Efeito tamanho do fragmento na %Ca <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; Solução 1; pH = 4,5± 0,1 _____   | 76 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 48: Efeito tamanho do fragmento na %P <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; Solução 1; pH = 4,5± 0,1 _____                               | 77 |
| Figura 49: Efeito tamanho do fragmento do fragmento na %Ca <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; Solução 2; pH = 4,5± 0,1 _____                 | 78 |
| Figura 50: Efeito tamanho do fragmento do fragmento na %P <sub>Dess</sub> . Condições : t = 54 dias; Solução 2; pH = 4,5± 0,1 _____                 | 78 |
| Figura 51: Efeito da concentração inicial da solução sob a %Ca <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; fragmentos <4 mm; pH = 4,5± 0,1 _____      | 80 |
| Figura 52: Efeito da concentração inicial da solução sob a %P <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; fragmentos <4 mm; pH = 4,5± 0,1 _____       | 80 |
| Figura 53: Efeito da concentração inicial da solução sobre a %Ca <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; fragmentos 4 a 6 mm; pH = 4,5± 0,1 _____ | 81 |
| Figura 54: Efeito da concentração inicial da solução sobre a %P <sub>Dess</sub> . Condições: t = 54 dias; fragmentos 4 a 6 mm; pH = 4,5± 0,1 _____  | 81 |
| Figura 55: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a %Ca <sub>Dess</sub> na amostra A _____  | 82 |
| Figura 56: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a %P <sub>Dess</sub> na amostra A _____   | 83 |
| Figura 57: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a %Ca <sub>Dess</sub> na amostra AB _____   | 84 |
| Figura 58: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a %P <sub>Dess</sub> na amostra AB _____  | 84 |
| Figura 59: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a %Ca <sub>Dess</sub> na amostra B _____  | 85 |
| Figura 60: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a %P <sub>Dess</sub> na amostra B _____   | 86 |
| Figura 61: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra A (<4 mm) _____  | 89 |
| Figura 62: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra A (4 a 6 mm) _____   | 89 |
| Figura 63: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra AB (<4 mm) _____   | 90 |
| Figura 64: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra AB (4 a 6 mm) _____  | 90 |
| Figura 65: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra B (<4 mm) _____  | 91 |
| Figura 66: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra B (4 a 6 mm) _____   | 91 |
| Figura 67: Isotermas de dessorção de P pela amostra A (<4mm) _____  | 93 |
| Figura 68: Isotermas de dessorção de P pela amostra A (4 a 6mm) _____   | 94 |
| Figura 69: Isotermas de dessorção de P pela amostra AB (<4 mm) _____  | 94 |
| Figura 70: Isotermas de dessorção de P pela amostra AB (4 a 6mm) _____  | 95 |
| Figura 71: Isotermas de dessorção de P pela amostra B (<4 mm) _____   | 95 |
| Figura 72: Isotermas de dessorção de P pela amostra B(4 a 6 mm) _____   | 96 |

## LISTA DE TABELAS

|  | p. |
|--|----|
| Tabela 1: Trabalhos desenvolvidos com cerâmicas arqueológicas provenientes da Amazônia com abordagem química e/ou mineralógica _____                         | 3  |
| Tabela 2: Relação das amostras de fragmentos cerâmicos investigados e sua relação com a profundidade no perfil de solo TPA _____                             | 10 |
| Tabela 3: Parâmetros químicos determinados e seus respectivos limites de detecção ____   | 14 |
| Tabela 4: Parâmetros analisados para avaliação de fertilidade dos fragmentos cerâmicos   | 15 |
| Tabela 5: Descrição das variáveis de entrada no experimento de sorção de Ca e P _____  | 17 |
| Tabela 6: Aspectos gerais dos fragmentos cerâmicos em comparação com a descrição do solo onde foi coletado _____   | 28 |
| Tabela 7: Classificação da espessura do fragmento cerâmico segundo Alves (1988) ____   | 30 |
| Tabela 8: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 26a _____  | 42 |
| Tabela 9: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 26b _____  | 43 |
| Tabela 10: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 27a _____   | 44 |
| Tabela 11: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 27b _____   | 45 |
| Tabela 12: Proporção dos minerais membros do grupo da crandallita e fosfatos amorfos   | 61 |
| Tabela 13 Resultados obtidos para os parâmetros de fertilidade nos fragmentos cerâmicos comparados as classes de interpretação de fertilidade do solo. _____ | 69 |
| Tabela 14: Concentrações de Ca, Mg, P, Zn e Mn adsorvidos comparados a concentração trocável e disponível _____  | 71 |
| Tabela 15: Aspectos texturais dos fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti _____   | 74 |
| Tabela 16: Efeito tamanho do fragmento na % $Ca_{Dess}$ e % $P_{Dess}$ . Condições: t = 54 dias; pH = 4,5± 0,1 _____   | 76 |
| Tabela 17: Efeito tamanho do fragmento do fragmento na % $P_{Dess}$ . Condições: t = 54 dias; Solução 2; pH = 4,5± 0,1 _____                                 | 79 |
| Tabela 18: Dados do ajuste aos modelos Langmuir e Freundlich a partir das isotermas experimentais de dessorção de Ca _____                                   | 88 |
| Tabela 19: Classificação da dessorção segundo o parâmetro de equilíbrio $R_L$ (Hall <i>et al.</i> , 1966) _____  | 88 |
| Tabela 20: Classificação da dessorção segundo $K_F$ (Lanças <i>et al.</i> , 1994) _____  | 88 |
| Tabela 21: Classificação da isoterma segundo o parâmetro 1/n (Sheindorf <i>et al.</i> , 1981) _  | 88 |
| Tabela 22: Dados do ajuste aos modelos Langmuir e Freundlich a partir das isotermas experimentais de dessorção de P _____                                    | 93 |

## SUMÁRIO

|   |          |
|---|----------|
| <b>DEDICATÓRIA</b> .....  | p-<br>iv |
| <b>AGRADECIMENTOS</b> .....   | v        |
| <b>EPIÍGRAFE</b> .....  | vi       |
| <b>RESUMO</b> .....   | vii      |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | ix       |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....   | xi       |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....   | xv       |
| <b>SUMÁRIO</b> .....  | xvi      |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....  | 1        |
| 1.1. ESTUDOS DE CERÂMICA ARQUEOLÓGICA PROVENIENTE DE TP A .....               | 3        |
| 1.2. OBJETIVOS .....  | 5        |
| 1.2.1. Geral .....  | 5        |
| 1.2.2. Específicos .....  | 5        |
| <b>2. ÁREA DE ESTUDOS</b> .....   | 6        |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | 9        |
| 3.1. AMOSTRAGEM .....   | 9        |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MIERALÓGICA .....                               | 10       |
| 3.2. 1. Preparo das Amostras .....  | 10       |
| 3.2.2. Descrição Macroscópica .....   | 11       |
| 3.2.3. Difração de Raios X (DRX) .....  | 11       |
| 3.2.4. Microscopia Óptica (MCO) .....   | 12       |
| 3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                        | 12       |
| 3.2.6. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV) .....                 | 13       |
| 3.2.7. Análises Termogravimétricas (TG) e Termodiferencial (DTA) .....        | 13       |
| 3.2.8. Análise Química Total (AQT).....                                       | 13       |
| 3.2.9. Análises de Fertilidade .....  | 15       |
| 3.2.10. Determinação de Nutrientes Adsorvidos .....                           | 15       |
| 3.2.11. Análise de Adsorção Gasosa (AAG) .....                                | 16       |
| 3.3. EXPERIMENTO DE SORÇÃO DE CÁLCIO E FÓSFORO.....                           | 16       |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                                       | 18       |
| 4.1. CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DAS AMOSTRAS DE FRAGMENTOS DE CERÂMICA ..... | 18       |
| 4.1.1. Amostra JAB1 .....   | 18       |

|  |     |
|--|-----|
| <b>4.1.2. Amostra JAB2</b> .....   | 19  |
| <b>4.1.3. Amostra JAB3</b> .....   | 20  |
| <b>4.1.4. Amostra JAB4</b> .....   | 21  |
| <b>4.1.5. Amostra JAB5</b> .....   | 22  |
| <b>4.1.6. Amostra JAB6</b> .....   | 23  |
| <b>4.1.7. Amostra JAB7</b> .....   | 24  |
| <b>4.1.8. Amostra JAB8</b> .....   | 24  |
| <b>4.1.9. Amostra JAB9</b> .....   | 26  |
| <b>4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA</b> .....  | 31  |
| <b>4.2.1. Mineralogia</b> .....  | 31  |
| <b>4.2.2. Caracterização Microscópica das Amostras de Fragmentos Cerâmicos</b> .....   | 36  |
| <b>4.2.3. Identificação de Fosfatos Amorfos nos Fragmentos Cerâmicos</b> .....   | 45  |
| <b>4.2.4. Comportamento Térmico dos Fragmentos Cerâmicos</b> .....   | 47  |
| <b>4.2.5. Identificação do Principal Argilomineral Empregado como Matéria Prima</b> ..   | 50  |
| <b>4.2.6. Composição Química</b> .....   | 51  |
| <b>4.2.7. Quantificação Mineralógica</b> .....   | 60  |
| <b>4.2.8. Fertilidade Potencial</b> .....  | 64  |
| <b>4.2.9. Determinação de Nutrientes Adsorvidos</b> .....  | 70  |
| <b>4.2.10. Aspectos Texturais</b> .....  | 71  |
| <b>4.3. EXPERIMENTO DE SORÇÃO DE CÁLCIO E FÓSFORO</b> .....  | 75  |
| <b>4.3.1. Efeito Tamanho do Fragmento na Dessorção de Ca e P</b> .....   | 75  |
| <b>4.3.2. Efeito Concentração inicial da solução na Dessorção de Ca e P</b> .....  | 79  |
| <b>4.3.3. Isotermas de Dessorção de Ca e P</b> .....   | 87  |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....   | 97  |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 101 |
| <b>ANEXOS</b> .....  | 109 |
| ANEXO A: Composição química (%) dos elementos fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti comparados com fragmentos de outros sítios da região amazônica, com a média da crosta terrestre superior (CTS) e com argilas australianas pós-arqueanas (PAAS) ..... | 110 |
| ANEXO B: Concentrações (%) dos elementos traços em fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti comparados com a média da crosta terrestre superior (CTS) e com argilas australianas pós-arqueanas (PASS) .....   | 111 |
| ANEXO C: Concentrações dos ETR (mg.L <sup>-1</sup> ) nos fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti comparados com a média da crosta terrestre superior (CTS), argilas australianas pós-arqueanas (PAAS) e condritos (CON).                                   | 113 |

## 1. INTRODUÇÃO

Estudos a respeito das sociedades pré-história da Amazônia apresentam diferentes interpretações quanto ao processo de desenvolvimento das sociedades que aqui habitaram. Entretanto, pesquisas arqueológicas têm corroborado no sentido que a Amazônia foi intensamente ocupada no período pré-histórico tardio (Costa, 2008). Estas pesquisas apontam a existência de populações ceramistas com diferentes graus de complexidade, considerando especialmente as técnicas de confecção cerâmica.

Em 1874, Charles F. Hartt, um geólogo canadense, divulgou a ocorrência de um tipo de solo diferenciado nas regiões próximas a Santarém e em Tapajós denominado por ele de “black soils”. Inicialmente, estas distinções em relação aos solos normalmente encontrados na Amazônia (Latosolos e Argissolos em sua maioria), e mesmo em relação a áreas circunvizinhas foram atribuídas a eventos geológicos, cinzas vulcânicas, decomposição de rochas vulcânicas, de sedimentos depositados nos fundos de lagos extintos (Cunha Franco, 1962; Falesi, 1972, 1974), ou pela incorporação intencional de nutrientes no solo “*plaggen epipedon*” através de práticas de manejo (Ranzani *et al.*, 1962; Andrade, 1986).

Atualmente, fundamentado em evidências arqueológicas e pedológicas acredita-se que estes solos são registros indiretos que apontam para provável permanência por períodos prolongados de populações pretéritas, como sugerem estudos geoquímicos que defendem a hipótese que a modificação e a persistência desses solos decorrem do acúmulo gradual de matéria orgânica através do descarte de resíduos de origem animal e vegetal, fragmentos de carvão e de cerâmica, ao longo do período de ocupação. O abandono dos sítios e atuação da pedogênese tropical propiciou a formação do horizonte A de características antrópicas e aumento da fertilidade nas áreas de antigos assentamentos pré-históricos (Kern, 1996; Kern & Costa, 1997a; Kämpf *et al.*, 2003; Kern *et al.*, 2003). Estes solos são conhecidos como Terra Preta Arqueológica (TPA), Terra Preta de Índio ou simplesmente Terra Preta e já eram destacadas por Ranzani *et al.* (1962), Sombroek (1966) e Smith (1980) que admitiam a influência antrópica na alta fertilidade da TPA.

A origem destas distinções em relação aos solos normalmente encontrados na Amazônia, e mesmo em áreas circunvizinhas aos sítios, ainda é bastante discutida, porém a influência da ação humana pré-histórica na formação das Terras Pretas já é amplamente aceita no meio científico (Kämpf & Kern, 2005).

Em suma, a TPA é caracterizada como um solo que possui Horizonte A antrópico com em média 40 a 50 cm de profundidade, podendo atingir até 2 m, textura arenosa a argilosa, cor preta a bruno acinzentado muito escuro, devido ao material orgânico decomposto. Apresenta vestígios arqueológicos (fragmentos cerâmicos e artefatos líticos) valores elevados de pH, Zn, Mn, P disponível, Ca, Mg, C<sub>orgânico</sub>, saturação por bases, por isso é considerado um solo bastante fértil (Kern, 1988). Aparentemente as TPA's formam microecossistemas próprios que não se exaurem facilmente, mesmo nas condições tropicais a que estão expostos ao longo do tempo (Kern *et al.*, 2010).

A TPA geralmente contém fragmentos cerâmicos como discutido anteriormente, por vezes abundantes (porém vasilhames inteiros são raros) distribuídos por sua superfície e estendendo-se até o horizonte AB. Estes materiais são de grande importância para os estudos arqueológicos por subsistirem as intempéries tropicais certamente por sua composição mineralógica, embora a Região Amazônica venha experimentando um longo período de clima quente e úmido (Costa *et al.*, 2004a).

Os fragmentos cerâmicos encontrados na TPA são provenientes dos descartes de utensílios, certamente de uso diário para o preparo e a guarda de alimentos, água, dentre outros materiais do uso cotidiano. Esses utensílios cerâmicos foram provavelmente confeccionados pelos ocupantes da região, que utilizavam as matérias-primas disponíveis nela e nas regiões vizinhas (Costa *et al.*, 2009). Por tanto, favorecem a reconstituição das características e distribuição das culturas pré-históricas, que muito frequentemente, é prejudicado pela escassez de evidências, como habitação, vestuários e ornamentos feitos de materiais orgânicos que desaparecem rapidamente nas condições tropicais. Desta forma, a cerâmica abundante e parcialmente resistente, muitas vezes, é a única insígnia cultural que define limites e fronteiras entre áreas de grupos sociais e étnicos pré-históricos. Sua importância cultural vai além, pois a cerâmica como todas as atividades ditas cultura tradicional reflete também uma especialização do trabalho (Jacome, 2006). As técnicas e as formas de acabamento são indicadores do grau de complexidade de cada comunidade ou mesmo cultura (Lisboa, 2002).

O processo de produção das cerâmicas envolve, em muitos casos, a incorporação de cascas de árvores, conchas calcinadas, cacos cerâmicos, rochas trituradas, areia, entre outros. A adição destes materiais parece está condicionada à disponibilidade dos mesmos mas também pode está relacionada a fatores culturais inerentes de cada grupo. Estes materiais são

adicionados a pasta argilosa como antiplásticos e são chamados temperos, ou mesmo antiplásticos (Latini *et al.*, 2001). Após a adição dos temperos a massa de argila úmida é moldada e submetida a secagem queima finalizando o processo de confecção.

### 1.1. ESTUDOS DE CERÂMICA ARQUEOLÓGICA PROVENIENTE DE TPA

A TPA tem sido investigada em detalhe por diversos autores nos últimos anos, no entanto, poucos estudos enfatizam mineralogia, composição química, textura, e mesmo microtextura dos artefatos cerâmicos encontrados em grande quantidade nesses solos (Tabela 1). Esta caracterização pode ajudar a inferir sobre a procedência das matérias primas empregadas, através da determinação dos componentes da argila. E ainda, pode oferecer subsídios para avaliar as técnicas de fabricação utilizadas. Dados desta natureza podem ajudar, por exemplo, no esclarecimento de intercâmbio cultural entre comunidades antigas bem como, combinada a outros fatores permite inferências a respeito do comportamento e costumes destas comunidades. Estudos a respeito da mineralogia e química de fragmentos cerâmicos arqueológicos provenientes de diversos sítios, principalmente europeus, já estão sendo utilizados para estes fins (Moropoulou *et al.*, 1995; Hein *et al.*, 2004; Gimenez *et al.*, 2006). Porém, estudos neste sentido, aplicados a fragmentos cerâmicos provenientes de Terra Preta Arqueológica da Amazônia (TPA) são mais escassos.

Tabela 1: Trabalhos desenvolvidos com cerâmicas arqueológicas provenientes da Amazônia com abordagem química e/ou mineralógica.

| <b>Autor</b>  | <b>Área de estudo</b>                | <b>Abordagem</b>                 |
|---|--------------------------------------|----------------------------------|
| Lima <i>et al.</i> (2002)   | Manaus e fronteira Amazonas-Colômbia | Ênfase na química                |
| Nicoli <i>et al.</i> (2001)<br>Latini <i>et al.</i> (2001)                              | Acre                                 | Apenas dados químicos            |
| Costa & Kern (1994)<br>Kern & Costa (1997b)<br>Coelho <i>et al.</i> (1996)              | Caxiuanã (Portel, Pará)              | Mineralogia e composição química |
| Costa <i>et al.</i> (1991; 1993; 2001; 2003; 2004a e 2004b); Pinto <i>et al.</i> (1992) | Cachoeira-Porteira (Oriximiná, Pará) | Mineralogia e composição química |

Os estudos a respeito da composição química da cerâmica arqueológica proveniente de TPA, ainda que escassos, já revelaram um aspecto muito peculiar destes fragmentos. Enquanto vasilhames cerâmicos da Europa, Norte da África e Extremo Oriente apresentam

teores em torno de 0,2 %  $P_2O_5$  (Duma, 1972; Bollong *et al.*, 1993; Freestone *et al.*, 1994), que são interpretados como absorvidos dos solos adjacentes após o descarte destas peças. As cerâmicas arqueológicas da Amazônia provenientes de TPA são constituídas por elevados conteúdos de fósforo (1% a 9% de  $P_2O_5$ , em geral entre 1% e 3%) interpretados como produto de preparo de alimentos (Costa *et al.*, 2003; 2004a, 2004b e 2009), uma vez que os teores de fósforo na TPA estão sempre abaixo de 0,1%, ou seja, parece difícil explicar teores tão elevados de fósforo nas cerâmicas a partir desses solos (Costa *et al.*, 2009). Por outro lado, Freestone *et al.* (1994), defendem que elevadas concentrações de P na cerâmica são oriundas do ambiente onde foram descartadas devido a microestrutura da cerâmica e por tanto não seriam um indicador de uso.

Quanto a mineralogia dos fragmentos, Costa *et al.* (2009) reúnem em seu trabalho dados a respeito de cerâmicas encontradas em diversos sítios arqueológicos da Amazônia com TPA e destacam que normalmente não é identificada uma fase mineral fosfática apesar dos elevados teores de fósforo, enquanto nas cerâmicas do Extremo Oriente Médio foi identificada a presença de apatita em grãos muito finos (Freestone & Middleton, 1987). Em geral, os fragmentos são constituídos por quartzo, uma fase amorfa correspondente ao argilomineral calcinado, por vezes oxi-hidróxidos de ferro como hematita, feldspatos e anatásio e menos frequentemente muscovita. Os principais temperos são areia quartzosa, cauxi, cariapé e mais restritamente rocha triturada, carvão e cinzas.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é que assim como as rochas são intemperizadas ao longo do tempo resultando na formação dos solos cujo sua composição química está condicionada a composição química e mineralógica da rocha mãe, os fragmentos cerâmicos ao serem enterrados nos solos são igualmente intemperizados liberando lentamente elementos que os constitui para o solo daí a importância da investigação de sua composição química e mineralógica, não somente para a reconstituição das condições de confecção da peça e outros aspectos arqueológicos, mas também para investigação de sua possível contribuição para o ambiente de descarte o que seria fundamental para estabelecer uma relação entre a cerâmica e a reconhecida fertilidade da TPA que perdura após vários ciclos de cultivo. Publicações neste sentido ainda são desconhecidas.

Da mesma forma, a investigação das propriedades sortivas e microtexturais pode ajudar a avaliar primeiramente a interação entre os nutrientes dos alimentos e as paredes das

panelas cerâmicas durante o cozimento e guarda dos mesmos. E posteriormente a interação entre os fragmentos cerâmicos descartados e os nutrientes da TPA.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Geral

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar química e mineralogicamente fragmentos cerâmicos encontrados em solos tipo TPA do sítio arqueológico Jabuti (Bragança, Pará) a fim de determinar as matérias-primas, condições empregadas na confecção das peças e suas implicações durante seu uso e após o descarte no solo, bem como avaliar a fertilidade potencial destes fragmentos para verificar a possível contribuição destes materiais para a manutenção de fertilidade dos solos tipo TPA.

### 1.2.2. Específicos

Determinar as propriedades sortivas e microtexturais das cerâmicas para verificar primeiramente a possível interação entre as paredes das panelas e os nutrientes dos alimentos durante o uso continuado das vasilhas para preparo e guarda dos alimentos, com o objetivo de inferir a respeito do uso pretérito destes materiais.

Avaliar a interação entre os fragmentos cerâmicos e o solo circundante, no que diz respeito à possível dessorção de P e Ca, uma vez que, em geral, estes elementos estão em concentrações levados na TPA.

Avaliar a influencia do tamanho dos fragmentos e da concentração inicial da solução no processo de dessorção de Ca e P.

Aplicar modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir as isotermas experimentais de dessorção para estabelecer qual é mais apropriado para descrever o sistema em questão.

## 2. ÁREA DE ESTUDO

O sítio Jabuti está localizado na região do salgado paraense no município de Bragança. Este município está situado no nordeste do estado do Pará a 210 Km de capital Belém à margem esquerda do rio Caeté (Figura 1). O acesso rodoviário pode ser realizado através da BR 316 até a cidade de Capanema e posteriormente através da PA- 242.



Figura 1: Localização a cidade de Bragança-PA. Modificado de Google Earth.

Os terrenos do município de Bragança estão situados nas planícies elevadas da península Bragantina, sob estrutura geológica constituída pelos sedimentos do Terciário que constituem a Formação Barreiras, ocupando a maior distribuição espacial de seu território, e que jazem sobre litotipos da Formação Pirabas; ao longo da costa predominam sedimentos quaternários que compõem as áreas de praias e zonas inundáveis (Rossetti *et al.*, 1989). O clima é classificado como Aw, de Köppen, de reduzida amplitude térmica, com índice pluviométrico anual de cerca de 2.100 mm, distribuídos de maneira desigual ao longo do ano,

no qual cerca de 90% dessa pluviosidade se dá nos seis primeiros meses do ano. Desta forma, constitui excedente balanço hídrico entre fevereiro e junho e deficiência hídrica de 523 mm, entre agosto e dezembro (Martorano *et al.*, 1993).

O sítio Jabuti está situado na “Reserva Extrativista Marinha Caeté–Taperuçu”-RESEX, localidade conhecida como salinas dos Roques ou Rochas. A paisagem desta região é constituída por campos salinos, mangues e áreas de floresta situadas nas ilhas de terra firme. A vegetação é constituída principalmente de gramíneas e espécies florestais em diferentes estágios de sucessão, que recobrem terrenos de terras firmes e várzeas, sendo a vegetação do sítio composta de florestas (secundárias) contíguas de mangue onde verifica uma grande intensidade de palmeiras, principalmente das espécies inajá (*Maximiliano regia*) e babaçu (*Orbygnia oleifera*). A floresta primitiva, ainda remanescente em pequenos tratos isolados, corresponde ao tipo geral das Florestas Tropicais Úmidas, subtipo Floresta Densa, já sendo catalogadas *Myrtaceae*, *Arecaceae*, *Sapindaceae*, *Lecythidaceae*, *Arecaceae*, *Burseraceae*, *Ericaceae* e *Cecropiaceae*. Esta vegetação está associada a ocorrências de solos com atributos específicos aos encontrados nas regiões litorâneas, de áreas de banhados e confinantes com os mangues, sendo caracterizado nos locais de descrição dos perfis de solo surgência de água em subsuperfície são solos de mal a muito mal drenados, com forte gleização e seqüência de horizontes A – Cg. O solo nas áreas de entorno apresenta características intrínsecas de horizonte A moderado e fraco, pouco espesso e muito arenoso (Piccinin, 2009).

O acesso ao sítio se dá pela estrada PA - 458 (Bragança-Ajuruteua). Na altura do Km 20 uma trilha, no campo, dá acesso a ruínas de uma antiga fazenda. A partir deste ponto o acesso é realizado através de caminhada de cerca de 4 km pelos campos salinos e bordas dos mangues até chegar a maior ilha de terra firme próximo às margens de um braço do rio Caeté (Figura 2). Já nesta ilha, foi aberta uma trilha pelos professores e pesquisadores Dra. Moira Menezes e Dr. Ulf Mehlig da UFPA - campus de Bragança, que coordenam projetos de pesquisas botânicas e zoológicas na área da RESEX por onde se caminha até a localidade conhecida como Jabuti, por catadores de caranguejo, motivo pelo qual o sítio foi assim denominado. A localização do sítio foi registrada com GPS coordenadas UTM 22M 0550771 / 9358220 - margem de erro 4m, utilizando-se como referência o *Datum* South America'69 (Ou 0°55'39,4” sul; 46°40' 19,6” oeste). O sítio foi registrado no IPHAN através da ficha de

Cadastro Nacional de Sítios Arqueológicos (CNSA-PA - SA – 75-Número de catálogo: 2802) (Silveira, 2008).



Figura 2: Localização do sítio Jabuti. Modificado de Google Earth.

Segundo Silveira & Oliveira (2010) o Jabuti trata-se de um sítio tipo habitação (sítios tipo habitação são áreas que foram ocupadas por maior período), onde foi registrada presença de diversas manchas de terra preta arqueológica (TPA) com profundidade variando de 60 cm a mais de 1m indicando, a princípio, remanejamento de áreas de habitação (cabanas) ou re-ocupação de uma área em períodos distintos. Foi registrada também grande quantidade de material cerâmico distribuído ao longo da superfície e em profundidade. As características destes materiais remetem a Tradição arqueológica Mina descrita por Simões (1981) encontrada nos sambaquis da região Amazônica. Porém, sítio Jabuti trata-se de um sítio cerâmico com TPA, provavelmente relacionado a grupos horticultores. Observa-se ainda que certos vestígios, algumas vezes, ocorrem concentrados em partes específicas do assentamento indicando prováveis áreas de atividades.

O resultado de uma datação por C14 (carvão) indica que o sítio Jabuti foi ocupado pelo menos a 2900 BP (cal BC 1106, 1104, 1050). O carvão datado foi coletado a 70 cm de profundidade correspondente ao período inicial da ocupação (Silveira, 2008).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. AMOSTRAGEM

As atividades de campo realizadas de 9 a 11 de junho de 2008 foram desenvolvidas por pesquisadores do Museu Emilio Goeldi (Dra. Dirce Clara Kern e Dra. Maura Imazio da Silveira), pesquisadores da Universidade Federal do Pará- Campus Bragança (Dra. Moirah Paula Machado de Menezes, e Dr. Ulf Mehlig), juntamente com o Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa orientador do presente trabalho no âmbito dos projetos PIATAM- MAR-ARQUEOLOGIA e AGTEPA. A licença para pesquisa foi concedida pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN) às coordenadoras de arqueologia do Projeto PIATAM-MAR-ARQUEOLOGIA, Dra. Maura Imazio da Silveira e Dra. Denise Phall Schaan.

Verificou-se a extensão do sítio e da profundidade da TPA através de duas áreas onde já existiam 2 perfis abertos. Selecionou-se uma área de 100m x 100m, partindo-se do perfil 1, onde as picadas foram abertas com espaçamento regular de 20m. Fora da área do sítio abriu-se um terceiro perfil (3), para servir de referência para as análises de solo (Figura 3).

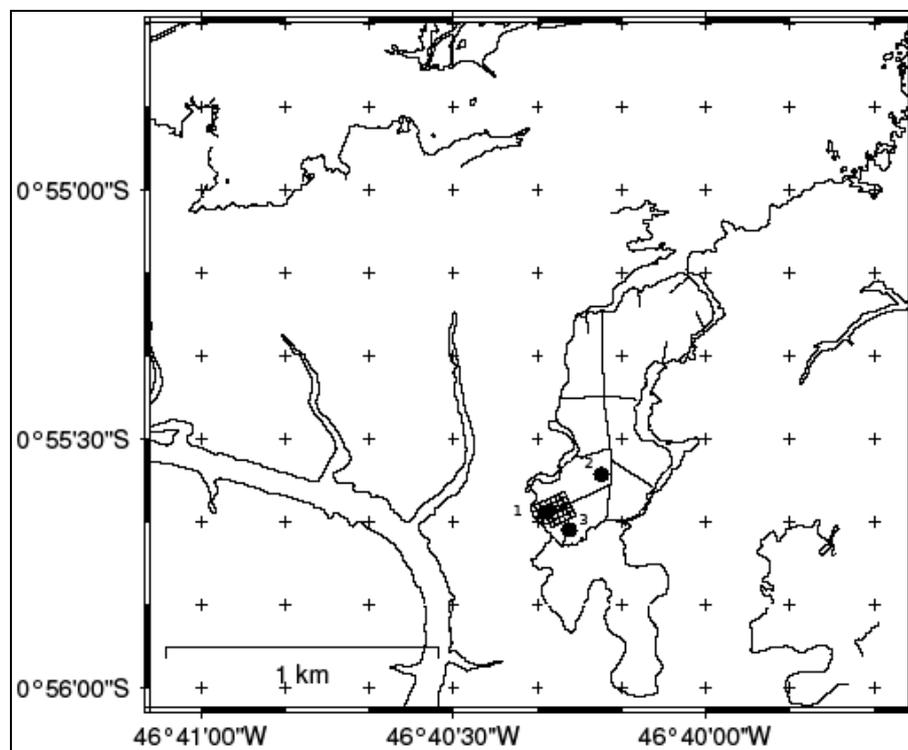


Figura 3: Desenho esquemático da amostragem realizada no sítio Jabuti, Bragança-PA (Silveira, 2008).

As amostras, objetos de estudo do presente trabalho, são provenientes do Perfil 1 onde a camada de TPA é de 90 cm. Neste perfil além de fragmentos cerâmicos foram encontrados alguns vestígios líticos lascados, corantes, poucos ossos e apenas 1 fragmento de concha queimada. Por tratar-se de fragmentos muito pequenos e pouco espessos foram agrupados em conjuntos segundo a profundidade de coleta. As amostras foram coletadas ao longo do perfil de solo segundo o descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Relação das amostras de fragmentos cerâmicos investigados e sua relação com a profundidade no perfil de solo TPA.

| <b>Perfil 1</b>     |   |
|---------------------|---|
| <b>Profundidade</b> | <b>Código atribuído ao conjunto de fragmentos</b> |
| 0-10 cm             | JAB 1   |
| 10-30 cm            | JAB 2   |
| 30-50 cm            | JAB 3   |
| 50-70 cm            | JAB 4   |
| 70-90 cm            | JAB 5   |
| 90-110 cm           | JAB 6   |
| 110-130 cm          | JAB 7   |
| 130-150 cm          | JAB 8   |
| 150-170 cm          | JAB 9   |

## **3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA**

### **3.2.1. Preparo das Amostras**

As amostras após coletadas foram submetidas a secagem em ambiente de sala de trabalho refrigerada (25°C e umidade relativa do ar inferior ao ambiente). O material de entorno (solo circundante) foi removido cuidadosamente por meio de higienização a seco com auxílio de espátula e pinceis. Uma vez removida a umidade e o material de entorno, os fragmentos foram encaminhados a caracterização e posteriormente aos experimentos de sorção de Ca e P (Figura 4). Para todos os procedimentos que requereram pulverização, esta foi realizada em gral de ágata manualmente, exceto para a análise dos parâmetros de fertilidade no qual foi realizada com auxílio de braço mecânico devido a necessidade de maior quantidade de material pulverizado.

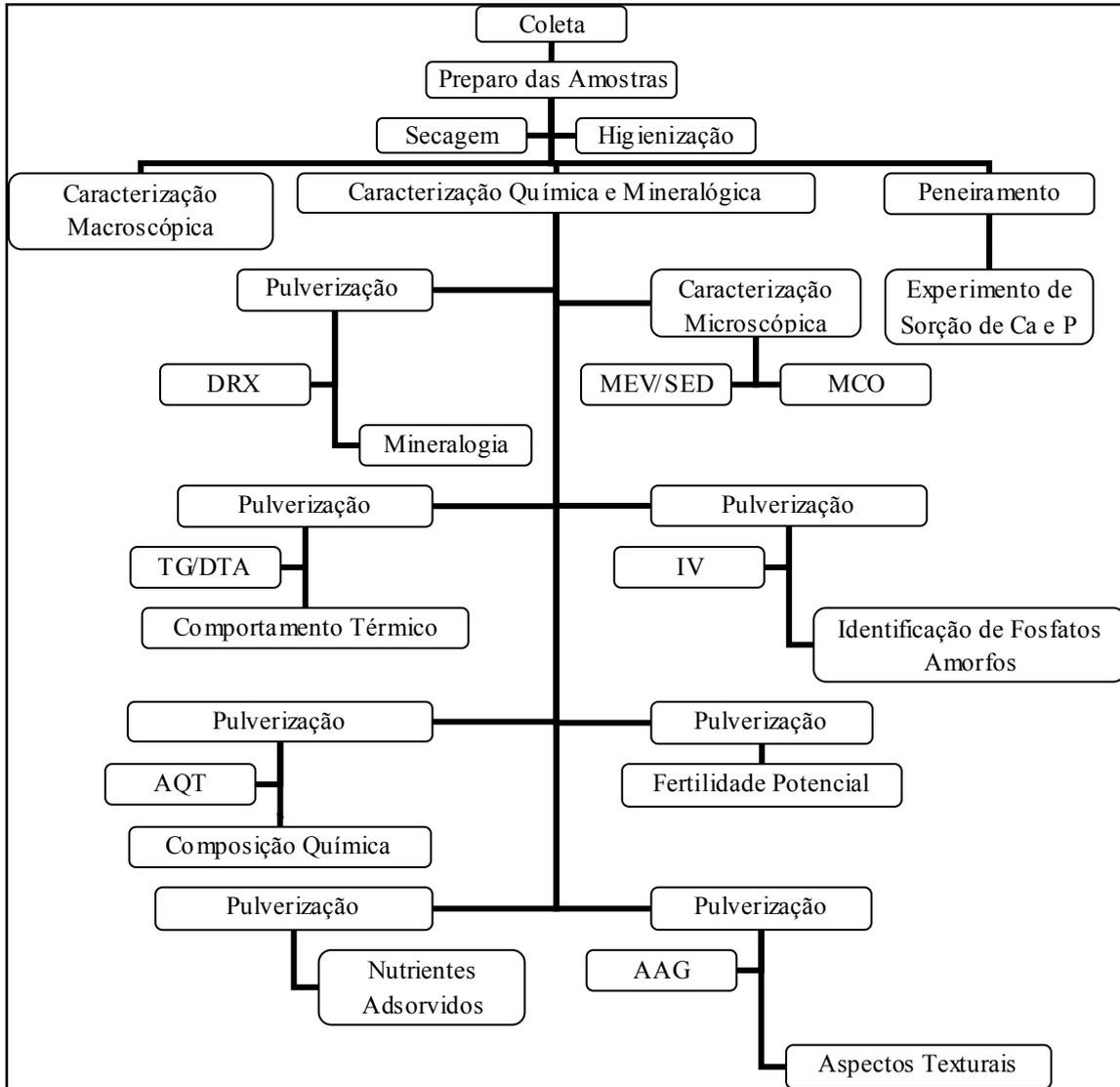


Figura 4: Fluxograma de atividades desempenhadas.

### 3.2.2. Descrição Macroscópica

As amostras foram descritas com auxílio de lupa binocular ZEISS- Stemi 2000-C e fotografadas com câmera Canon PowerShot G6 acoplada a lupa. Foram enfatizados fatores como coloração e aspecto da pasta, tamanho do fragmento e identificação dos temperos adicionados a pasta durante o processo de fabricação. Estes procedimentos foram realizados na Sala de Microscopia- Laboratório de Gemologia do Instituto de Geociências- UFPA.

### 3.2.3. Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações mineralógicas dos fragmentos cerâmicos foram efetuadas aplicando-se difração de raios x segundo o método do pó, no qual as amostras foram previamente pulverizadas e compactadas em porta-amostra. Utilizou-se difratômetro XPERT

PRO MPD equipado com goniômetro PW 3040/60 (theta-theta) PANalitical, ânodo de cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54060$ ), filtro  $\text{K}\beta$ , gerador de tensão com 40 kV e gerador de corrente com 30mA. O intervalo de varredura foi de  $5^\circ$  a  $75^\circ$ , em função de aparecerem, nesse intervalo, os principais picos de caracterização de fases minerais. As análises foram realizadas com passo de 0,0170 ( $2\theta$ ) e tempo de passo de 10,3377 s. Utilizou fenda divergente fixa de 0,2393 mm.

As composições mineralógicas foram obtidas a partir das interpretações dos difratogramas, utilizando-se o software XPERT HIGHSCORE, e também o programa PCPDFWIN, que consiste em um banco de dados organizado em fichas que apresentam picos dos minerais e algumas outras características básicas, com base no ICDD - *International Center for Diffraction Data*.

Estas análises foram realizadas no laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências- UFPA.

#### **3.2.4. Microscopia Óptica (MCO)**

Foram preparadas e descritas três laminas delgadas. As lâminas delgadas foram preparadas com auxílio de serratriz manual Hillquist e placa aquecedora Fanem modelo 186. Foi empregado resina Haraldite da série 750 e endurecedor da série HY951. O desbaste do material foi realizado em politriz com carburunco da série 300, 600 e 1000.

A identificação das fases mineralógicas, com base em suas propriedades ópticas, foram realizada com auxílio de microscópio Zeiss Axiolab 450910 e lentes de aumento de 10, 20, 50 e 100 vezes no Laboratório de Geologia Sediamentar do Instituto de Geociências na Universidade Federal do Pará.

#### **3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os fragmentos cerâmicos foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema de espectrometria de energia dispersiva de raios- x acoplado (SED) o que permitiu a análises químicas pontuais semiquantitativas do material. As imagens foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 1450VP utilizando-se voltagem de 17.5 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu Paraense Emílio Goeldi. As micro-análises semiquantitativas foram realizadas através de detector de SED Gresham, equipado com janela de Be e analisador multicanal Q500, acoplado ao MEV, utilizando software IXRF. As amostras foram previamente metalizadas com Au.

### **3.2.6. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)**

As amostras foram submetidas à espectroscopia de absorção de infra vermelho na qual preparou-se inicialmente uma pastilha prensada utilizando-se 0,0015g de amostra pulverizada e 0,2 g de brometo de potássio (KBr), substrato. A mistura foi homogeneizada e levada a uma prensa sob pressão de 1,8 Kbar, obtendo-se assim uma pastilha que em seguida foi analisada.

O equipamento utilizado para estas análises foi espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1760 X FT-IR, acoplado a um microcomputador, com registros da faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com medições a cada  $4\text{cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos foram tratados com auxílio do software MS-Windows do mesmo fabricante e, as identificações das ligações registradas nos espectros foram avaliadas por meio de comparação com dados da literatura. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

### **3.2.7. Análises Termogravimétricas (TG) e Termodiferencial (DTA)**

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (DTA) foram realizadas submetendo-se 0,020 g de amostra (previamente pulverizada) a temperatura de 1100°C com taxa de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Foi empregado o termoanalisador PL Thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, Stanton Redcroft Ltd, equipado com programador de temperatura e microbalança eletrônica permite a realização simultânea de ATG e DTA.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

### **3.2.8. Análise Química Total (AQT)**

As amostras foram submetidas à análise química total (elementos maiores, menores e traços) através de espectrofotometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry-ICP-MS) e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy-ICP-OES) no laboratório comercial AcmeLabs segundo o grupo de análise 4A&4B do referido laboratório. Foi empregado ICP-MS Perkin Elmer Elan 9000 e ICP-OES Varian.

A abertura das amostras foi realizada por meio de fusão do material previamente pulverizado empregando-se como agente fundente o tetraborato de lítio (Anachemia Science) e, posterior diluição em ácido nítrico (Merck).

Foram avaliados ainda, perda ao fogo (P.F) por meio de análise gravimétrica, na qual se avaliou a diferença de massa após a calcinação a 1000 °C. A Tabela 3 apresenta os parâmetros químicos analisados conforme o descrito acima e seus respectivos limites de detecção.

Tabela 3: Parâmetros químicos determinados e seus respectivos limites de detecção.

| Parâmetros químicos determinados |                                | Limite de detecção     | Parâmetros químicos determinados |    | Limite de detecção     | Parâmetros químicos determinados |    | Limite de detecção      |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|----|------------------------|----------------------------------|----|-------------------------|
| 1                                | SiO <sub>2</sub>               | 0,01 %                 | 21                               | Cs | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 41                               | Y  | 0,1mg.L <sup>-1</sup>   |
| 2                                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01 %                 | 22                               | Cu | 0,1 mg.L <sup>-1</sup> | 42                               | Zn | 1mg.L <sup>-1</sup>     |
| 3                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04 %                 | 23                               | Ga | 0,5mg.L <sup>-1</sup>  | 43                               | Zr | 0,1mg.L <sup>-1</sup>   |
| 4                                | CaO                            | 0,01 %                 | 24                               | Hf | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 44                               | La | 0,1mg.L <sup>-1</sup>   |
| 5                                | MgO                            | 0,01 %                 | 25                               | Hg | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 45                               | Ce | 0,1mg.L <sup>-1</sup>   |
| 6                                | Na <sub>2</sub> O              | 0,01 %                 | 26                               | Mo | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 46                               | Pr | 0,02 mg.L <sup>-1</sup> |
| 7                                | K <sub>2</sub> O               | 0,01 %                 | 27                               | Nb | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 47                               | Nd | 0,3 mg.L <sup>-1</sup>  |
| 8                                | MnO                            | 0,01%                  | 28                               | Ni | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 48                               | Sm | 0,05 mg.L <sup>-1</sup> |
| 9                                | TiO <sub>2</sub>               | 0,01%                  | 29                               | Pb | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 49                               | Eu | 0,02 mg.L <sup>-1</sup> |
| 10                               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,01%                  | 30                               | Rb | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 50                               | Gd | 0,05 mg.L <sup>-1</sup> |
| 11                               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,002%                 | 31                               | Sb | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 51                               | Tb | 0,01 mg.L <sup>-1</sup> |
| 12                               | P.F.                           | 0,1%                   | 32                               | Se | 0,5mg.L <sup>-1</sup>  | 52                               | Dy | 0,05 mg.L <sup>-1</sup> |
| 13                               | Au                             | 0,5 µg.L <sup>-1</sup> | 33                               | Sn | 1mg.L <sup>-1</sup>    | 53                               | Ho | 0,02 mg.L <sup>-1</sup> |
| 14                               | Ag                             | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 34                               | Sr | 0,5mg.L <sup>-1</sup>  | 54                               | Er | 0,03 mg.L <sup>-1</sup> |
| 15                               | As                             | 1mg.L <sup>-1</sup>    | 35                               | Ta | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 55                               | Tm | 0,01 mg.L <sup>-1</sup> |
| 16                               | Ba                             | 1mg.L <sup>-1</sup>    | 36                               | Th | 0,2mg.L <sup>-1</sup>  | 56                               | Yb | 0,05 mg.L <sup>-1</sup> |
| 17                               | Be                             | 1mg.L <sup>-1</sup>    | 37                               | Tl | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 57                               | Lu | 0,01mg.L <sup>-1</sup>  |
| 18                               | Bi                             | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 38                               | U  | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  |                                  |    |                         |
| 19                               | Cd                             | 0,1mg.L <sup>-1</sup>  | 39                               | V  | 8 mg.L <sup>-1</sup>   |                                  |    |                         |
| 20                               | Co                             | 0,2 mg.L <sup>-1</sup> | 40                               | W  | 0,5mg.L <sup>-1</sup>  |                                  |    |                         |

### 3.2.9. Análises de Fertilidade

As amostras foram avaliadas quanto aos parâmetros de fertilidade no Laboratório de Análises de Solos da Universidade Federal de Viçosa segundo os procedimentos recomendados pela EMBRAPA (1997) (Tabela 4). Foram analisadas duas amostras: uma relativa a fragmentos provenientes do Horizonte A (camada com TPA); e outra relativa a fragmentos coletados no Horizonte AB, BA e B (Horizontes sem TPA). Os fragmentos foram agrupados em apenas duas amostras uma vez que não havia fragmentos suficientes para realização dos ensaios em todos os níveis de coleta.

Tabela 4: Parâmetros analisados para avaliação de fertilidade dos fragmentos cerâmicos.

| Parâmetro determinados |   |
|------------------------|---|
| pH em H <sub>2</sub> O | Relação amostra/água: 1:2,5                             |
| P                      | Extrator Mehlich I                                      |
| K                      |   |
| Na                     |   |
| Ca <sup>2+</sup>       | Extrator KCl 1 molL <sup>-1</sup>                       |
| Mg <sup>2+</sup>       |   |
| Al <sup>3+</sup>       |   |
| H+Al                   | Extrator Acetato de cálcio 0,5 molL <sup>-1</sup> ; pH7 |
| Matéria Orgânica       | Método Walkley-Black.                                   |
| P remanescente         | EMBRAPA (1997)  |

A partir dos parâmetros descritos acima foram calculados a soma de base trocáveis (SB), capacidade de troca catiônica (t); capacidade de troca catiônica a pH 7 (T), índice de saturação de bases (V), índice de saturação de alumínio (m) e índice de saturação de sódio (ISNa). Todos os valores obtidos foram comparados com as classes de interpretação para os resultados de análises químicas de solos. Foram admitidas as classes gerais de avaliação de fertilidade de solos, ou seja, não foi considerado nenhum cultivo em específico.

### 3.2.10. Determinação de Nutrientes Adsorvidos

As amostras submetidas ao experimento de sorção de Ca e P foram também avaliados segundo o método de Hall *et al.* (1998) para a determinação da fração adsorvida total destes elementos. Foi empregada uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético (pH 5) na

qual as amostras foram deixadas sob agitação por 6 horas. Após este período foram determinadas as concentrações de Ca e P na solução conforme a mesma metodologia aplicada no experimento de sorção.

### **3.2.11. Análise de Adsorção Gasosa (AAG)**

A área superficial específica (ASE), diâmetro ( $D_p$ ) e volume total de poros ( $V_p$ ), neste trabalho, foram determinados a partir da adsorção de  $N_2$  a 77 K, utilizado analisador de adsorção gasosa QUATACHROME modelo NOVA 1200. Foram obtidas as isotermas de adsorção – dessorção, a partir das quais foram calculados os valores de ASE empregando-se a metodologia proposta por Brunauer-Emmett-Teller (BET);  $D_p$  e  $V_p$  através do método BJH (Barrett – Joyner – Halenda). E, adicionalmente foram calculadas a área microporosa ( $A_m$ ) e área superficial externa ( $A_{ext}$ ) através do método de De Boer.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica do Instituto de Ciências Exatas e Naturais- UFPA.

## **3.3. EXPERIMENTO DE SORÇÃO DE CÁLCIO E FÓSFORO**

Três amostras de fragmentos cerâmicos foram submetidas a um experimento em laboratório para avaliar sua capacidade em liberar Ca e P para o meio onde foram descartados. O experimento consistiu em gotear lentamente 150 mL de solução com concentrações distintas de Ca e P sob os fragmentos durante 24 h. Após o tempo de contato foram determinadas novamente as concentrações Ca e P para avaliar a adsorção ou dessorção destes elementos.

No experimento foram avaliados a influencia do tamanho dos fragmentos e a concentração inicial da solução, a um pH constante igual a  $4,5 \pm 0,1$ . Ambos os fatores foram avaliados em dois níveis (Tabela 5). Os diagramas de Pareto foram construídos com auxilio do software Statistica for Windows 6.0.

Tabela 5: Descrição das variáveis de entrada no experimento de sorção de Ca e P.

| Variáveis de Entrada (Fatores) |     |                             |                                    |     |         |
|--------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------------------|-----|---------|
|                                |     | Tamanho dos Fragmentos (mm) | Concentração (mg.L <sup>-1</sup> ) |     |         |
|                                |     |                             | Ca                                 | P   | Solução |
| Nível                          | (-) | <4                          | 1,5                                | 1,0 | Sol.1   |
|                                | (+) | 4-6                         | 3,0                                | 2,0 | Sol. 2  |

A concentração de P após contato com os fragmentos foi determinada por meio de espectrofotometria na região do visível, método colorimétrico. Empregou-se a metodologia Hach 8048 e espectrofotômetro Hach DR 5000. As determinações foram realizadas no Laboratório do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada no Museu de Geociências da Universidade Federal do Pará. A concentração de Ca foi determinada por espectroscopia de absorção atômica utilizando-se espectrômetro Perkin Elmer 3300 e gás acetileno. A leitura foi realizada no comprimento de onda 422,7 nm. Esta determinação foi realizada no Laboratório de Absorção Atômica do Instituto de Geociências na Universidade Federal do Pará.

A quantidade de íons adsorvidos por grama de cerâmica ( $q_e$ ) foi calculada através da Equação (1):

$$q_e = [(C_e - C_i)V] / (M_c \cdot 1000) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

$q_e$ : quantidade do íon total desorvida no equilíbrio por grama de cerâmica (mg.g<sup>-1</sup>);

$C_i$ : concentração inicial da solução (mg.L<sup>-1</sup>);

$C_e$ : concentração da solução no equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>);

$V$ : volume da solução usada no experimento de adsorção (mL);

$M_c$ : massa de cerâmica utilizada (mg).

Para o estudo do equilíbrio de adsorção os valores obtidos experimentalmente foram aplicados aos modelos matemáticos de Langmuir (1918) (Eq.2) e Freundlich (1906) (Eq.3) os mais utilizados para descrever sistema sólido-líquido. Foram calculados os valores das respectivas constantes e dos coeficientes de correlação. Os dados foram ajustados por regressão não linear com auxílio o software Oringin 7.

$$q_e = (Q_{\max} \cdot C_e) / (K_L + C_e) \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

$q_e$ : quantidade do íon desorvida, no equilíbrio, por grama do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do íon remanescente na solução, no equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

$Q_{\text{max}}$ : máxima capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de equilíbrio da adsorção (adimensional).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

$q_e$ : quantidade do íon desorvida, no equilíbrio, por grama do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : Concentração do íon remanescente na solução, no equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

As constantes  $K_F$  e  $n$  são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente.

A partir dos valores calculados de  $Q_{\text{max}}$  e  $K_L$  foi calculado o parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (Eq.4), que indica se a desorção é favorável ou desfavorável.

$$R_L = [1/(1+K_L \cdot Q_{\text{max}})] \quad (\text{Eq.4})$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DAS AMOSTRAS DE FRAGMENTOS DE CERÂMICA

#### 4.1.1. Amostra JAB1

A amostra JAB1 é um conjunto constituído por 5 fragmentos cerâmicos coletados no nível mais superficial do perfil de solo (0 a 10 cm de profundidade). Estes fragmentos exibem superfície externa com muitos poros ou mesmo canais, coloração marrom acinzentado em uma das superfícies (Figuras 5a e Figura 5b) e na outra coloração marrom avermelhada (Figura 5c).

Em uma visão lateral é possível distinguir duas zonas: uma mais acinzentada (núcleo do fragmento) e uma porção mais avermelhada relacionada à zona de maior contato com chama (Figura 5d). Como esta zona corresponde apenas uma pequena porção quando

considerada espessura do fragmento é possível inferir que este fragmento pertencia a uma peça que teve pouco contato com a chama. Normalmente, o núcleo escurecido (oxidação incompleta) é associado à queima (processo de confecção) em atmosferas redutoras e consequentemente a baixas temperaturas ou mesmo a períodos curtos de queima. Na matriz argilosa foram adicionados grãos de quartzo, fragmentos de cariapé, em tamanhos que permitiram fotografar em detalhes, muito frequentes nestes fragmentos (Figura 5c), e conchas (Figura 5d).

Os fragmentos deste conjunto, quando comparados aos demais conjuntos, são os menores e apresentam as menores linhas de queima, maior adição de cariapé e menor frequência de conchas, estão mais fortemente intemperizados e consequentemente são facilmente pulverizáveis.



Figura 5: Fragmento representativo do conjunto JAB1. (a) Superfície interna do fragmento. (b) Superfície externa do fragmento, exibindo coloração mais avermelhada relacionada a exposição a chama parcialmente coberta por solo melhor observada em c.(c) Detalhe da superfície externa exibindo fragmentos de cariapé obtido com auxílio de lupa binocular.(d) Detalhe transversal exibindo fragmentos de cariapé e menos frequentemente de conchas, e ainda a distinção de uma zona pouco espessa relacionada ao contato com chama, obtido com auxílio de lupa binocular.

#### 4.1.2. Amostra JAB2

A amostra JAB2 é constituída por 4 fragmentos coletados na camada de 10 a 30cm de profundidade. Estes fragmentos exibem superfície externa marrom amarelada (Figura 6a) e superfície interna marrom acinzentada (oxidação incompleta), próximo ao negro (Figura 6b). Em ambas há presença de muitos poros. Em uma visão lateral, a pasta apresenta-se fortemente acinzentada ao longo de praticamente toda espessura do fragmento, apresentando uma fina camada marrom avermelhada como o observado no conjunto anterior. Na matriz cerâmica

foram adicionados grãos de quartzo, conchas e menos frequentemente cariapé (Figura 6c). Os fragmentos estão fortemente intemperizados e são facilmente pulverizáveis.

Quando comparados aos demais conjuntos se assemelham ao conjunto JAB1, porém apresentam canais bem arredondados na superfície, maior frequência de conchas, e a zona de maior contato com a chama é mais espessa indicando contato com a mesma por períodos maiores.

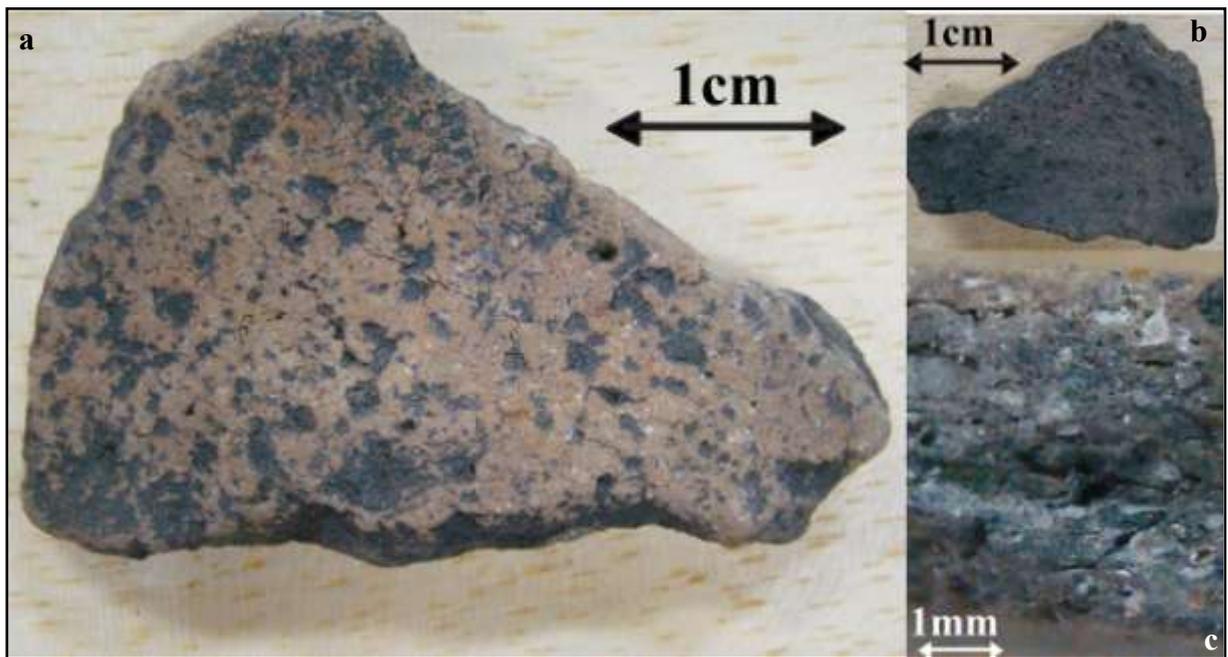


Figura 6: Fragmento representativo do conjunto JAB2. (a) Superfície externa do fragmento exibindo poros e fraturas. (b) Superfície interna do fragmento exibindo muitos poros. (c) Detalhe transversal exibindo a distinção da zona de maior contato com a chama e a maior frequência de conchas (pontos brancos), obtido com lupa binocular.

#### 4.1.3. Amostra JAB3

A amostra JAB3 é constituída por 4 fragmentos coletados na camada de 30 a 50cm de profundidade. Estes fragmentos apresentam superfícies com poros e cor marrom amarelada (Figura 7a e 7b). Em uma visão lateral a pasta apresenta-se fortemente acinzentada ao longo da espessura do fragmento apresentando uma fina camada marrom amarelada (Figura 7c). Na matriz cerâmica foi observado a adição de grãos de quartzo, conchas, muito frequentemente e cariapé (Figura 7d), e pequenas lamelas que exibem brilho semelhante à mica.

Quando comparados aos demais conjuntos, exibem grau de conservação semelhante aos fragmentos do conjunto JAB2, abundância de concha e a zona relacionada ao contato com a chama mais evidente.



Figura 7: Fragmento representativo do conjunto JAB3. (a e b) Superfícies interna e externa do fragmento. (c) detalhe transversal exibindo a grande frequência de conchas adicionadas a matriz e a distinção da zona de contato com a chama. (d) Detalhe exibindo apenas o molde de uma estrutura semelhante à concha demonstrando que este material encontra-se fortemente intemperizados.

#### 4.1.4. Amostra JAB4

A amostra JAB4 é constituída por 11 fragmentos coletados na camada de 50 a 70cm de profundidade. Estes fragmentos exibem superfícies de coloração marrom amarelada com muitos poros (Figura 8a e Figura 8b) e são menores que os fragmentos que constituem as demais amostras por este motivo foi necessária a utilização de mais fragmentos para compor este conjunto.

Em uma visão lateral o núcleo da pasta apresenta-se fortemente acinzentado, porém há distinção de uma camada marrom amarelada relacionada ao contato com a chama (Figura 8c). Na matriz argilosa foram adicionados grãos de quartzo, conchas e cariapé.

Há grande semelhança entre os conjuntos JAB2, JAB3 e JAB4 quanto ao grau de conservação o que está relacionado com o ambiente de descarte uma vez que foram coletados no mesmo horizonte do solo e conseqüentemente estavam expostos as mesmas condições. Aparentemente as condições de queima foram muito semelhantes, pois apresentam núcleos da mesma coloração, ou seja, oxidação incompleta. A presença de canais bem arredondados podem ser registros da ação de fauna ou mesmo de raízes, pois neste nível do solo foi evidenciada intensa atividade de fauna e a presença de muitas raízes.

Os três conjuntos, semelhantes entre si, estão mais bem conservados quando comparados ao conjunto JAB1 coletado no horizonte A1 onde a porcentagem de material em

decomposição é maior, a exposição idem, ou seja, os fragmentos que constituem o conjunto JAB1 estão expostos a condições menos amenas a conservação.

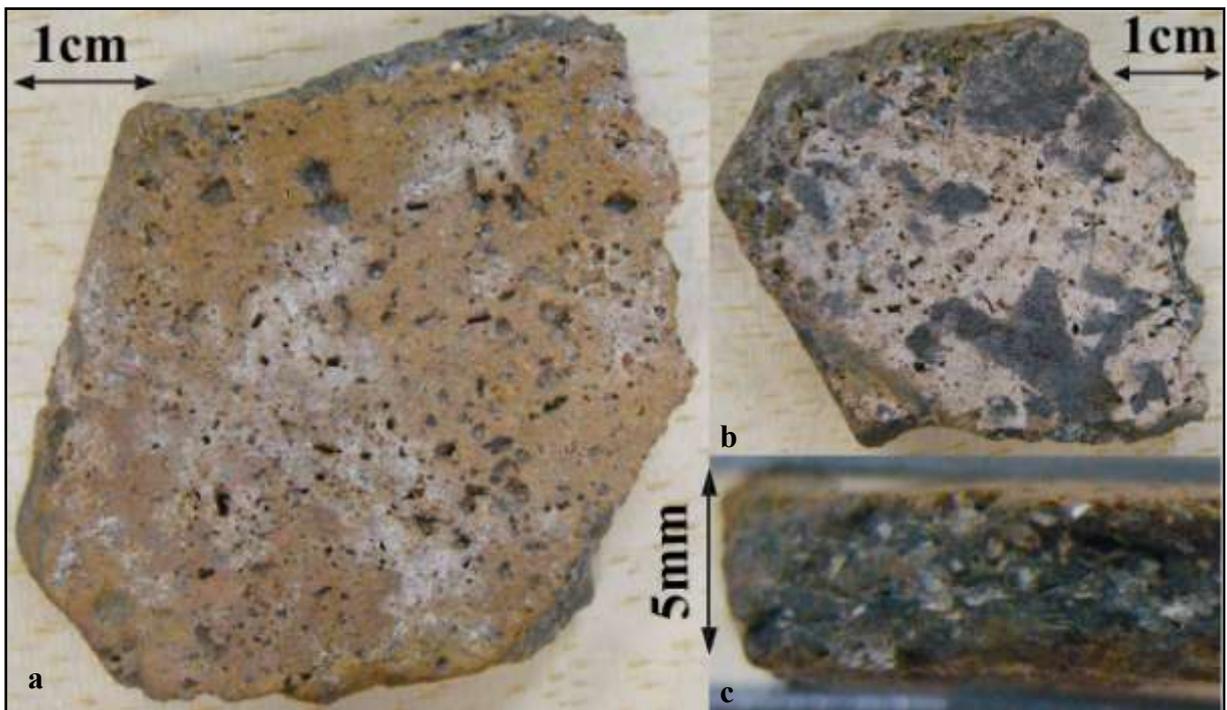


Figura 8: Fragmento representativo do conjunto JAB4. (a e b) Superfícies do fragmento exibindo canais bem delineados. (c) Detalhe transversal exibindo a presença de conchas na matriz argilosa e a distinção da zona de contato com a chama.

#### 4.1.5. Amostra JAB5

A amostra JAB5 é constituída por 4 fragmentos coletados na camada de 70 a 90cm de profundidade. Estes fragmentos exibem superfície externa com poros e coloração marrom em ambas as faces (Figura 9a e Figura 9b). Porém, em uma visão lateral há clara distinção entre o núcleo pasta que se apresenta fortemente acinzentado, e a camada marrom amarelada relacionada ao contato maior com a chama (Figura 9c) na matriz foram adicionados grãos de quartzo, cariapé e muito frequentemente a presença de concha ou produtos de substituição pseudomórfico em seus moldes. Também foi observada a presença de pequenas lamelas com brilho semelhantes ao das micas dispersas na matriz aparentemente sem qualquer orientação.

Quando comparados a conjuntos anteriores a zona de contato com a chama é bem mais espessa indicando maior contato com a mesma. A pasta se apresenta mais coesa quando comparadas com a pasta dos fragmentos anteriormente descritos o que indica mudança nas condições de queima seja através do aumento do período de exposição à chama, ou mesmo na temperatura de queima o que é menos provável.

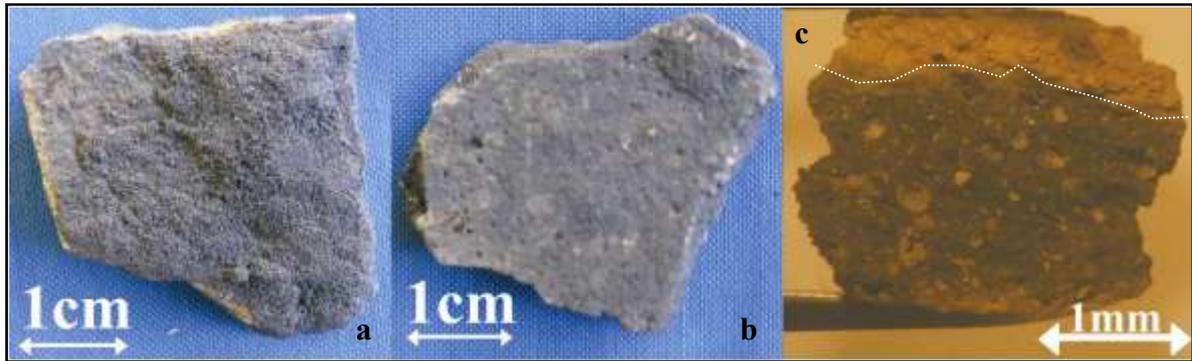


Figura 9: Fragmento representativo do conjunto JAB5. (a e b) Superfícies externa e interna dos fragmentos. (c) Detalhe transversal a exibindo pequenos fragmentos de conchas e clara distinção da camada relacionada a exposição a chama, obtido com auxílio de lupa binocular.

#### 4.1.6. Amostra JAB6

A amostra JAB6 é constituída por 5 fragmentos coletados na camada de 90 a 110cm de profundidade. Os fragmentos exibem superfície pouco irregular, com poucos poros e canais, coloração marrom avermelhada em uma face e mais escurecida na outra (Figura 10a e Figura 10b). Em uma visão lateral o núcleo apresenta-se marrom indicando queima foi mais eficiente durante a confecção da peça assim como no conjunto JAB5 e a clara distinção entre a zona de queima, agora mais espessa (Figura 10c). Foi possível identificar quartzo, cariapé e mais frequentemente conchas. Fragmentos estão intemperizados, porém a pasta é mais coesa quando comparado aos conjuntos anteriores o que deve ter favorecido a conservação do fragmento.

A zona de queima apresenta-se bem mais espessa que a dos conjuntos JAB1, JAB2, JAB3 JAB4 o que indica maior tempo de exposição à chama permitindo condução do calor por uma camada mais espessa como no conjunto JAB5. Porém, a camada é bem mais avermelhada do que a do conjunto JAB5 indicando que este fragmento foi exposto a período muito maior de contato direto com chama. Esta hipótese é reforçada pela presença de uma faixa de transição de coloração semelhante a da zona de queima do fragmento JAB5 antes do núcleo. A submissão a uma temperatura de queima superior poderia gerar o mesmo efeito. A presença de conchas é muito mais abundante que em todos os outros fragmentos anteriormente descritos.



Figura 10: Fragmento representativo do conjunto JAB6. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular.

#### 4.1.7. Amostra JAB7

A amostra JAB7 é constituída por 5 fragmentos coletados na camada de 110 a 130cm de profundidade. Os fragmentos exibem superfície irregular, com poucos poros, coloração marrom amarelada em uma face e mais escurecida na outra (Figura 11a e Figura 11b). Em uma visão lateral o núcleo apresenta-se marrom indicando queima mais eficiente durante a confecção da peça (Figura 11c). Na pasta argilosa foram adicionados conchas, grãos de quartzo e cariapé. Fragmentos estão poucos intemperizados quando comparados aos coletados nos horizontes mais superficiais.

O conjunto JAB7 é muito semelhante ao JAB5 quanto à diferenciação da zona de contato com a chama, porém a presença de cariapé é mais frequente.

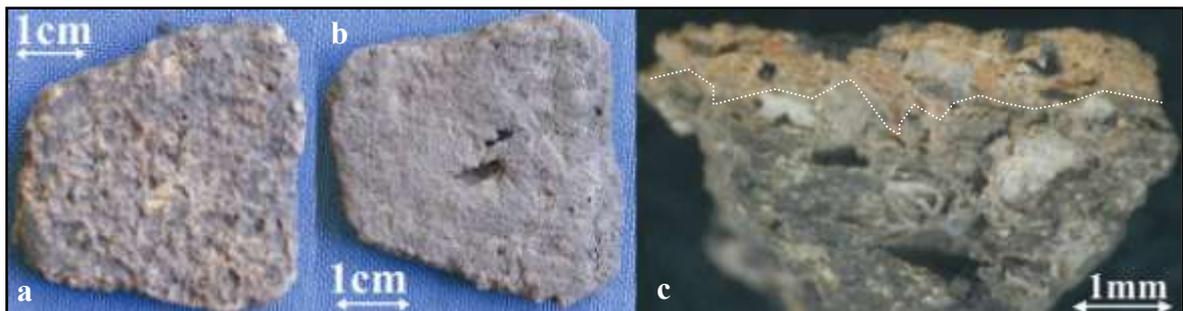


Figura 11: Fragmento representativo do conjunto JAB7. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e seus moldes (pseudomorfos) e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular.

#### 4.1.8. Amostra JAB8

A amostra JAB8 é constituída por 7 fragmentos coletados na camada de 130 a 150cm de profundidade. Os fragmentos exibem superfície regular com coloração marrom avermelhada e poucos poros e quase a inexistência de canais (Figuras 12a e Figura 12b). Em uma visão lateral o núcleo da pasta é quase inexistente correspondente a uma faixa muito

estreita mais escurecida na região central (Figura 12c). Há zona de contato de direto com chama em ambas as superfícies o que pode indicar que este fragmento pertencia a uma forma diferenciada das demais, por exemplo, uma forma mais planar já que uma forma mais alongada não permitiria o contato da chama no seu interior. Este contato deve ter ocorrido durante a queima de confecção da peça. A fase externa apresenta maior espessura e coloração mais avermelhada indicado seu maior tempo de contato com a chama. Segundo Viana (1996) formas abertas eram comumente empregadas para preparo de alimentos por permitirem a manipulação com maior êxito de produtos sólidos e líquidos.

Na pasta cerâmica foram adicionados grãos de quartzo, cariapé e grande quantidade de fragmentos de conchas em tamanhos que permitiram fotografar em detalhes (Figura 15d). Os fragmentos estão menos intemperizados e possuem pasta muito mais coesa quando comparados aos outros fragmentos.

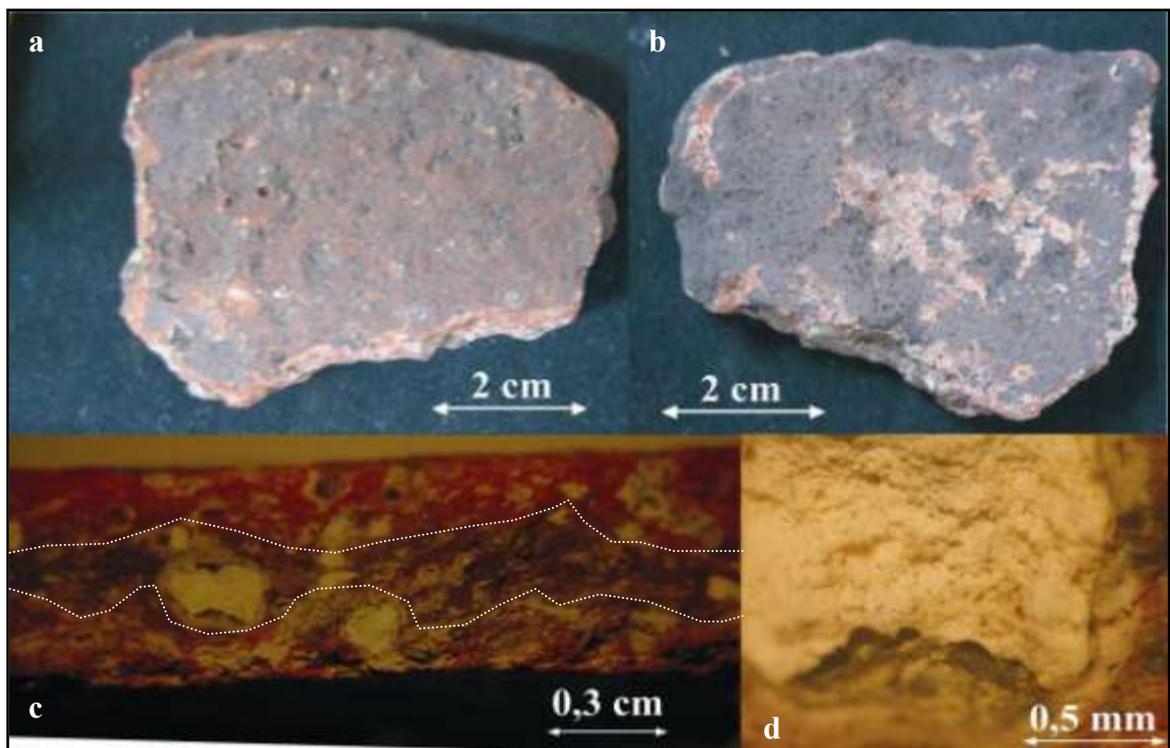


Figura 12: Fragmento representativo do conjunto JAB8. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e seus moldes e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular. (d) Detalhe do fragmento de concha adicionado a matriz demonstrando que este material está fortemente intemperizado, obtido com auxílio de lupa binocular.

#### 4.1.9. Amostra JAB9

A amostra JAB9 é constituída por 7 fragmentos coletados na camada de 150 a 170cm de profundidade. Os fragmentos exibem superfície com poucos poros, cor marrom avermelhada em uma das faces e na outra mais escurecida (Figuras 13a e Figura 13b). Em uma visão lateral o núcleo da pasta apresenta-se marrom e evidente distinção com a zona de contato com a chama e esta é mais espessa que o núcleo da pasta indicando grande período de contato não somente pela espessura, mas também pela coloração mais avermelhada (Figura 13c). Na matriz cerâmica formam adicionados grãos de quartzo, cariapé e conchas. Os fragmentos são poucos quebradiços possuem pasta muito coesa e conseqüentemente são mais resistentes do que os descritos anteriormente.

A espessura da camada de contato com a chama é mais espessa do que em todos os demais fragmentos.

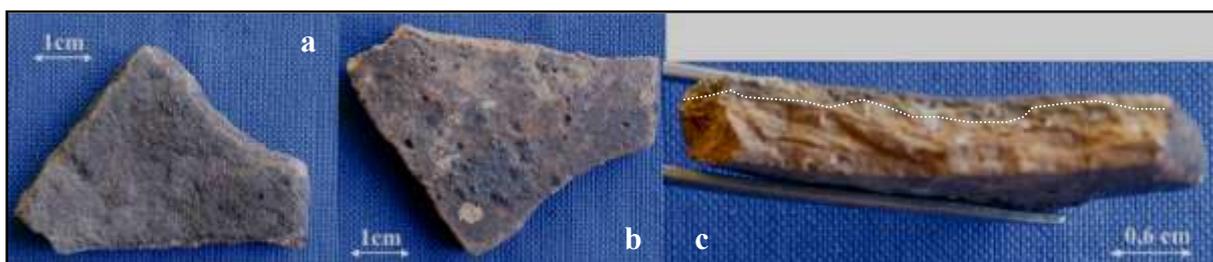


Figura 13: Fragmento representativo do conjunto JAB9. (a e b) Superfícies dos fragmentos. (c) Detalhe transversal exibindo pequenos fragmentos de conchas e clara distinção da camada relacionada ao contato com a chama, obtido com auxílio de lupa binocular.

Em suma, os fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti cedidos para realização deste estudo são pequenos fragmentos pouco espessos. O pequeno tamanho das peças não permitiu identificar a qual parte do vasilhame o fragmento pertencia (borda, base ou parede) consistindo em fragmentos não diagnósticos segundo a arqueologia, e ainda, não foram identificados elementos de decoração como pinturas ou mesmo incisões.

Os maiores fragmentos utilizados para compor as amostras tem seu comprimento maior entre 2,2 e 7 cm e suas massas variam entre 1,19 e 8,75 g. Ao contrário do tamanho, forma e massa, a espessura dos fragmentos tem pouca variação estão entre 0,4 e 0,7 cm (Tabela 6). Estas espessuras são classificadas de muito fina a fina (Alves, 1988) (Tabela 7) e segundo Schiffer *et al.* (1994), Rye (1981), Braun (1983) fragmentos com espessuras da parede mais fina eram utilizados para cozimento de alimentos uma vez que conduzem bem o calor cozinhando mais rapidamente os alimentos além de possuírem melhor resistência a choques térmicos.

Os fragmentos maiores e menos intemperizados se encontravam em profundidades superiores a 70 cm referentes aos Horizontes AB, BA (horizontes de transição entre a camada de TPA e camada estéril) e B (camada estéril) onde os conteúdos de matéria orgânica em decomposição são reduzidos, bem como a presença de raízes e ação da fauna, o que propiciou melhor conservação dos fragmentos, diferentemente dos fragmentos localizados mais próximos da superfície (Horizonte A) onde as condições são menos amenas a conservação destes materiais. Esses horizontes AB e BA estão selecionados ao início da ocupação desse sítio.

Tabela 6: Aspectos gerais dos fragmentos cerâmicos em comparação com a descrição do solo onde foi coletado.

| Perfil de solo TPA |   | Amostra | Número de Fragmentos | Aspectos gerais sobre o maior fragmento que compõe a amostra |                        |                |           |
|--------------------|---|---------|----------------------|--|------------------------|----------------|-----------|
| Horizonte          | Descrição   |         |                      | Comprimento maior (cm)                                       | Comprimento menor (cm) | Espessura (cm) | Massa (g) |
| A                  | Ligeiramente úmido com textura arenosa, 40% de material orgânico, raízes e resíduos vegetais. Não constatada atividade de fauna. Consistência solta e excelente nível de drenagem. Cor: 10YR 3/1                              | JAB1    | 5                    | 4  | 1                      | 0,5            | 3,69      |
| A1 e A2            | Umido com textura arenosa, 30 a 20 % de material orgânico, raízes e resíduos vegetais. Constatada atividade de fauna pela observação de formigas e cavidades. Consistência solta e excelente nível de drenagem. Cor: 10YR 2/1 | JAB2    | 4                    | 3  | 0,5                    | 0,6            | 3,36      |
| A1 e A2            | Umido com textura arenosa, 30 a 20 % de material orgânico, raízes e resíduos vegetais. Constatada atividade de fauna pela observação de formigas e cavidades. Consistência solta e excelente nível de drenagem. Cor: 10YR 2/1 | JAB3    | 4                    | 2,2  | 1                      | 0,4            | 5,56      |
| A1 e A2            | Umido com textura arenosa, 30 a 20 % de material orgânico, raízes e resíduos vegetais. Constatada atividade de fauna pela observação de formigas e cavidades. Consistência solta e excelente nível de drenagem. Cor: 10YR 2/1 | JAB4    | 11                   | 2,3  | 0,7                    | 0,6            | 1,19      |

Continuação

| Perfil de solo TPA |  | Amostra | Número de Fragmentos | Aspectos gerais sobre o maior fragmento que compõe a amostra |                        |                |           |
|--------------------|--|---------|----------------------|--|------------------------|----------------|-----------|
| Horizonte          | Descrição  |         |                      | Comprimento maior (cm)                                       | Comprimento menor (cm) | Espessura (cm) | Massa (g) |
| AB                 | Muito úmido com textura arenosa, 10% de raízes. Constatada atividade de fauna pela observação de formigas. Consistência solta e moderado nível de drenagem. Cor: 10YR 3/1 – 10YR 7/1 | JAB5    | 4                    | 4,5  | 1                      | 0,7            | 6,18      |
| BA                 | Muito úmido com textura arenosa, 10% de raízes. Não constatada atividade de fauna. Consistência solta e moderado nível de drenagem. Cor: 10YR 7/1 -10YR 4/1                          | JAB6    | 5                    | 5,3  | 0,6                    | 0,4            | 6,11      |
| BA                 | Muito úmido com textura arenosa, 10% de raízes. Não constatada atividade de fauna. Consistência solta e moderado nível de drenagem. Cor: 10YR 7/1 -10YR 4/1                          | JAB7    | 5                    | 4  | 2                      | 0,6            | 7,25      |
| B                  | Extremamente úmido com textura arenosa, 5% de raízes. Não constatada atividade de fauna. Consistência solta e baixo nível de drenagem. Cor: 6 / 10Y                                  | JAB8    | 7                    | 6,2  | 1                      | 0,6            | 8,48      |
| B                  | Extremamente úmido com textura arenosa, 5% de raízes. Não constatada atividade de fauna. Consistência solta e baixo nível de drenagem. Cor: 6 / 10Y                                  | JAB 9   | 7                    | 7  | 0,8                    | 0,6            | 8,75      |

Tabela 7: Classificação da espessura do fragmento cerâmico segundo Alves (1988).

| Espessura (mm) | Classificação |
|----------------|---------------|
| $\leq 6$       | Muito fina    |
| 7- 9           | Fina          |
| 10 - 14        | Média         |
| 15 - 20        | Grossa        |
| $\geq 20$      | Muito Grossa  |

A matriz cerâmica é bastante porosa e apresenta coloração variando do marrom avermelhado ao acinzentado, muito próximo ao negro. Em uma visão lateral, alguns fragmentos apresentam-se, coloração marrom acinzentado, próximo ao negro ao longo de praticamente toda sua espessura, porém com uma camada avermelhada ou amarelada de diferentes espessuras indicando a face que tinha contato com a chama.

O núcleo acinzentado (parte mais interior da pasta) permite inferir que estes fragmentos pertenciam a peças que foram queimadas (durante a confecção) em atmosferas com oxigênio reduzido, ou seja, submetida a mais baixa temperatura (Meggers e Evans, 1970; Shepard, 1985). Por outro lado, a maior espessura das zonas de maior contato com a chama indica tempo de contato por longos períodos, ou seja, o tempo de contato entre as paredes e a chama era o suficientemente grande para que o calor fosse conduzido ao longo espessura do vasilhame. As amostras que apresentam maior zona de queima estão menos intemperizadas e são menos facilmente pulverizáveis reflexo da maior coesão da matriz argilosa. Em alguns fragmentos onde há regiões com superfícies mais regulares foi possível observar lamelas com brilho semelhante ao das micas.

Na matriz argilosa é possível identificar grãos de quartzo muito frequentemente, e fragmentos milimétricos de cariapé, uma casca de árvore (*Bignoniacea, Moquilea, Licania utilis e Turiuva*) (Hilbert, 1955) constituída predominantemente por SiO<sub>2</sub> (amorfo) após a queima, ambos antiplásticos comumente empregados em cerâmicas da região amazônica. Combinada a estes dois antiplásticos estão presentes, em grande quantidade, fragmentos de conchas calcinadas. Com auxílio da lupa verificou-se que as conchas apresentavam uma textura semelhante a uma massa argilosa facilmente retirada da matriz cerâmica e em muitos casos a matriz apresenta apenas moldes destas estruturas. A diferenciação na textura das

conchas é reflexo do intemperismo sofrido por estas estruturas, no qual os fragmentos observados no núcleo da pasta estão mais bem preservados do que aqueles observados na superfície do fragmento demonstrando que estas estruturas eram fontes reativas de cálcio que podem ter sido parcialmente solubilizadas durante o uso continuado das panelas formando outras fases minerais, ou mesmo, amorfas.

Desta forma, os fragmentos cerâmicos aqui descritos foram confeccionados com variação nas condições de queima o que pode sugerir reocupação da área por diferentes grupos. Na matriz argilosa foram adicionadas conchas, muito frequentemente, grãos de quartzo e cariapé como antiplástico. Os horizontes nos quais as amostras foram coletadas exercem influências no grau de conservação das mesmas.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

### 4.2.1. Mineralogia

Os fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti são constituídos, de maneira geral, por quartzo, muscovita, microclineo, anatásio, crandallita, e principalmente uma fase amorfa referente ao argilomineral calcinado durante a queima do processo de fabricação dos vasilhames. Porém, foi possível identificar dois grupos distintos quanto a mineralogia. O primeiro grupo corresponde ao conjunto JAB1 no qual foi identificado quartzo, muscovita, anatásio, microclineo e caulinita (Figura 14). A presença de caulinita indica uma temperatura de queima inferior a 550°C, temperatura na qual a estrutura deste mineral sofre colapso (Santos, 1989). Como descrito anteriormente, este conjunto é constituído por fragmentos que possuem o núcleo escuro o que já indicava baixas temperaturas de queima (Meggers e Evans, 1970; Shepard, 1985), ou períodos curtos não suficientes para que toda a caulinita presente na pasta sofresse colapso estrutural. Este conjunto é o único onde crandallita não foi identificada.

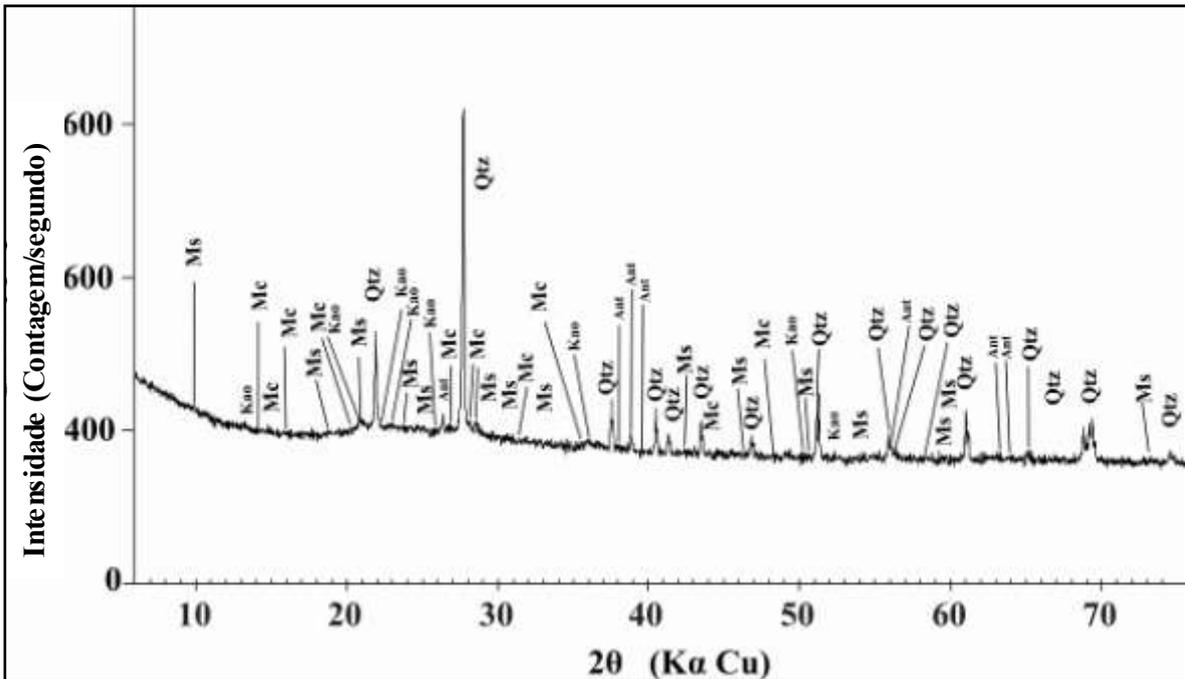


Figura 14: Difratoograma representativo do conjunto JAB1 constituído por quartzo (Qtz), muscovita (Ms), anatásio (Ant), microclineo (Mc) e caulinita (Kao).

O segundo grupo contempla os conjuntos JAB2, JAB3, JAB4, JAB5, JAB6, JAB7, JAB8 e JAB9 onde os fragmentos são constituídos por quartzo, muscovita, anatásio, microclineo e crandallita (Figura 15 e Figura 16). Este último grupo contempla os conjuntos que possuem uma zona de queima maior, ou seja, que foram expostos a chama por períodos mais longos. Em todos os difratogramas é possível observar a presença de uma fase amorfa relacionada ao argilomineral, principal constituinte da pasta, possivelmente caulinita bem como aos pequenos fragmentos de cariapé (constituídos por sílica amorfa) adicionados a matriz argilosa.

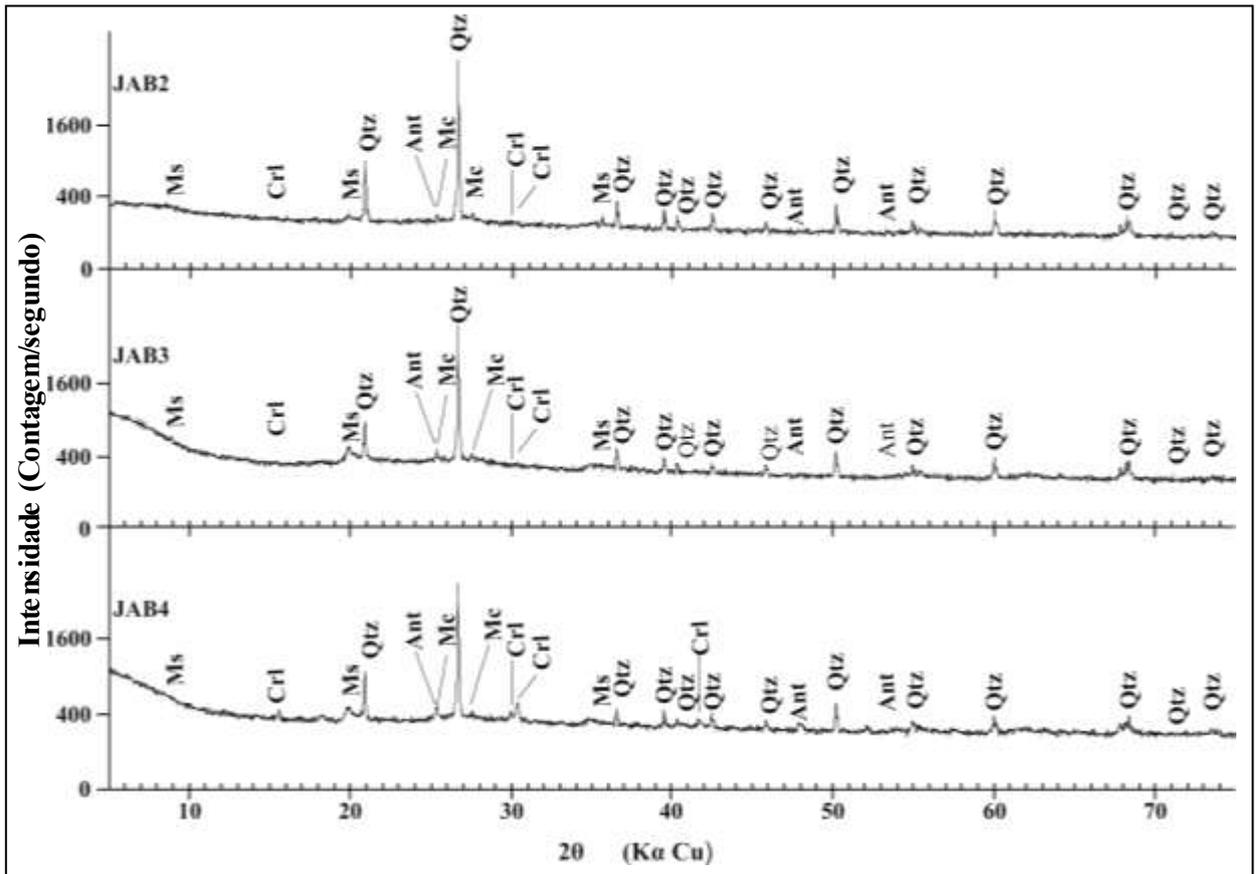


Figura 15: Difratoograma representativo dos conjuntos JAB2, JAB3 e JAB4 constituído por quartzo (Qtz), muscovita (Ms), anatásio (Ant), microclineo (Mc) e crandallita (CrI).

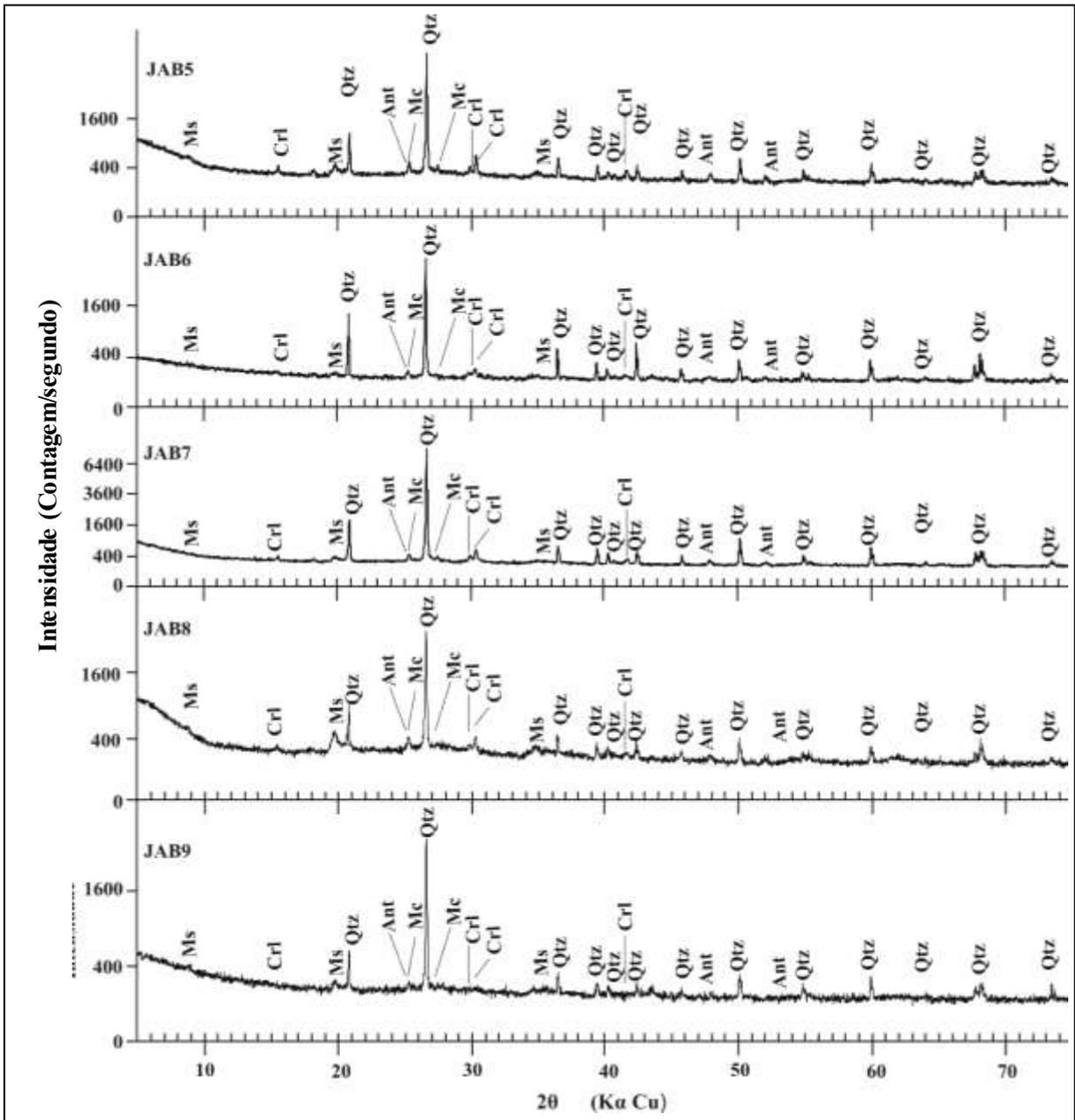


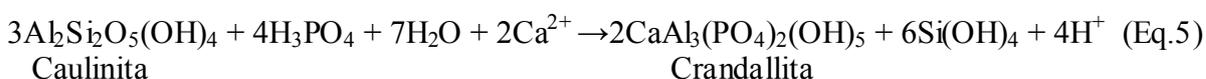
Figura 16: Difratoograma representativo dos conjuntos JAB5, JAB6, JAB7, JAB8 e JAB9 constituídos por quartzo (Qtz), muscovita (Ms), anatásio (Ant), microcline (Mc) e crandallita (Crl).

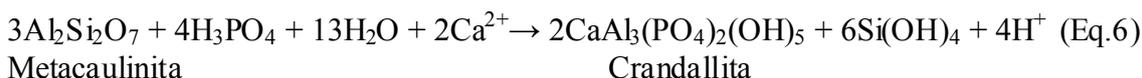
Segundo Nascimento (2002) os sedimentos e solos derivados da Formação Barreiras são constituídos principalmente por quartzo, caulinita e illita, além de hematita, goethita e outros minerais acessórios como por zircão, rutilo e anatásio. Assim é possível inferir que a principal fonte de matéria prima empregada na confecção das peças cerâmicas eram os sedimentos derivados da Formação Barreiras uma vez que os fragmentos apresentam semelhante

assinatura mineralógica. Desta maneira, o quartzo, anatásio e a caulinita são primários, ou seja, faziam parte da matéria prima empregada na confecção das peças.

O quartzo, muito possivelmente além de ser um contaminante da argila empregada pode ter sido adicionado intencionalmente à pasta cerâmica como antiplástico, prática comum em grupos ceramistas. Costa (2009) destacou a ocorrência de granitos nas proximidades de sítios arqueológicos da zona Bragantina o que explicaria a presença de muscovita nos fragmentos assim como a presença de microclineo. Por outro lado, a fase mineral de fósforo identificada, a crandallita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5$ ), não é comum em fragmentos cerâmicos da Amazônia, pois apesar de alguns estudos demonstrarem os altos conteúdos de fósforo, a identificação de minerais é mais restrita como já demonstrado por Costa (2009), Costa & Kern (1994), Kern & Costa (1997b) e Coelho *et al.* (1996). A mineralogia encontrada por estes autores em fragmentos cerâmicos provenientes de sítios com TPA não se distancia a aqui encontrada, exceto quanto à presença de crandallita.

A crandallita trata-se de um fosfato de cálcio de grande estabilidade no meio superficial, formado em perfis de intemperismo sobre materiais originais com disponibilidade de fósforo, como rochas sedimentares tipo fosforitos, ou como mineral neo formado, e podem também ser resultados de alteração hidrotermal (Toledo, 1999), ou seja, ambientes com fluido aquecido a temperaturas medianas e sob pressão reinante na superfície. Este último ambiente é perfeitamente comparável ao interior de panelas cerâmicas quando utilizadas para o preparo de alimentos. Desta forma, havia a fonte de cálcio (conchas, carapaças e/ou ossos) e fósforo (ossos, sangue, gorduras e lipídios abundantes em alimentos de origem animal), a água aquecida para o cozimento e por fim a fonte reativa de alumínio, as paredes da panela constituída principalmente de argilominerais (aluminossilicatos) que já haviam sido calcinados durante a queima do processo de fabricação da peça, o que propiciou o rompimento da estrutura cristalina tornando-os reativos, além da queima continuada durante o uso cotidiano das panelas (Eq.5 e Eq.6). Por tanto, a crandallita aqui é interpretada como resultado do uso continuado das panelas cerâmicas. Isto é ratificado pelo fato dos fragmentos que apresentam crandallita serem justamente aqueles que apresentam zonas de exposição à chama mais diferenciadas.





#### 4.2.2. Caracterização Microscópica das Amostras de Fragmentos Cerâmicos

Os fragmentos cerâmicos ao serem observados ao microscópio óptico, por meio de lâminas delgadas, não apresentam muitas distinções entre si. Estes fragmentos são constituídos por matriz argilosa marrom criptocristalina com ocorrências de nódulos de óxido de ferro (Figura 17). Estes nódulos ocorrem dispersos em todas as matrizes analisadas e em diferentes tamanhos, porém próximos a 500  $\mu\text{m}$ . Certamente, óxidos hidróxidos de Fe eram contaminantes das argilas empregadas como matéria prima principal para confecção das peças cerâmicas.

Na matriz argilosa do fragmento JAB5 é possível observar a ocorrência de poros e canais bem delineados (Figura 18). Este fragmento foi coletado no nível de 70-90 cm, onde foi observada intensa atividade de fauna e flora no solo, logo estes poros e canais bem desenhados devem ser registro destas atividades de fauna bem como da ação de raízes.

Ao longo da matriz argilosa estão distribuídos grãos de quartzo de diversos tamanhos e formas (Figura 19). Estes grãos são muito abundantes em todos os fragmentos analisados e, portanto devem ter sido adicionados a pasta argilosa como antiplástico, menos frequentemente há lamelas de muscovita aparentemente sem orientação na matriz (Figura 20).

Em todos os fragmentos observou-se também a incorporação de estruturas semelhantes à conchas que se apresentam como fósseis dispersos na matriz, pois não foi possível identificar sua composição carbonática indicando que esta foi substituída guardando apenas sua morfologia (Figura 21, Figura 22 e Figura 23). Estas conchas foram adicionadas a matéria prima argilosa como tempero assim como o quartzo e cariapé. Por fim, no fragmento JAB8 foi observada presença de minerais pesados identificados como grãos de zircão com tamanho aproximado de 100 $\mu\text{m}$  (Figura 24).

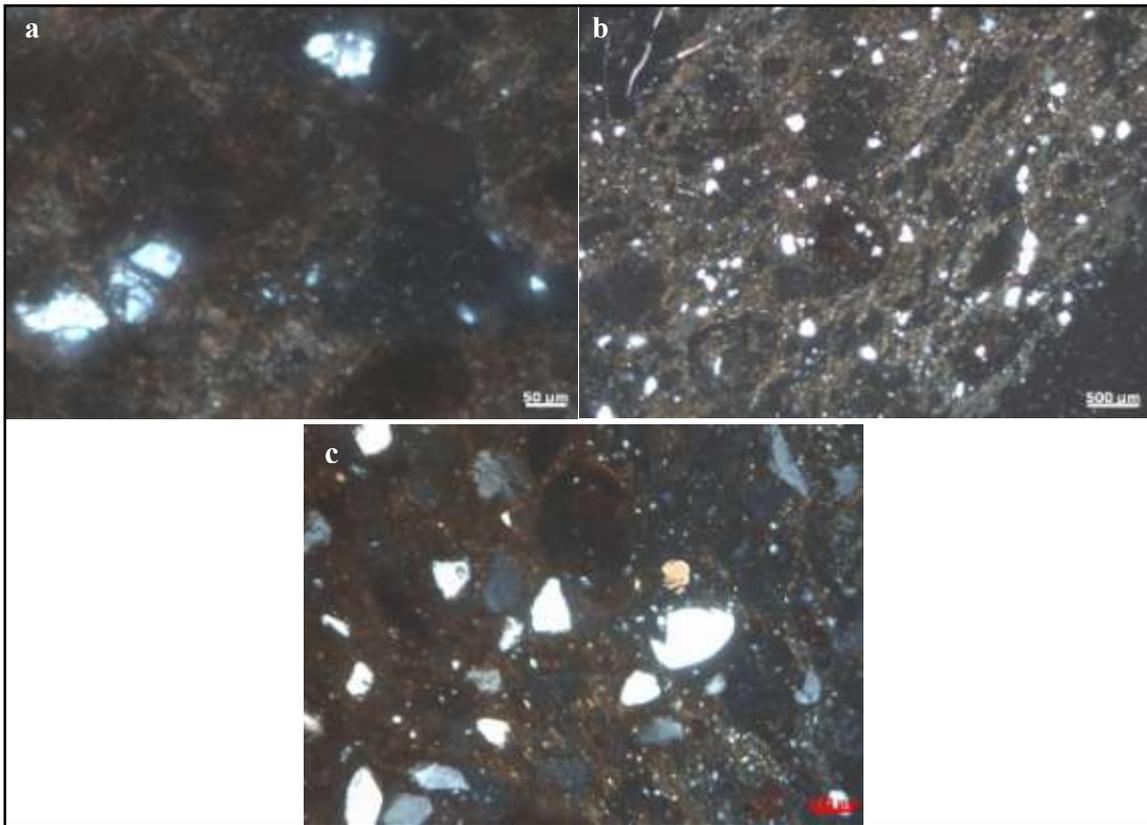


Figura 17: Matriz argilosa criptocristalina com nódulos de óxido de ferro e grãos de quartzo dispersos. (a) JAB5. (b) JAB6.(c) JAB8.

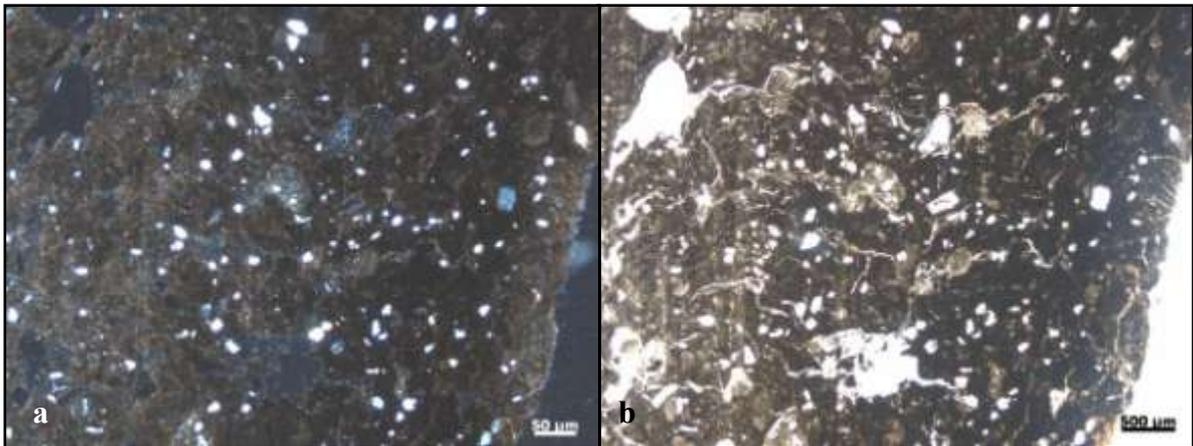


Figura 18: Fragmento JAB5 exibindo sua matriz argilosa, grãos de quartzo, poros e canais bem delineados. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados.

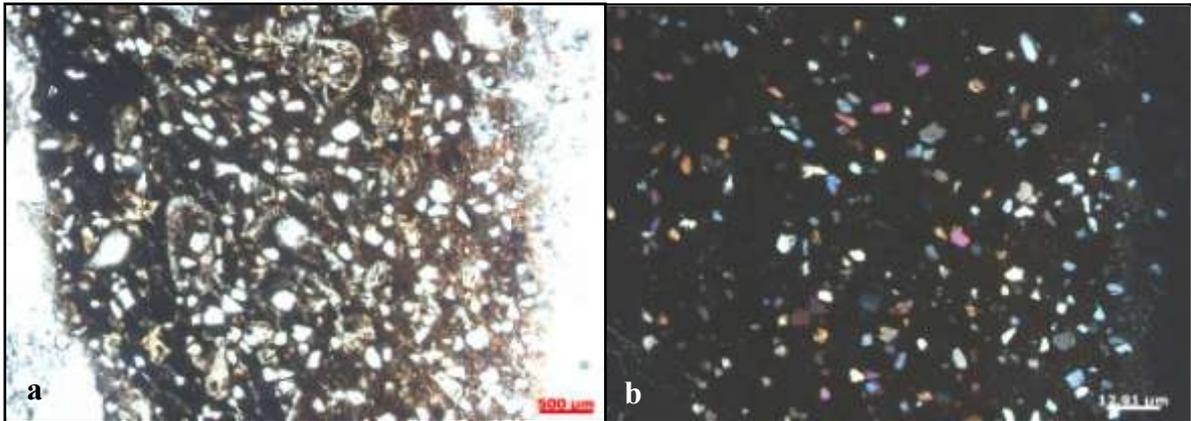


Figura 19: Fragmento JAB8 exibindo sua matriz argilosa e a incorporação de conchas e grãos de quartzo. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados.

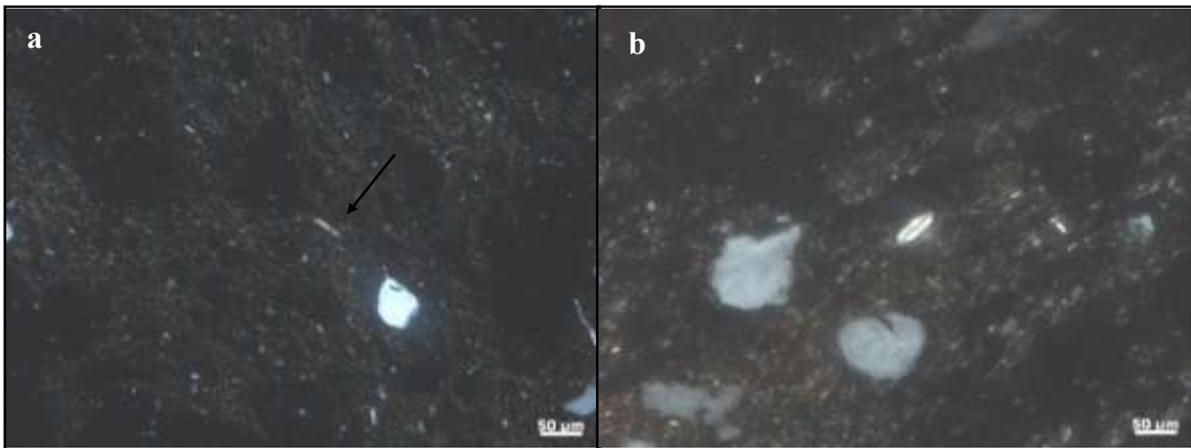


Figura 20: Lamela de muscovita na matriz argilosa. (a) Fragmento JAB5. (b) Fragmento JAB8.

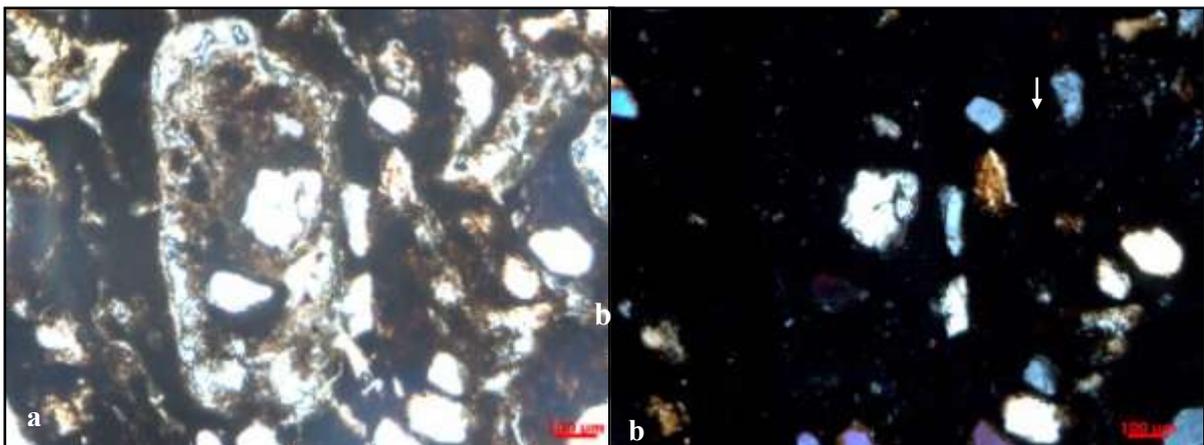


Figura 21: Fragmento JAB8 exibindo incorporação de concha na matriz argilosa. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados.

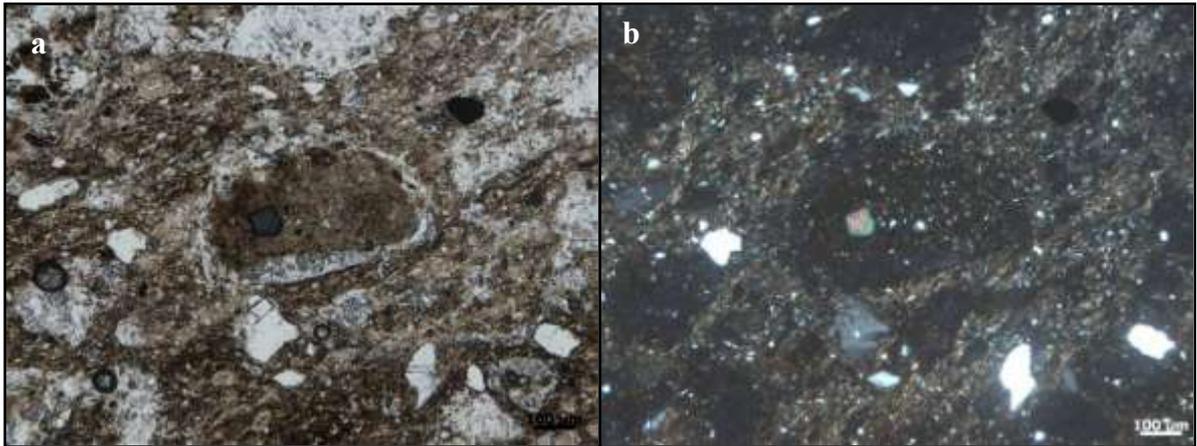


Figura 22: Fragmento JAB6 exibindo incorporação de concha na matriz argilosa. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados.

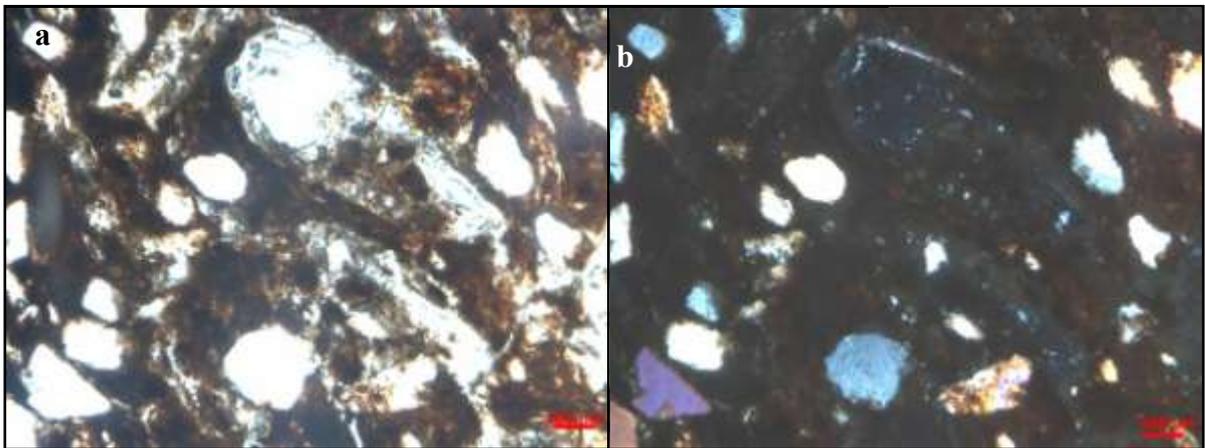


Figura 23: Fragmento JAB5 exibindo incorporação de conchas na matriz argilosa. (a) Observação sob luz natural. (b) Observação sob nicóis cruzados.

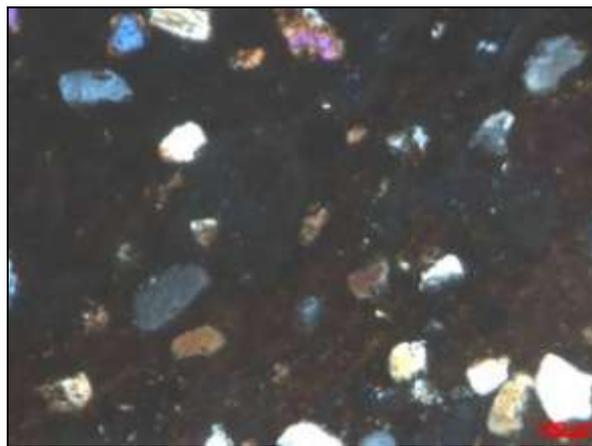


Figura 24: Fragmento JAB8 exibindo em sua matriz argilosa grãos de quartzo e um grão de zircão.

Por meio de microscopia eletrônica de varredura observou-se a textura porosa da matriz argilosa (Figura 25a e Figura 25b), além de plaquetas de muscovita, grãos de quartzo (Figura 25c), e cariapé (Figura 25d), como já discutido anteriormente são antiplásticos (temperos) muito comumente empregados em cerâmicas da Amazônia. São freqüentes ainda fragmentos de diatomáceas (Figura 25e e Figura 25f). Berredo (2006) e Vilhena (2006) em seus estudos a respeito de áreas estuarinas do rio Marapanim no estado do Pará registraram a ampla ocorrência de diatomáceas em áreas de manguezal, o mesmo foi observado por Costa *et al.* (2004c) em sedimentos de manguezal na região de Bragança. Por tanto a frequente ocorrência de diatomáceas na matriz argilosa pode indicar o emprego de argilas extraídas de áreas de manguezal.

Análises químicas semiquantitativas realizadas por SED revelaram a natureza aluminossilicatada da matriz cerâmica correspondente a química dos argilominerais e o enriquecimento de P, Ca, Sr e Ba nos poros desta matriz (Figura 26a e Tabela 8).

Além de grãos de quartzo, cariapé e diatomáceas foi possível observar também camadas botrioidais resultantes da associação de cristais submilimétricos de crandallita (Figura 26b), morfologia comum a este mineral (Toledo, 1999), o que foi ratificado pelas análises químicas semiquantitativas (por SED) já que nestas associações foram encontrados os maiores teores de Ca e P e ainda em alguns pontos a relação P/Ca está em torno de 1,5 como a relação estequiométrica teórica destes elementos na crandallita (Tabela 9). Estas camadas estão distribuídas nos poros da matriz cerâmica o que corrobora com o processo de formação destes fósforos discutidos anteriormente.

O fragmento de concha mostrado na figura 12c e em detalhe na figura 12d foi analisado por SED. A composição química determinada revela que estes fragmentos não são constituídos por calcita, e sim, apresentam altas concentrações de Ca, P, Sr, Ba e ETR indicando que as estruturas carbonáticas empregadas como tempero na matriz cerâmica constituem a fonte reativa Ca para formação de crandallita, na qual sua composição química foi substituída guardando sua morfologia (pseudomorfos) (Figura 27, Tabela 10 e Tabela 11). A calcita sofre dissolução quando submetida a soluções levemente acidificadas liberando Ca e CO<sub>2</sub>. Este último em contato com H<sub>2</sub>O gera H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acidificando mais o meio e contribuindo para dissolução da calcita. Desta forma, assim como o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> reagiu com a metacaulinita (mais abundante, porém menos reativa que a calcita) formando os fósforos amorfos de

alumínio, reagiu também com os pequenos fragmentos de concha disponibilizando o cálcio para formação de crandallita (Equações 7, 8 e 9).

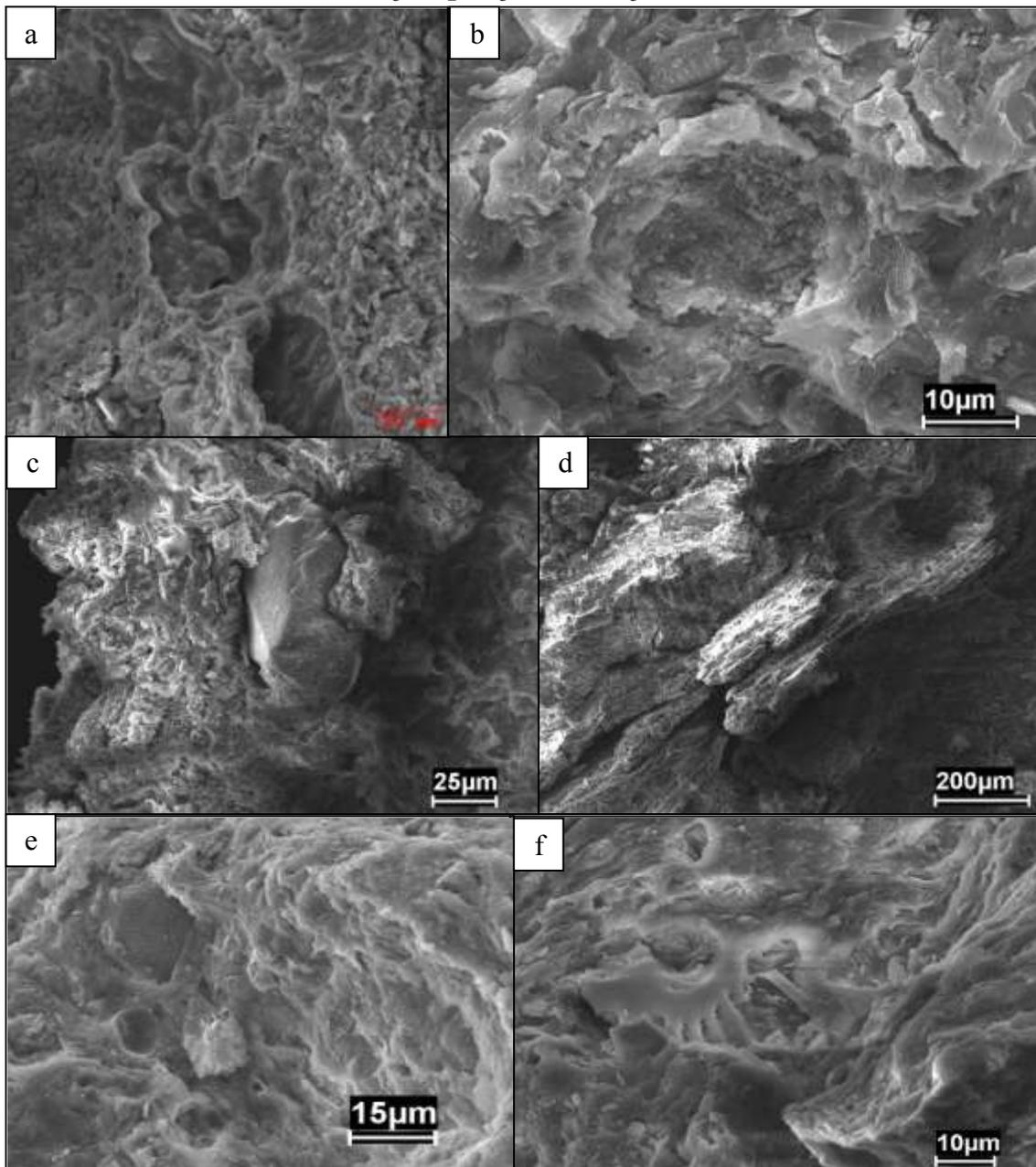
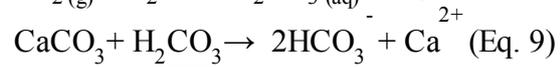
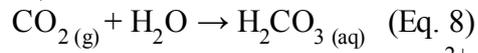
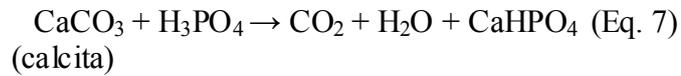


Figura 25: Micrografias de fragmentos cerâmicos do sitio Jabuti obtidas por MEV. (a, b) Natureza porosa da matriz argilosa. (c) Grão de quartzo incorporado a matriz argilosa. (d) Fragmento de cariapé incorporado a matriz argilosa. (e, f) Diatomáceas distribuídas na matriz argilosa.

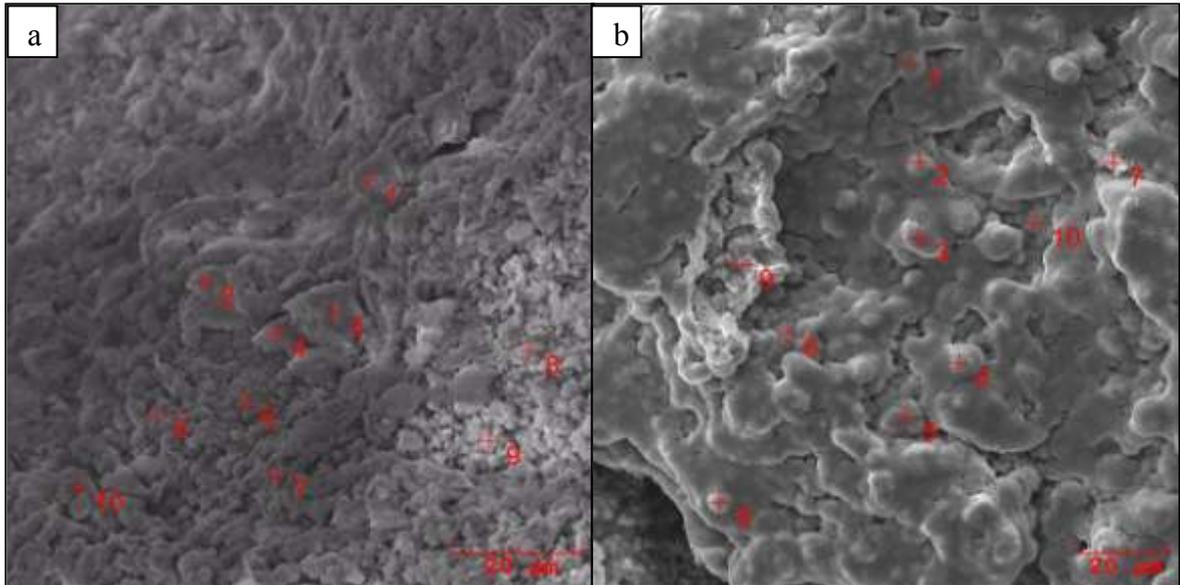


Figura 26: Micrografias de fragmentos cerâmicos do sitio Jabuti obtidas por MEV indicando os pontos de análises realizados por SED. (a) Matriz argilosa exibindo cristais de muscovita. (b) Camadas botrioidais resultantes da associação de cristais submilimétricos de crandallita.

Tabela 8: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 26a.

|    | Composição química semiquantitativa (%) |       |      |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |       |
|----|---|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|
|    | Si                                      | Al    | Fe   | Ca   | Mg   | Na   | K    | Ti   | P     | Mn   | Zn   | Sr   | Ba   | O     |
| 1  | 14,79                                   | 14,34 | 1,55 | 0,55 | 0,49 | 0,43 | 3,92 | 0,35 | 1,38  | 0,14 | 0,22 | 1,88 | 0,19 | 59,78 |
| 2  | 1,98                                    | 14,36 | 2,50 | 4,18 | 0,18 | 0,25 | 0,24 | 0,28 | 10,13 | 0,07 | 0,52 | 2,04 | 0,18 | 63,09 |
| 3  | 0,61                                    | 14,16 | 2,22 | 4,37 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,44 | 10,52 | 0,06 | 0,24 | 1,84 | 0,29 | 65,10 |
| 4  | 0,19                                    | 15,07 | 2,08 | 5,05 | 0,01 | 0,18 | 0,02 | 0,18 | 11,77 | 0,10 | 0,32 | 2,95 | 0,39 | 61,69 |
| 5  | 0,00                                    | 16,36 | 1,60 | 5,61 | 0,06 | 0,08 | 0,06 | 0,15 | 12,22 | 0,05 | 0,59 | 2,93 | 0,34 | 59,97 |
| 6  | 0,00                                    | 15,72 | 1,69 | 5,45 | 0,07 | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 12,12 | 0,08 | 0,32 | 2,67 | 0,57 | 61,17 |
| 7  | 2,57                                    | 14,68 | 3,26 | 4,27 | 0,34 | 0,19 | 0,20 | 0,22 | 9,96  | 0,06 | 0,12 | 2,16 | 0,29 | 61,68 |
| 8  | 1,99                                    | 14,76 | 3,69 | 4,94 | 0,24 | 0,15 | 0,01 | 0,34 | 10,64 | 0,23 | 0,55 | 2,11 | 0,44 | 59,92 |
| 9  | 4,80                                    | 12,77 | 3,37 | 5,09 | 0,36 | 0,15 | 0,13 | 0,49 | 9,54  | 0,15 | 0,31 | 2,52 | 0,04 | 60,29 |
| 10 | 1,71                                    | 14,59 | 2,02 | 4,83 | 0,10 | 0,00 | 0,04 | 0,28 | 10,81 | 0,04 | 0,42 | 2,25 | 0,33 | 62,60 |

Tabela 9: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 26b.

|    | Composição química semiquantitativa (%) |       |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |      |       |
|----|---|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|
|    | Si                                      | Al    | Fe   | Ca    | Mg   | Na   | K    | Ti   | P     | Mn   | Zn   | Sr   | Ba   | O     |
| 1  | 0,35                                    | 17,89 | 2,22 | 7,18  | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 15,16 | 0,17 | 0,06 | 4,21 | 0,67 | 52,00 |
| 2  | 0,00                                    | 19,35 | 3,21 | 10,07 | 0,08 | 0,00 | 0,03 | 0,09 | 17,87 | 0,14 | 0,33 | 3,42 | 0,88 | 44,52 |
| 3  | 0,35                                    | 18,90 | 2,18 | 6,97  | 0,08 | 0,06 | 0,05 | 0,17 | 14,85 | 0,07 | 0,26 | 3,35 | 0,38 | 52,34 |
| 4  | 0,08                                    | 15,64 | 1,67 | 4,64  | 0,06 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 12,35 | 0,16 | 0,09 | 3,83 | 0,41 | 61,00 |
| 5  | 0,00                                    | 16,32 | 3,19 | 5,44  | 0,07 | 0,17 | 0,03 | 0,12 | 13,47 | 0,84 | 0,35 | 3,40 | 0,28 | 56,32 |
| 6  | 0,00                                    | 20,44 | 2,58 | 9,14  | 0,14 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 18,29 | 0,24 | 0,46 | 5,39 | 0,69 | 42,56 |
| 7  | 3,88                                    | 14,85 | 3,47 | 9,35  | 0,20 | 0,09 | 0,12 | 0,14 | 13,55 | 0,07 | 0,10 | 3,12 | 0,68 | 50,40 |
| 8  | 0,02                                    | 17,56 | 1,59 | 6,09  | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,04 | 14,27 | 0,13 | 0,17 | 3,98 | 0,29 | 55,84 |
| 9  | 0,00                                    | 16,82 | 1,91 | 6,22  | 0,10 | 0,02 | 0,00 | 0,04 | 13,29 | 0,13 | 0,28 | 2,52 | 0,31 | 58,37 |
| 10 | 0,27                                    | 15,53 | 1,35 | 4,73  | 0,10 | 0,07 | 0,02 | 0,09 | 11,74 | 0,08 | 0,10 | 3,68 | 0,16 | 62,09 |

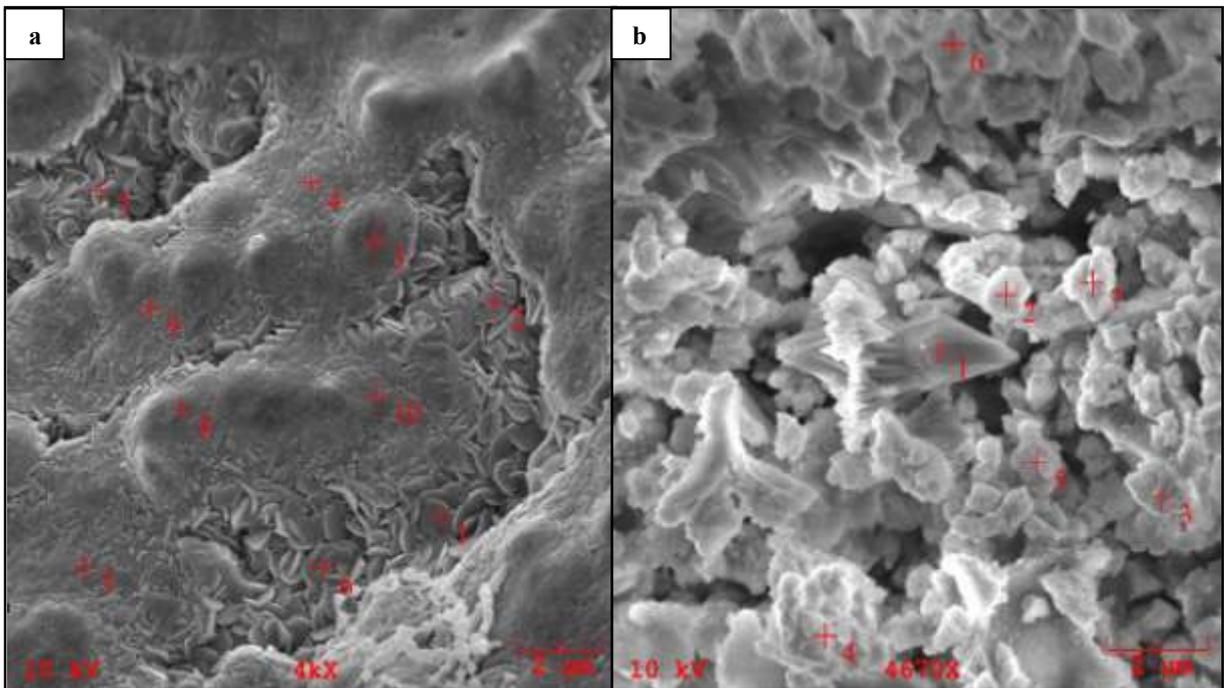


Figura 27: Micrografias de fragmentos de concha retirados da matriz cerâmica obtidas por MEV indicando os pontos de análises realizadas por SED. (a) Camadas botrioidais resultantes da associação de cristais submilimétricos de crandallita. (b) Detalhe de uma cristal de crandallita.

Tabela 10: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 27a.

| Elemento | Composição química semiquantitativa (%) |       |       |       |       |       |       |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          | 1                                       | 2     | 4     | 5     | 6     | 7     | 10    |
| C        | 1,63                                    | 4,18  | 4,21  | 1,48  | 1,97  | 1,93  | 2,66  |
| O        | 50,98                                   | 36,03 | 28,92 | 34,58 | 52,77 | 23,12 | 44,79 |
| Al       | 15,41                                   | 21,96 | 17,32 | 19,17 | 15,20 | 12,78 | 16,99 |
| Si       | 0,05                                    | 4,95  | 0,00  | 0,02  | 0,10  | 0,00  | 0,33  |
| P        | 14,98                                   | 16,91 | 22,11 | 20,83 | 15,04 | 19,57 | 17,55 |
| Ca       | 5,95                                    | 3,63  | 11,61 | 8,63  | 5,15  | 13,45 | 6,16  |
| Fe       | 0,90                                    | 2,40  | 1,82  | 1,59  | 0,88  | 3,69  | 0,89  |
| Sr       | 3,68                                    | 0,83  | 2,98  | 3,59  | 2,88  | 2,55  | 2,48  |
| Ba       | 0,68                                    | 1,26  | 1,49  | 1,48  | 0,75  | 2,10  | 1,30  |
| La       | 0,39                                    | 0,56  | 1,68  | 0,73  | 0,57  | 1,54  | 0,82  |
| Ce       | 0,09                                    | 0,26  | 0,00  | 0,53  | 0,00  | 3,77  | 0,14  |
| Pr       | 0,17                                    | 0,00  | 0,96  | 0,00  | 0,11  | 1,92  | 0,00  |
| Nd       | 0,62                                    | 0,13  | 1,71  | 1,75  | 0,71  | 2,33  | 0,28  |
| Pm       | 0,22                                    | 0,98  | 1,88  | 1,64  | 0,91  | 2,17  | 1,68  |
| Sm       | 1,16                                    | 1,98  | 1,44  | 1,44  | 1,16  | 3,21  | 1,62  |
| Eu       | 2,82                                    | 3,46  | 1,43  | 1,88  | 1,56  | 4,66  | 1,80  |
| Pb       | 0,00                                    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Th       | 0,18                                    | 0,25  | 0,46  | 0,36  | 0,22  | 0,49  | 0,31  |
| U        | 0,07                                    | 0,23  | 0,00  | 0,32  | 0,03  | 0,71  | 0,20  |

As análises realizadas nos pontos 8 e 9 foram desconsideradas por indicarem erro analítico.

Tabela 11: Composição química semiquantitativa obtida por meio de MEV/SED nos pontos indicados na figura 27b.

| Elemento | Composição química semiquantitativa (%) |       |       |       |       |       |       |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          | 1                                       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| C        | 0,37                                    | 1,69  | 1,24  | 0,93  | 0,31  | 0,60  | 0,70  |
| O        | 36,33                                   | 47,10 | 51,87 | 46,85 | 32,44 | 44,35 | 50,85 |
| Al       | 21,27                                   | 17,26 | 16,98 | 18,57 | 21,51 | 20,07 | 17,46 |
| Si       | 0,11                                    | 0,09  | 0,19  | 0,11  | 0,19  | 0,16  | 0,17  |
| P        | 16,62                                   | 13,00 | 12,79 | 14,40 | 17,31 | 14,89 | 13,38 |
| Ca       | 9,95                                    | 8,15  | 6,09  | 8,07  | 11,96 | 7,96  | 6,90  |
| Fe       | 0,88                                    | 1,10  | 0,51  | 0,74  | 1,54  | 0,19  | 0,43  |
| Sr       | 6,55                                    | 4,96  | 5,06  | 5,27  | 6,62  | 5,56  | 5,06  |
| Ba       | 1,22                                    | 0,47  | 0,55  | 0,62  | 1,29  | 0,64  | 1,20  |
| La       | 0,64                                    | 0,82  | 0,80  | 0,92  | 0,39  | 0,68  | 0,20  |
| Ce       | 0,19                                    | 0,61  | 0,15  | 0,16  | 0,04  | 0,29  | 0,05  |
| Pr       | 0,00                                    | 0,42  | 0,03  | 0,00  | 1,14  | 0,95  | 0,00  |
| Nd       | 1,65                                    | 0,06  | 0,29  | 0,54  | 1,84  | 0,00  | 1,35  |
| Pm       | 1,48                                    | 0,75  | 0,95  | 0,78  | 1,50  | 0,79  | 0,60  |
| Sm       | 1,81                                    | 0,69  | 0,79  | 0,97  | 1,04  | 1,11  | 0,76  |
| Eu       | 0,60                                    | 2,49  | 1,40  | 0,75  | 0,54  | 1,39  | 0,58  |
| Pb       | 0,00                                    | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Th       | 0,32                                    | 0,25  | 0,15  | 0,20  | 0,12  | 0,38  | 0,33  |
| U        | 0,03                                    | 0,08  | 0,16  | 0,13  | 0,22  | 0,00  | 0,00  |

#### 4.2.3. Identificação de Fosfatos Amorfos nos Fragmentos Cerâmicos

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier de fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti exibem bandas referentes ao estiramento antissimétrico da ligação P-O relacionada a fosfatos ( $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ ) (Breitinger *et al.*, 2006; Zatta, 2010). Estas bandas estão presentes em todos os fragmentos mesmo naqueles onde não foram identificados fases cristalinas de P por DRX, o que pode então está relacionado a presença de fosfatos amorfos nestes fragmentos (Figura 28).

Todos os fragmentos analisados são similares entre si mostrando que há pouca variação em suas composições, como já havia sido demonstrado por DRX. Além da banda referente a ligação P-O foram observadas bandas referentes aos estiramentos das ligações O-H de água adsorvida relacionadas ao conteúdo de umidade ( $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ ); bandas na região entre  $800$  e  $770 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento Si-O (Madejová & Komadel, 2001) que correspondem ao quartzo presentes na matriz.

As bandas em  $3700 \text{ cm}^{-1}$  e  $752 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento O-H da caulinita (Akolekar *et al.*, 1997) não estão presente nos espectros, porém a banda  $470 \text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração Si-O-Si da caulinita (Akolekar *et al.*, 1997) está presente em todas as amostras analisadas o que corrobora com a hipótese de que a caulinita, muito provavelmente era o principal constituinte da matéria prima empregada na confecções das peças cerâmicas e sofreram dioxidação durante a queima de confecção dos vasilhames resultando na fase amorfa identificadas nos difratogramas.

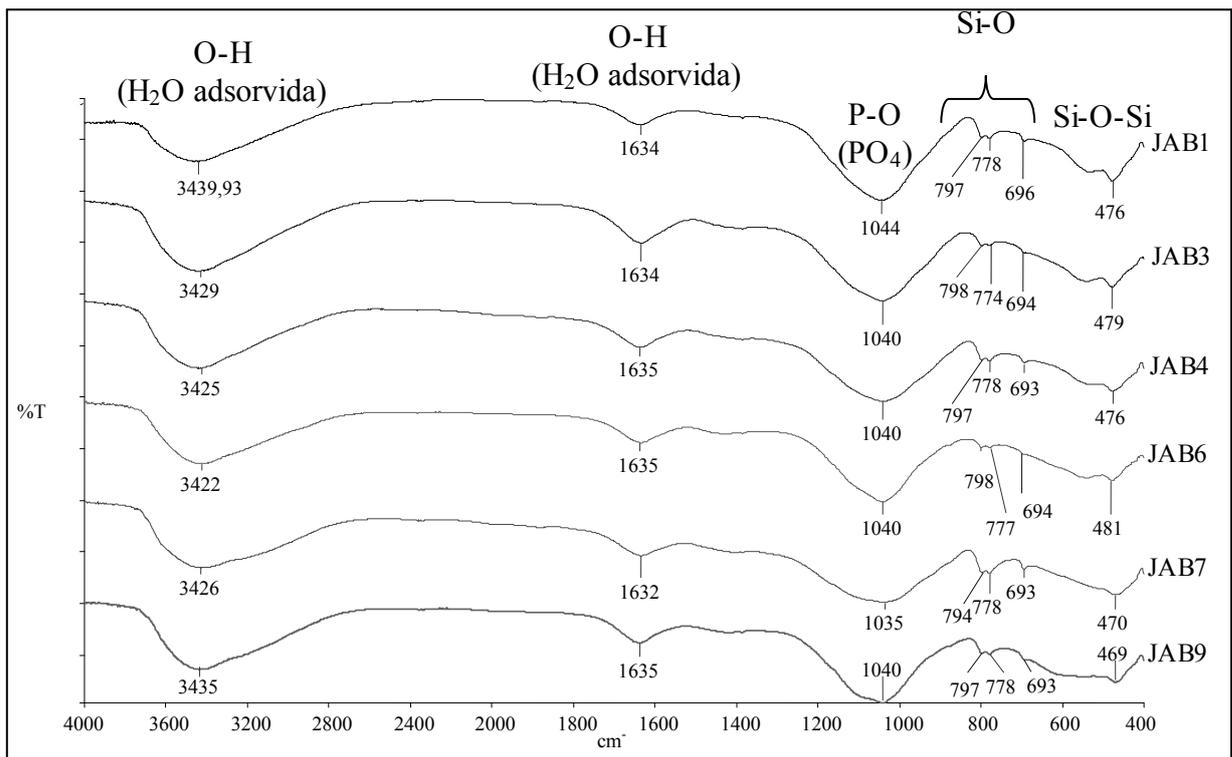


Figura 28: Espectros IV de fragmentos cerâmicos do sitio Jabuti.

#### 4.2.4. Comportamento Térmico dos Fragmentos Cerâmicos

Os fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti apresentam semelhantes comportamentos térmicos. Porém é possível distinguir dois grupos como o observado pelas análises mineralógicas por DRX. A curva termodiferencial (DTA), em ambos os grupos, apresenta picos endotérmico característico de água adsorvida, trata-se de um pico intenso de dessorção em 123,4 °C para o primeiro grupo (Figura 29) e 122,12 °C para o segundo grupo (Figura 30).

O primeiro grupo está relacionado aos fragmentos do conjunto JAB1 onde foi detectada a presença de caulinita evidenciada pela presença de um pico endotérmico em 571,6°C onde sua estrutura sofreu desidroxilação (Figura 29), o que permite inferir que estes fragmentos muito possivelmente foram queimados durante sua confecção a temperaturas inferiores a esta. Outra hipótese possível seria que estes fragmentos pertenciam a peças que foram queimadas por períodos menores de tempo, não suficientes para que toda a caulinita presente na pasta cerâmica sofresse colapso como discutido anteriormente. Esta última situação é ratificada pelo fato de que as peças cerâmicas confeccionadas por grupos pretéritos eram agrupadas em montes e cobertas por outros materiais, normalmente palhas e galhos, e a este conjunto era ateadado fogo. Desta maneira era promovido queima desigual entre as peças de um mesmo grupo, esta prática ainda é observada em grupos ceramistas atuais. Este pico endotérmico pode estar relacionado também a transformação de quartzo alfa em quartzo beta que ocorre em 573°C. A perda de massa total (P.F.) é de 20,82%.

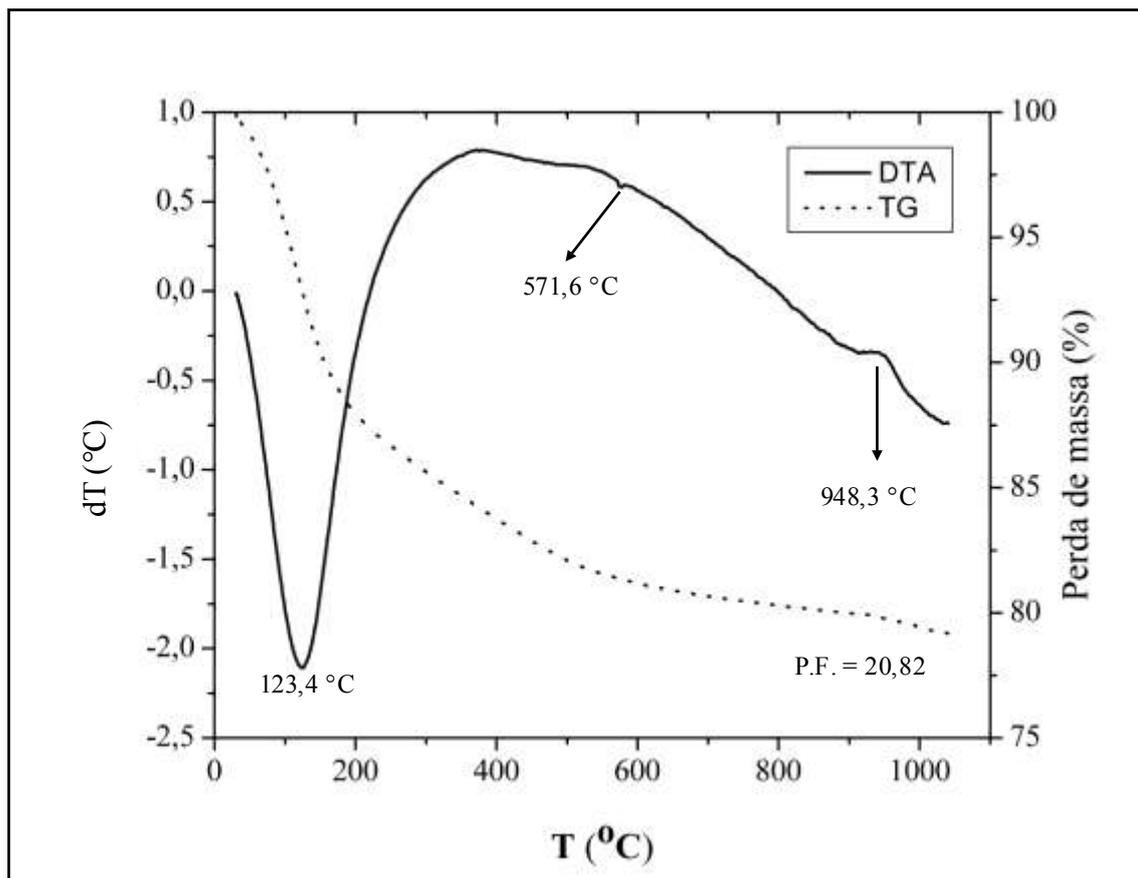


Figura 29: Termograma representativo de fragmentos do sitio Jabuti que ainda foi detectada a presença de caulinita.

O segundo grupo está relacionado à detecção da crandallita e ausência da caulinita. A crandallita foi evidenciada pela presença de pico endotérmico em 444,3°C referente à sua desidroxilação (Figura 30). Francisco *et al.* (2007) demonstraram que a desidroxilação da crandallita ocorre em 500°C entretanto, a temperatura de desidroxilação da crandallita é diminuída conforme aumenta substituição do Ca por Sr em sua estrutura, sendo detectada em 420°C quando há uma substituição de 20% (Gilkes & Palmer, 1983). Análises químicas pontuais realizadas por MEV/SED já haviam revelado a presença de Sr nos agrupamentos de cristais submilimétricos de crandallita.

Em ambos os grupos a curva termodiferencial apresenta um pico exotérmico em 948,3°C e 959,6°C para o primeiro grupo e segundo grupo respectivamente. Este pico está relacionado à formação da mullita a partir da caulinita.

Segundo Kirsch (1972) a decomposição térmica da caulinita resulta duas fases intermediárias antes da recristalização na forma de mullita. Primeiramente, ocorre a

desidroxilação da caulinita originando metacaulinita, fase amorfa a DRX, posteriormente formação de espinélio artificial de Al e Si, fase esta de difícil detecção. Para então ocorrer a recristalização de mullita que pode ocorrer associada a formação de cristobalita resultante da recristalização de sílica amorfa gerada nas fases intermediárias. Diante disto, é possível inferir que o principal argilomineral empregado na fabricação das peças cerâmicas era caulinita, mesmo naqueles fragmentos onde sua presença não foi detectada, o que é justificado pela sua transformação em metacaulinita (após queima do processo de confecção) comprovado pela formação de mullita aqui evidenciada o que é ratificado pelas análises realizadas por meio de MEV/SED que revelou a natureza aluminossilicatada da matriz cerâmica.

Contudo, análise do comportamento térmico do material corrobora com o fato da crandallita não ser um mineral primário, pois este mineral sofreu desidroxilação a  $444,3^{\circ}\text{C}$  enquanto a caulinita sofreu desidroxilação em  $571,6^{\circ}\text{C}$ , logo a crandallita não poderia estar presente na matéria prima utilizada na confecção da pasta que foi calcinada durante a fabricação da peça a uma temperatura capaz de romper a estrutura da caulinita.

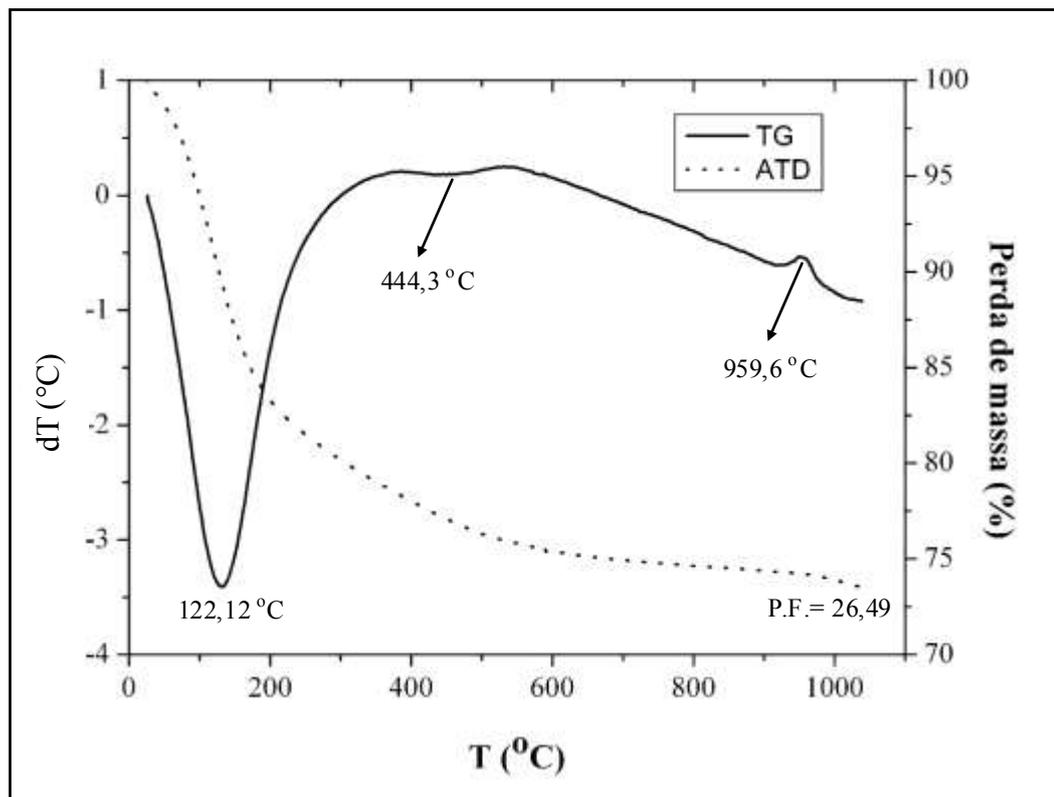


Figura 30: Termograma representativo de fragmentos do sitio Jabuti onde não foi detectada a presença de caulinita.

#### 4.2.5. Identificação do Principal Argilomineral Empregado como Matéria Prima.

Com intuito de determinar o principal constituinte da matéria prima empregada (argilomineral) foram selecionadas 3 amostras a serem submetidas a calcinação (1000°C por 24h) e em seguida analisadas novamente por meio de DRX. Após o período de calcinação as amostras passaram a ser constituídas por quartzo, cristobalita, mullita, rutilo e hematita (Figura 31). As presenças de cristobalita e mullita confirmam que a argila empregada na confecção dos vasilhames era constituída principalmente por caulinita, conforme o discutido anteriormente (Figura 32). A cristobalita pode estar relacionada também a presença de cariapé na pasta visto que também é constituído por sílica amorfa.

O rutilo agora identificado é proveniente da transformação da fase anatásio Zhang *et al.* (2006) demonstraram em seus estudos que esta transformação ocorre a partir de 600°C. Há ainda a formação de hematita provavelmente ligada a cristalização e/ou desidratação de O-OH de ferro amorfos presentes na matriz, que já haviam sido evidenciados por microscopia óptica, e também análises químicas semiquantitativas obtidas por MEV/SED já revelavam a presença de ferro na matriz cerâmica, no entanto não haviam sido identificadas fases minerais contendo ferro na matriz natural (sem calcinação).

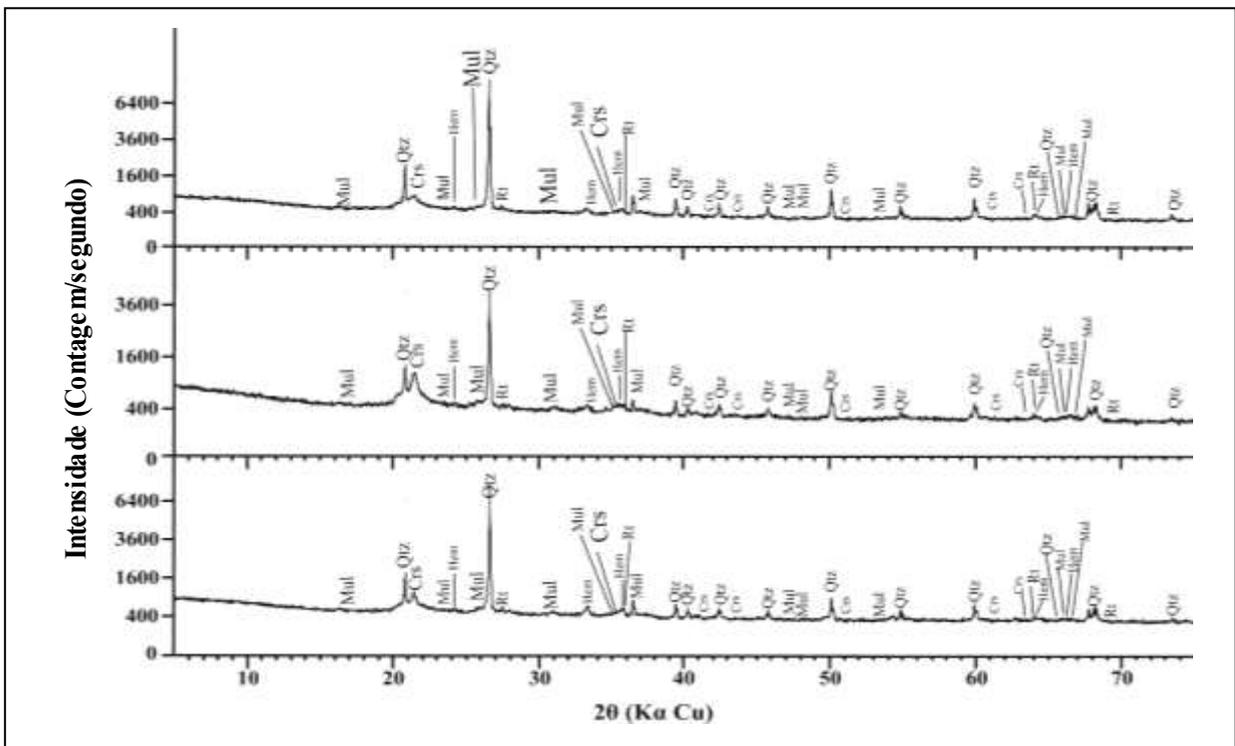


Figura 31: Difratoogramas de amostras submetidas à calcinação a 1000°C por 24h.

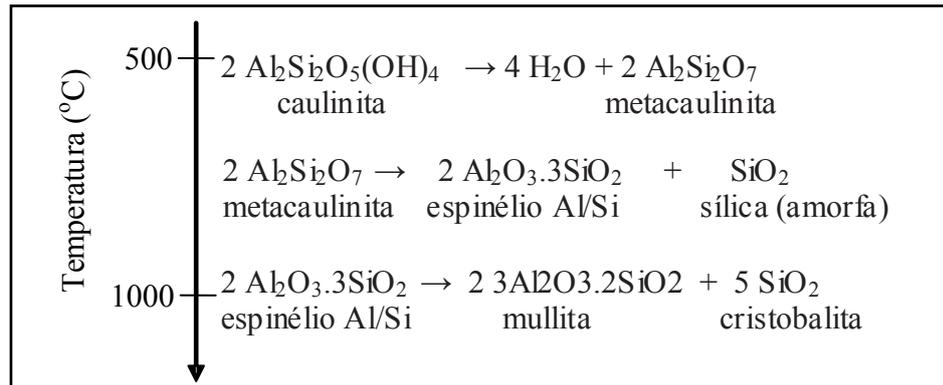


Figura 32: Formação de mullita a partir de caulinita por modificação térmica. Modificado de Santos (1989).

#### 4.2.6. Composição Química

Os fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti são constituídos principalmente de Si, Al e P. Os conteúdos de Si e em parte Al estão relacionados à matriz argilosa constituída quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), muscovita ( $\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH-F})_2$ ) identificados por DRX, cariapé (composto orgânico silicoso amorfo a DRX, porém identificado por MEV e mesmo durante a descrição macroscópica, e principalmente por metacaulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) como discutido anteriormente.

Os conteúdos de Ca são elevados quando comparado a outros sítios, e estão relacionados a crandallita, juntamente ao P e em parte Al. Os conteúdos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  variam entre 4,38 e 11,16%, 7,75% em média. Estes valores são superiores aos encontrados em fragmentos cerâmicos de outros sítios da Amazônia (Anexo A) e em vasilhames cerâmicos de sítios arqueológicos da África do Sul (0,007 a 1,18%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Legodi, & Waal, 2007) e da Grécia (0,08 a 0,21%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Iordanidis *et al.*, 2009). Os valores determinados por Legodi & Waal (2007) que se aproximam dos encontrados em fragmentos cerâmicos da Amazônia provenientes de TPA são de cerâmicas utilitárias o que confirma a relação entre o enriquecimento de P e o ato de cozer não associado, e estes fragmentos não são provenientes de TPA. A correlação positiva entre os teores de CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r= 0,80$ ) corroboram com a presença de crandallita.

Não foi identificada nenhuma fase mineral que contenha Fe, porém quando amostras dos fragmentos foram calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 24h observou-se por meio de DRX que havia formação de hematita o que permite inferir que este conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 5,63%, em média, está presente na argila na forma de oxi-hidroxidos de Fe amorfos que por desidratação e/ou

recristalização permitiram a formação de hematita durante a calcinação conforme o discutido anteriormente.

Por outro lado, o conteúdo de Ti e K confirmam, respectivamente, a presença de anatásio e muscovita, determinados por DRX e MCO na pasta. A presença destas fases são ratificadas pelas correlações positivas entre os teores de  $\text{TiO}_2$ -Nb ( $r = 0,97$ ) e  $\text{K}_2\text{O}$ -MgO ( $r = 0,58$ ) respectivamente.

Ao considerar o Horizonte do solo onde os fragmentos foram coletados, observou que não é possível estabelecer tendências significativas no comportamento dos elementos. Porém, os conteúdos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO e  $\text{Na}_2\text{O}$  apresentam comportamento pouquíssimo variável o que permite inferir que estes elementos estão relacionados unicamente a fases estáveis as condições do ambiente onde os fragmentos foram descartados. Diferentemente do CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  e conseqüentemente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Perda ao fogo (P.F) que apresentam maior variabilidade (Figura 33 e Figura 34). Isto pode ser mais bem observado no diagrama  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  (Figura 35) onde as amostras dos conjuntos JAB1 e JAB2 apresentam certa distinção nos conteúdos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  o que deve estar relacionado ao fato destes fragmentos terem sido coletadas no topo do perfil de solo onde há maior ação da fauna e flora o que propiciou maior intemperismo dos fragmentos (o que já havia sido evidenciado pela descrição macroscópica) diminuindo os teores de fósforo e conseqüentemente aumentando os teores  $\text{SiO}_2$ . Nestes fragmentos também foi observado a menor frequência de conchas na matriz o que indica relação entre a fixação de P no fragmento e as conchas.

No diagrama  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  não é possível fazer distinções de domínios o que demonstra que apesar de certa variação não foram empregadas matérias primas distintas para confecção dos fragmentos aqui analisados. Porém os fragmentos coletados nos horizontes mais superficiais do solo apresentam maiores concentrações de  $\text{SiO}_2$  o que indica o maior emprego de antiplásticos silicosos como o cariapé e areia quartzosa. Estes fragmentos apresentam núcleo mais escurecido dos fragmentos relacionados a mais baixas temperaturas e/ou períodos mais curtos de queima o que é ratificado pela presença de caulinita em algumas amostras (JAB1). Estas distinções podem indicar a reocupação da área por grupos que empregavam diferentes técnicas de produção cerâmica, ou ainda mudanças no padrão cultural de um mesmo grupo.

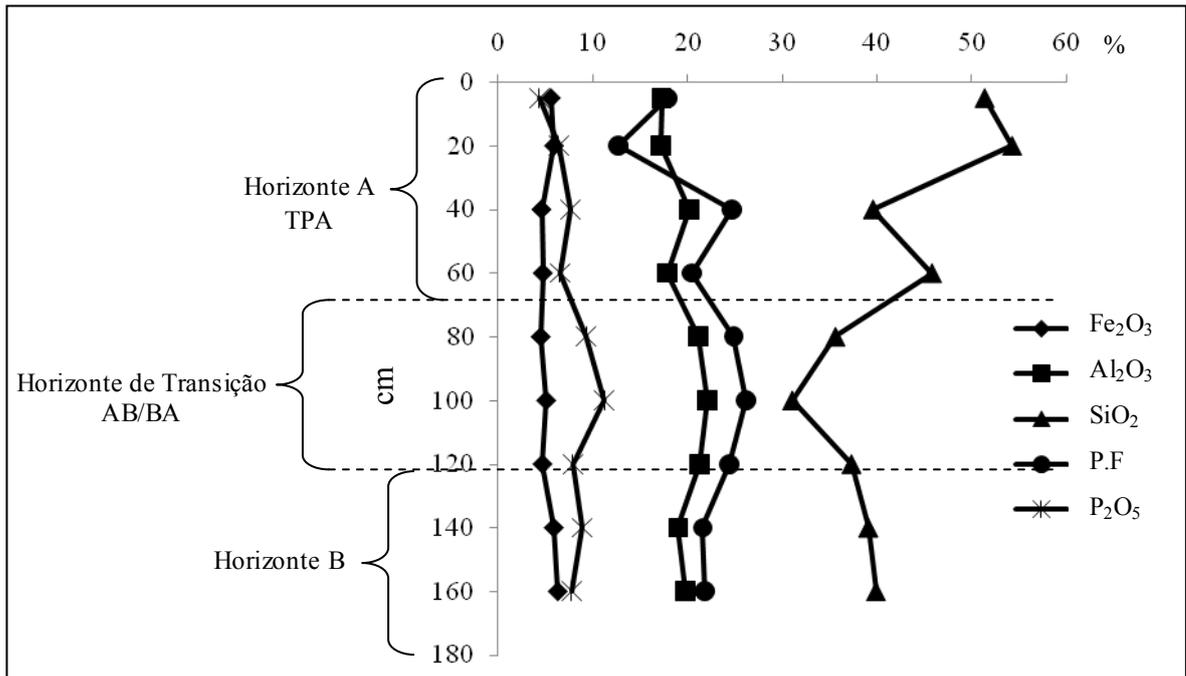


Figura 33: Distribuição dos teores de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> P.F. nos fragmentos cerâmicos segundo respectivos horizontes de solo.

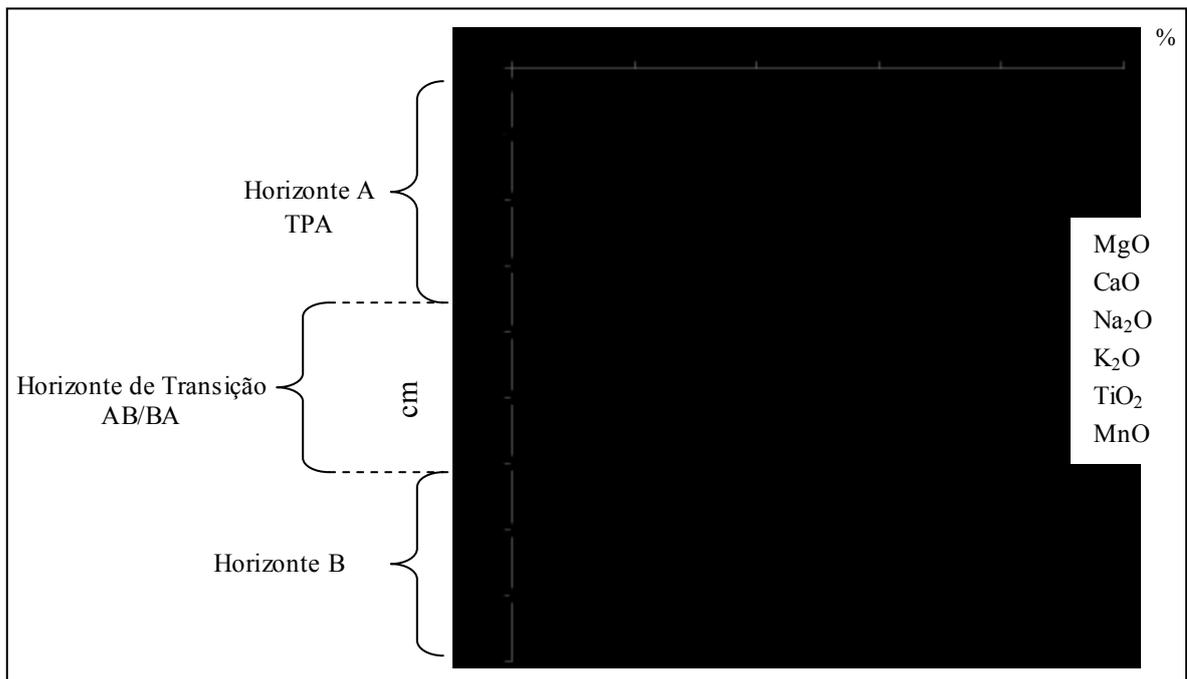


Figura 34: Distribuição dos teores de MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> e MnO nos fragmentos cerâmicos segundo respectivos horizontes de solo.

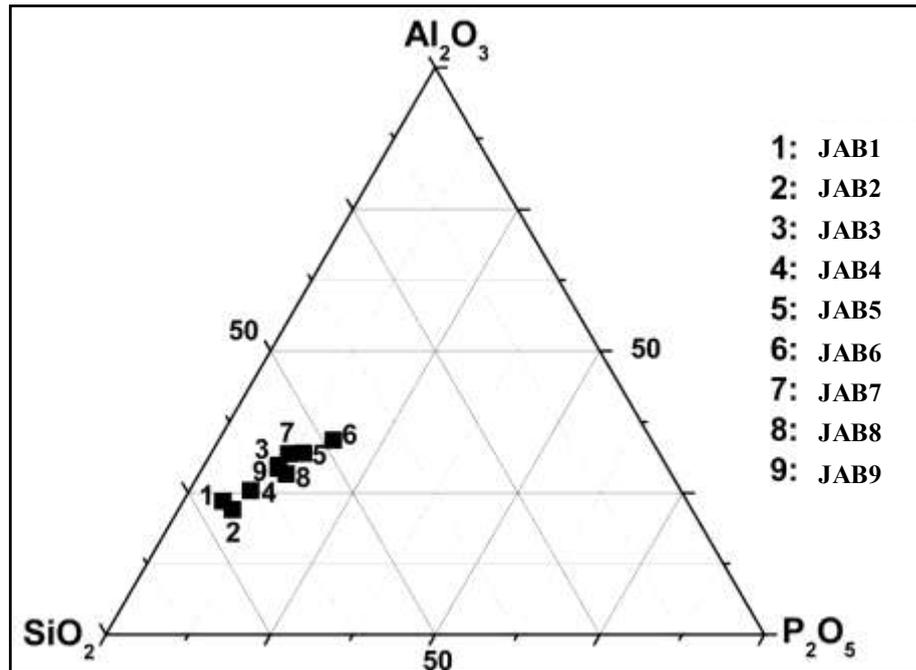


Figura 35: Diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  exibindo a homogeneidade quanto a composição dos fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti.

Ao confrontar as concentrações dos elementos maiores e menores na cerâmica com a média da crosta terrestre superior (Wedepohl, 1995) é observado enriquecimento de P, aqui correlacionado com o uso continuado da peça para preparo dos alimentos, enquanto os valores de Si, Al, Fe e Ti estão próximos da média, e os demais elementos encontram-se empobrecidos (Figura 36). Por outro lado, as concentrações de Si, Al, Fe e Ti encontram-se muito próximas as encontradas nas PAAS, porém se observa enriquecimento de P, empobrecimento dos demais elementos, e ainda as concentrações de Ca também estão próximas a concentração de Ca nestas argilas (Figura 37). A maior similaridade com PAAS deve-se ao fato da matéria prima empregada para confecção dos vasilhames cerâmicos ser constituída principalmente por argilas, a diferença mais significativa está na concentração de P uma vez que este elemento não está relacionado à matéria prima argilosa.

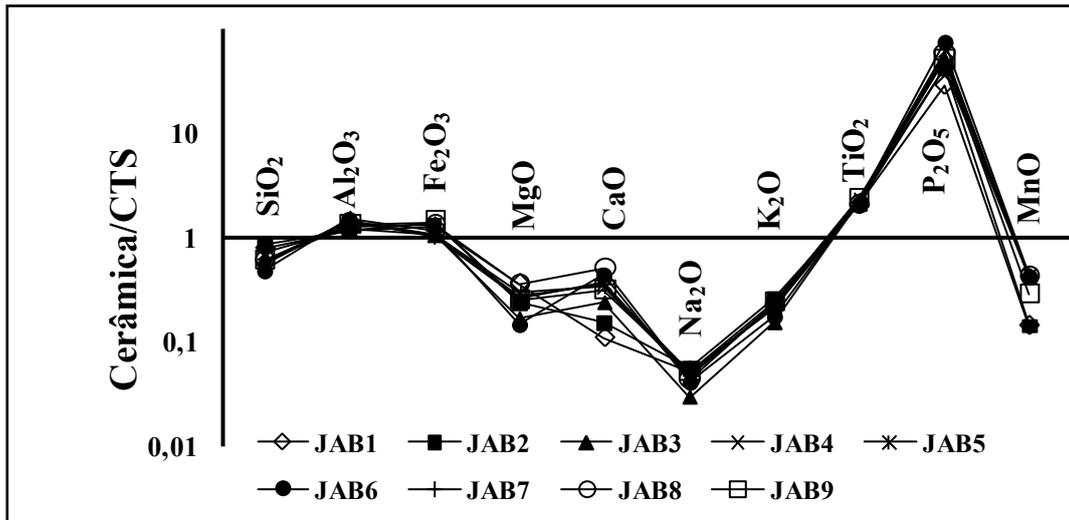


Figura 36: Concentrações dos elementos maiores nos fragmentos cerâmicos quando normalizadas a crosta terrestre superior segundo dados de Wedepohl (1995).

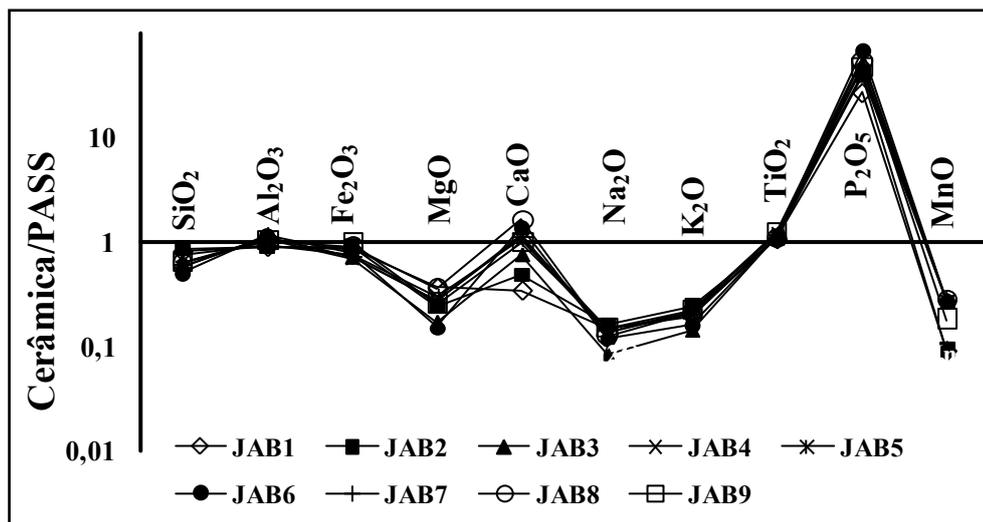


Figura 37: Concentrações dos elementos maiores nos fragmentos cerâmicos quando normalizadas a PASS segundo dados de Taylor & McLennan (1985).

Nestes fragmentos há empobrecimento dos elementos Be, Co, Rb, Mo, Cs, Ba, Ta, Hg e Tl quando comparados a média crustal (Wedepohl, 1995). Os elementos Ga, Y, Zr, W, Nb, Sn e Bi estão muito próximos da média crustal (Wedepohl, 1995). Porém há leve enriquecimento de Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Hf, Pb, Th, U e mais evidente de Sr (Figura 38, Figura 39 e Anexo B). O enriquecimento destes elementos em relação a crosta, exceto o Sr, normalmente está associada aos argilominerais bem como a oxi-hidróxidos de Fe e a minerais resistatos como o zircão (Kronberg *et al.*, 1979). Demonstrado, por exemplo, pela forte correlação entre o Zr e Hf ( $r=0,97$ ) ligada a presença de zircão (que já havia sido evidenciada

pela microscopia óptica). Em contra partida, os metais normalmente estão concentrados na fração argila devido sua afinidade com os argilominerais bem como com óxido-hidroxidos de Fe que também são encontrados em granulometria mais fina, o que pode ser observado ao comparar as concentrações aqui encontradas com de PAAS na qual as concentrações destes metais passam a ser próximas ou mesmo empobrecidas (Figura 40).

Por outro lado, os sedimentos de mangue apresentam elevados conteúdos de As quando comparados a média crustal. Este conteúdo diferenciado de As normalmente está associado à ocorrência de sulfetos comuns a este ambiente. Costa *et al.*(2004c) em seus estudos a respeito de sedimentos de mangue de Bragança encontrou  $13,6 \text{ mgL}^{-1}$ , em média, próximo ao valor de  $10,44 \text{ mgL}^{-1}$  (em média) encontrado nos fragmentos aqui investigados. Isto pode indicar que eram empregadas argilas provenientes de manguezal na confecção da cerâmica o que já havia sido inferido pela presença de diatomáceas na matriz. No entanto, o As pode estar relacionado também aos minerais da série crandallita, no qual o As substitui o P formando arsenocrandallita  $(\text{Ca,Sr})\text{Al}_3[(\text{As,P})\text{O}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ . Isto é ratificado pela existência de correlação entre o P e As ( $r=0,49$ ). Os minerais da série crandallita são estruturas favoráveis também à fixação de Pb, U e Th (Alcover Neto & Toledo, 1993) o que pode está relacionado ao leve enriquecimento destes elementos quando comparados a média crustal e mesmo a PAAS, o que é confirmado pelos coeficientes de correlação ( $r$ )  $\text{PxPb}$  igual a  $0,49$  e  $\text{PxTh}$  igual a  $0,46$  porém a correlação  $\text{PxU}$  é menor descrita por  $r$  igual a  $0,21$ .

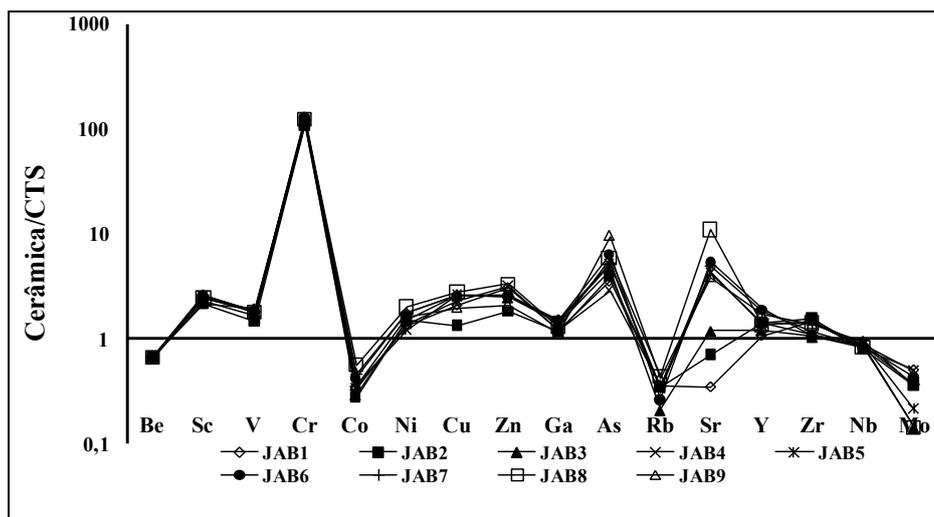


Figura 38: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra a média da crosta terrestre, segundo dados de Wedepohl (1995).

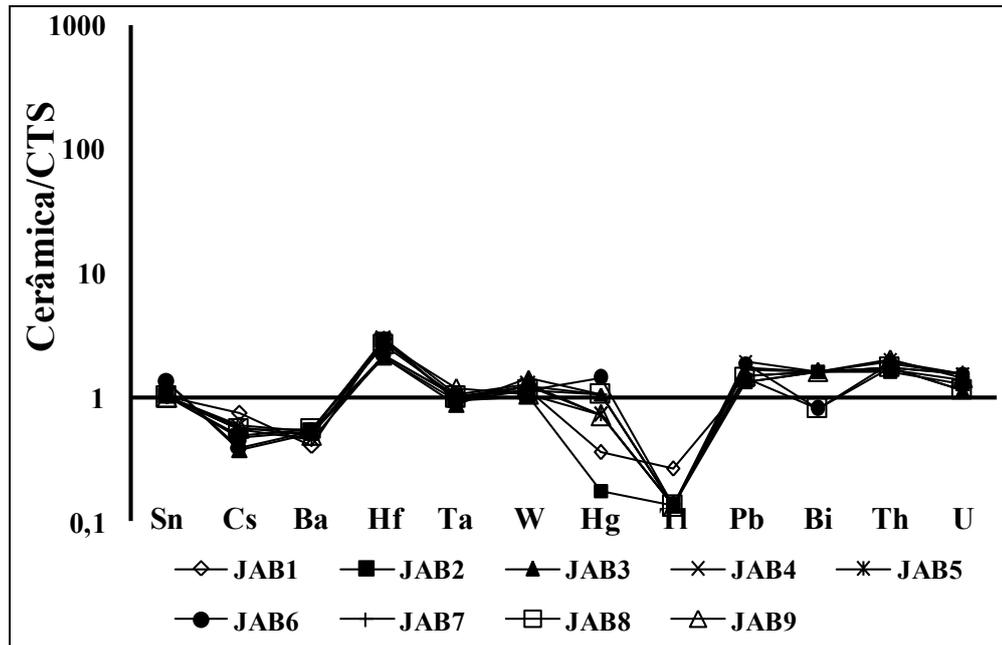


Figura 39: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra a média da crosta terrestre, segundo dados de Wedepohl (1995).

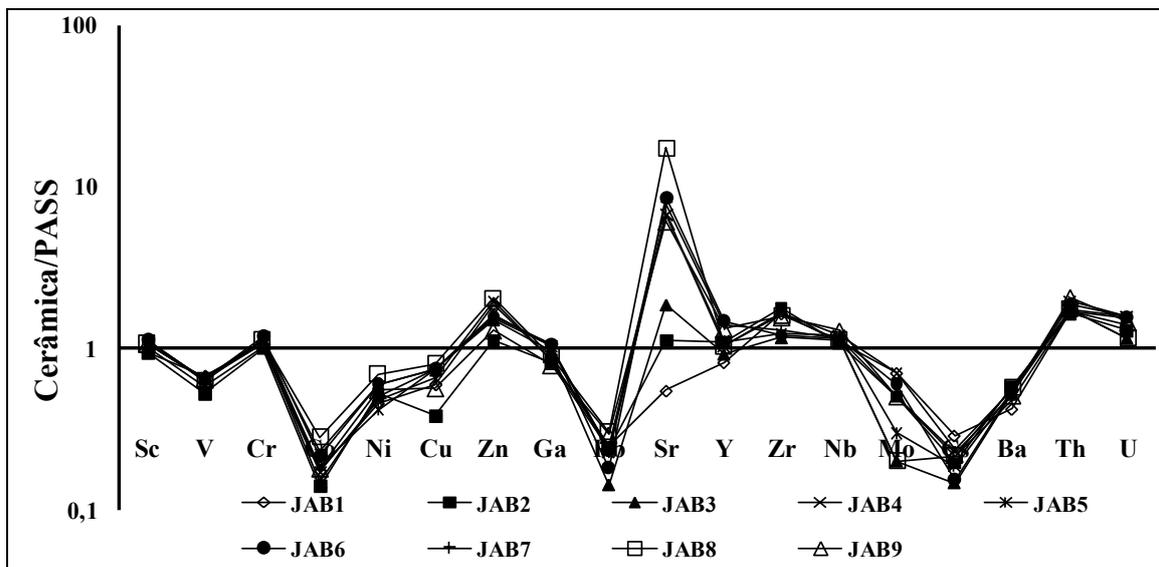


Figura 40: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra PAAS, segundo dados de Taylor & McLennan (1985).

O enriquecimento de Sr quando admitido a média crustal e mesmo PAAS também está relacionada a crandallita. Schwab *et al.* (1990) demonstraram que, em condições hidrotermais a temperatura de 200°C (sob 0,987 atm), a formação de crandallita puramente cálcica não era possível, pois a estrutura não é estável, ou teria um domínio de estabilidade

muito restrito, sendo necessário então a presença de íons maiores para estabilizar a estrutura como por exemplo Sr e Ba o que poderia resultar na formação de soluções sólidas com goyazita ( $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5$ ) e/ou gorceixita quando há substituição do Sr pelo Ba. Os coeficientes de correlação  $P_{\text{XSr}}$  igual a 0,59,  $C_{\text{XSr}}$  igual 0,93,  $P_{\text{XBa}}$  igual a 0,48,  $C_{\text{XBa}}$  igual a 0,44 também corroboram com a associação das concentrações de Ba e Sr com crandallita.

Portanto, admitindo-se que a formação de crandallita em fragmentos de cerâmica arqueológica é resultante do uso continuados das vasilhas para cozimento de alimentos (condições hidrotermais), a formação desta fase somente é possível quando houver a presença de Sr e Ba no sistema além de Ca e P. Isto pode estar relacionado ao fato da identificação de crandallita ser restrita. A presença de Sr e Ba que possivelmente permitiram a estabilização da crandallita é justificado pelo fato do sítio Jabuti está situado no litoral Bragantino, ou seja, em um ambiente de forte influencia marinha. Desta forma, como descrito anteriormente, havia uma abundante fonte de Ca, as conchas empregadas como tempero na matriz cerâmica, além dos alimentos, uma vez que os mariscos são reconhecidas fontes de Ca, Sr, Ba além de Zn, dentre outros elementos retirados da água marinha para sua nutrição e formação de suas carapaças. Infelizmente, ainda não existem dados químicos e mineralógicos de cerâmicas oriundas de outros sítios da zona costeira para efeito comparativo. Porém os sítios citados no Anexo A não têm influencia marinha, não estão localizados em áreas próximas a manguezais, e em suas cerâmicas não foram utilizados conchas e outras carapaças como antiplástico, e em nenhum deles foi identificados a presença de crandallita ainda que todos eles apresentem elevados conteúdos de P como acontece muito frequentemente nos fragmentos arqueológicos provenientes de TPA.

Os fragmentos cerâmicos de Jabuti apresentam do mesmo modo moderado enriquecimento de Elementos Terras Raras (ETR), mais moderadamente Nd, Sm e Eu. Os demais elementos da série apresentam fator de concentração de aproximadamente 2 quando comparados a média crustal (Wedepohl, 1995) (Figura 41 e Anexo C). Quando admitidas condições hidrotermais, além da formação de crandallita (cálcica), goyazita e gorceixita é favorecido também a formação de florencita, onde há substituição de Ca por ETR, configurando os minerais da serie crandallita como retentores de ETR, principalmente Ce, La e Pr, moderadamente Nd, Sm, Eu e Gd, e mais restritamente Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu (Schwab *et al.*,1990). A possível substituição do Ca por outros elementos na estrutura da

crandallita já havia sido inferida pelos resultados de TG/DTA como já discutido. Quando normalizados a PAAS exibem padrão similar aos da crosta terrestre (Figura 42).

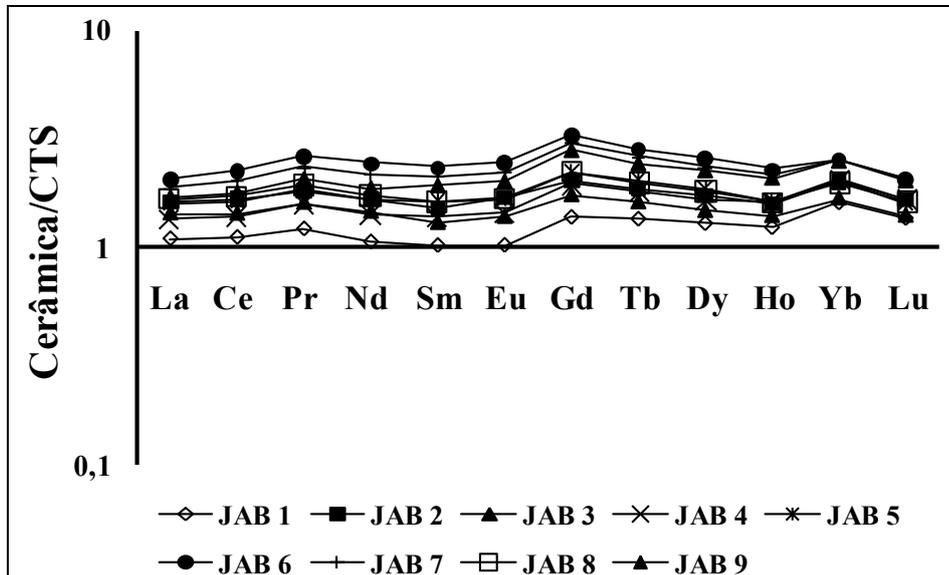


Figura 41: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra a média da crosta terrestre, segundo dados de Wedepohl (1995).

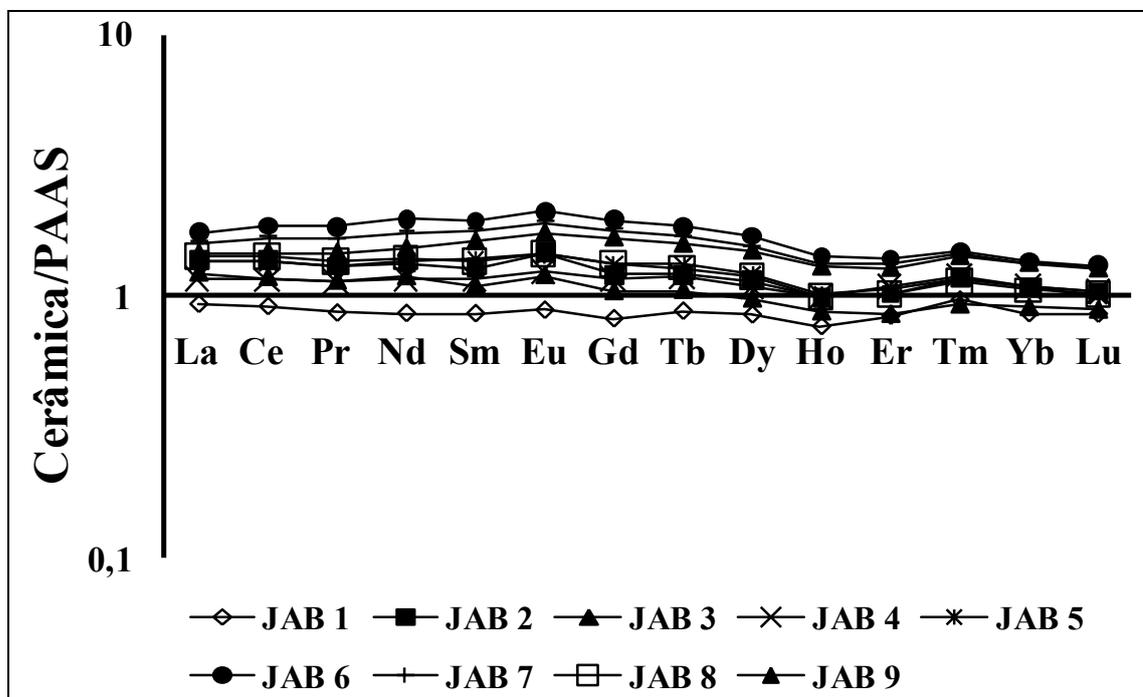


Figura 42: Normalização dos fragmentos cerâmicos contra PAAS, segundo dados de Taylor & McLennan (1985).

As concentrações de ETR nos fragmentos cerâmicos quando normalizados aos condritos (Evensen *et al.*, 1978) exibem claro enriquecimento dos ETR leves, mais moderadamente ETR pesados, e anomalia negativa de Eu (Figura 43), característico de rochas graníticas ou intermediárias o que indica que os materiais empregados na confecção das peças tiveram primariamente composição de rochas ácidas a intermediária. Todos os fragmentos apresentaram semelhante padrão de distribuição.

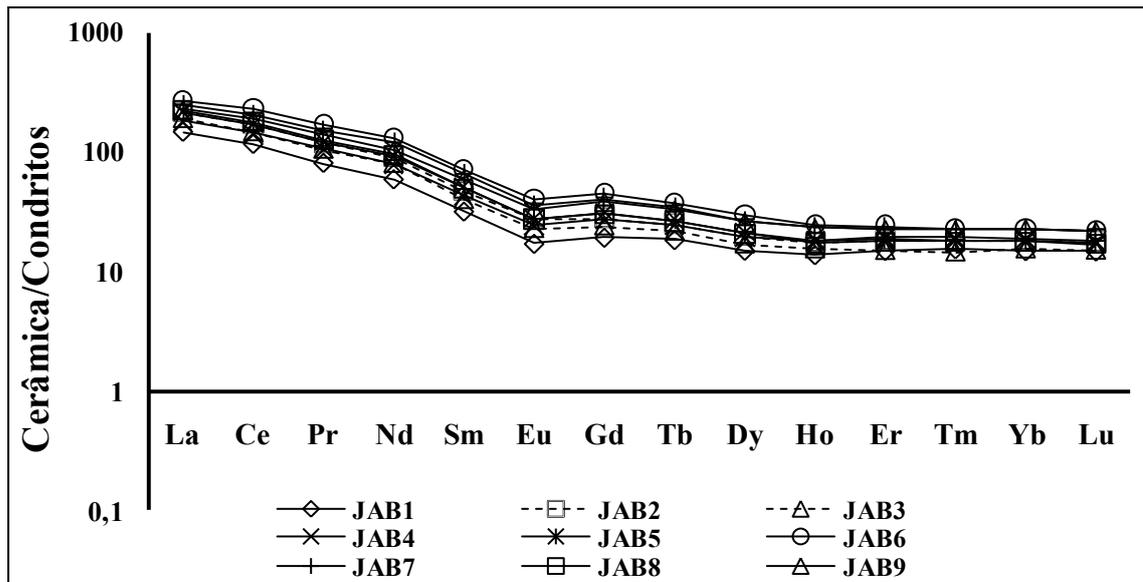


Figura 43: Normalização dos fragmentos cerâmicos a condritos utilizando dados de Evensen *et al.* (1978).

#### 4.2.7. Quantificação Mineralógica

Com base na composição química, descrita acima, se estimou quantitativamente a composição mineralógica. Quando considerado as relações estequiométricas teóricas dos minerais crandallita, goyazita, gorceixita, florencita (Ce, La e Nd) foi constatado que nem todo o conteúdo P identificado nos fragmentos está relacionado a fases minerais (Tabela 12), o que ratifica a presença de fases amorfas de P conforme já indicavam as análises de IV uma vez que mesmo no conjunto JAB1 onde a presença de crandallita não havia sido constatada por DRX foi registrada a vibração da ligação P-O. Foi admitido que todo o Ca determinado está presente na forma de crandallita bem como as concentrações de Sr, Ba, Ce, La, Nd estão totalmente relacionadas a goyazita, gorceixita e florencita (Ce, La e Nd) respectivamente, e a

concentração de K está relacionada somente a presença de muscovita. Os dados calculados estão apresentados na figura 44 e 45.

Os fosfatos de ferro são menos frequentes na natureza que fosfatos de alumínio, em ambientes oxigenados o Fe se encontra como  $Fe^{3+}$  portanto como oxi-hidroxidos. Assim, admiti-se aqui que as fases amorfas de P são correspondentes a fosfato de alumínio ( $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ ).

Tabela 12: Proporção dos membros do grupo da crandallita e fosfatos amorfos.

| Amostras     | Crandallita (%) | Goyazita (%) | Gorceixita (%) | Florencita-Ce (%) | Florencita-La (%) | Florencita-Nd (%) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) em minerais | AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (amorfo) (%) |
|--------------|-----------------|--------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|---|
| JABI-1       | 3,32            | 0,06         | 0,10           | 0,02              | 0,02              | 0,01              | 1,20  | 3,18  |
| JABI-2       | 4,58            | 0,12         | 0,14           | 0,03              | 0,03              | 0,02              | 1,66  | 4,74  |
| JABI-3       | 7,16            | 0,20         | 0,13           | 0,02              | 0,02              | 0,02              | 2,56  | 5,08  |
| JABI-4       | 10,12           | 0,71         | 0,13           | 0,02              | 0,02              | 0,02              | 3,73  | 2,80  |
| JABI-5       | 11,00           | 0,71         | 0,13           | 0,03              | 0,03              | 0,02              | 4,04  | 5,22  |
| JABI-6       | 13,29           | 0,90         | 0,13           | 0,04              | 0,03              | 0,03              | 4,89  | 6,27  |
| JABI-7       | 10,64           | 0,83         | 0,12           | 0,03              | 0,03              | 0,03              | 3,95  | 3,91  |
| JABI-8       | 15,66           | 1,83         | 0,14           | 0,03              | 0,03              | 0,02              | 5,98  | 2,84  |
| JABI-9       | 9,45            | 0,64         | 0,12           | 0,03              | 0,03              | 0,02              | 3,49  | 4,24  |
| <b>Média</b> | <b>10,12</b>    | <b>0,71</b>  | <b>0,13</b>    | <b>0,03</b>       | <b>0,03</b>       | <b>0,02</b>       | <b>3,50</b>                                   | <b>4,45</b>                                       |

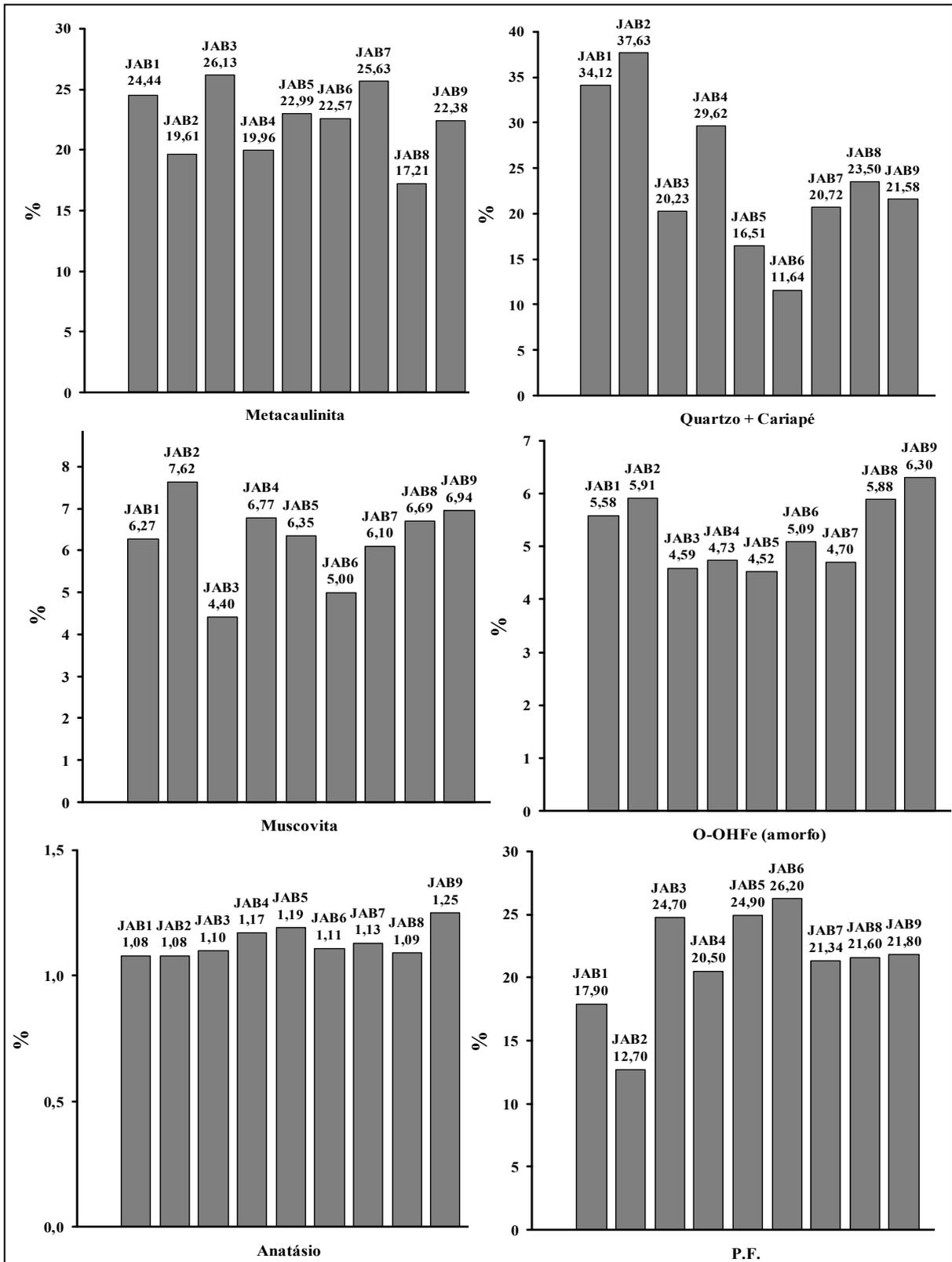


Figura 44: Estimativa da variabilidade da composição mineralógica calculada a partir da composição química nos fragmentos.

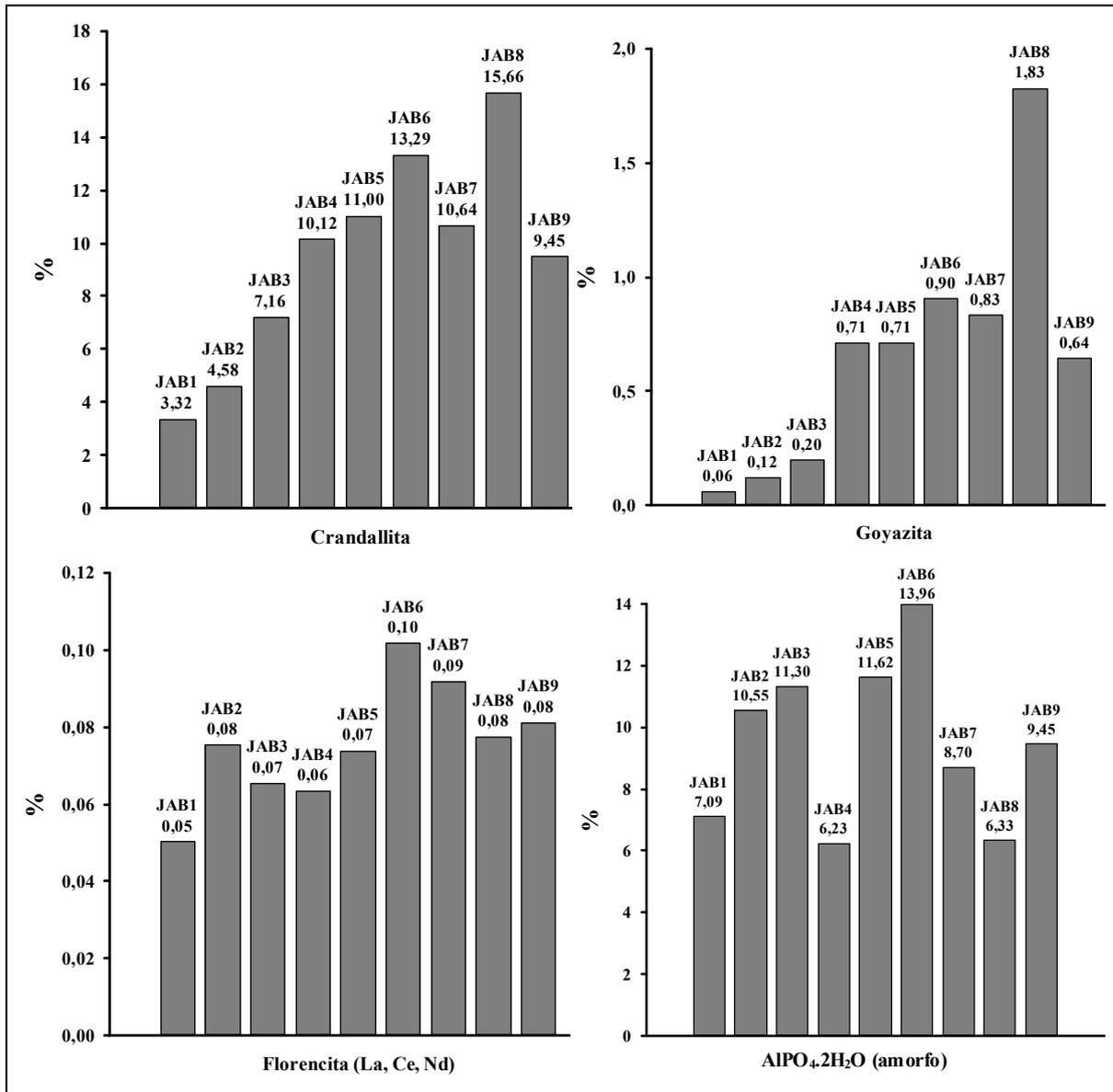


Figura 45: Estimativa da variabilidade da composição mineralógica calculada a partir da composição química nos fragmentos.

A maior variabilidade está relacionada aos fosfatos e quartzo+cariapé (temperos) o que já era previsto uma vez que não são primários. E, conseqüentemente aumentando os teores de temperos e fosfatos há diminuição da metacaulinita e perda ao fogo (P.F). Os teores de crandallita chegam a 15,66% e é o mineral fosfático mais abundante, seguido de goyazita, gorceixita e florencita (La, Ce, Nd). Os teores de fosfatos amorfos aqui interpretados como  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se aproximam aos valores de crandallita chegam até a 11,30% sendo maiores que os teores de goyazita, gorceixita e florencita em todos os fragmentos analisados.

A ocorrência de fosfatos amorfos em concentrações de 2,80 a 6,27 % deve estar relacionada à restrição de fontes reativas de Ca, e possivelmente a menores períodos de uso. Já que os fragmentos de conchas intemperizadas identificados na matriz cerâmica não são constituídos por carbonatos apenas guardam esta morfologia como demonstrado por MEV/SED, possivelmente este tempero era a principal fonte reativa de Ca.

#### 4.2.8. Fertilidade Potencial

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de fertilidade dos fragmentos cerâmicos comparados a classificação para cultivos em geral.

Os fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti apresentam pH 5,84 para fragmentos coletados na camada de TPA (A) e 5,86 para os fragmentos coletados abaixo desta camada (B), ou seja, não há variação significativa entre as duas amostras analisadas. Estes valores são classificados como bom (ou acidez média) segundo ALVAREZ V. *et al.* (1999) uma vez que esta faixa de pH é considerada adequada para a maioria das culturas. De modo geral, os valores de pH somente são considerados prejudiciais quando são inferiores a 4,5 pois indicam pobreza de Ca e Mg, altos teores de Al, alta fixação de P, ou quando estão acima de 7,5 que indicam pobreza de micronutrientes e/ou excesso de sais. Em ambos os casos restringem bastante o desenvolvimento de culturas já que indicam a existência de várias condições desfavoráveis, de outro modo, indica a baixa capacidade de liberar cátions trocáveis. Portanto, os valores aqui apresentados indicam a princípio condições gerais favoráveis de fertilidade dos fragmentos.

As amostras A e B são constituídas por 15,71 e 10,48  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  de Ca trocável respectivamente. Estes valores são classificados como muito bom segundo ALVAREZ V. *et al.* (1999). O cálcio é um elemento essencial para o crescimento vegetal uma vez que é constituinte da parede celular (pectato de cálcio na lamela média), mantém a integridade funcional das membranas. E ainda, no solo neutraliza ácidos orgânicos (quelção) evitando sua toxicidade para as plantas. Ambas as amostras analisadas apresentam valores classificados como muito bons demonstrando que este conteúdo de Ca não foi adsorvido da TPA já que mesmo amostra coletada abaixo da TPA apresenta esta classificação.

Por outro lado, já haviam sido evidenciados altos conteúdos de Ca total, quando comparados a outros fragmentos cerâmicos, relacionado à adição de conchas e outras

carapaças de mariscos (como antiplástico) a pasta argilosa o que está intimamente ligado a formação de crandallita como discutido anteriormente. A existência de cálcio trocável pode ser explicada de duas maneiras: a primeira, o intemperismo das conchas pode ter formado outras fases de cálcio associada à crandallita durante o preparo de alimentos nas peças cerâmicas, como por exemplo, fosfato monocálcico ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ) trocável facilmente absorvido pela planta, fosfato dicálcico ( $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$ ) parcialmente trocável, ou mesmo fosfato tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  a priori insolúvel, semelhante ao processo de fixação de P em solos alcalinos (grande disponibilidade de Ca). A segunda: as concentrações trocáveis de Ca já são provenientes do intemperismo da crandallita após o descarte da peça no solo uma vez que os nutrientes imobilizados na estrutura dos minerais não são perdidos, mas tornam-se disponíveis lentamente como ocorre no intemperismo das rochas. Esta segunda hipótese é ratificada pelo fato da amostra B, que apresenta menor conteúdo de Ca trocável, ser constituída por fragmentos menos intemperizados demonstrando que este parâmetro pode está ligado ao grau de conservação das peças (grau de intemperismo).

Os valores de Mg trocáveis são 0,57 e 0,18  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  nas amostras A e B respectivamente classificados como médio e baixo (Alvarez V. *et al.*, 1999). Estes valores já eram esperados pois os conteúdos de Mg total estão abaixo de 1% devido estarem relacionados apenas a presença de muscovita na pasta cerâmica. Este elemento guarda correlação positiva com o grau de intemperismo como observado para Ca trocável. O magnésio é constituinte da clorofila e atua como ativador enzimático em vários processos, tais como: metabolismo glicídico e de ácidos nucleicos daí sua importância para avaliação do desenvolvimento vegetal.

O valor de K trocável é 107  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  na amostra A e 50  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  na amostra B classificados como médio e bom respectivamente segundo Alvarez V. *et al.* (1999). No entanto, dependendo da cultura essa interpretação pode ser considerada errônea, uma vez que os teores de potássio, classificados como médios, podem ser suficientes para o desenvolvimento de determinadas culturas (Raij, 1991). Estes conteúdos devem está relacionado ao intemperismo da muscovita e microcline identificados na matriz cerâmica e é mais alta na amostra A constituída por fragmentos menos conservados. Assim como Ca e Mg, o K é um nutriente essencial para o crescimento vegetal, pois atua como ativador enzimático em vários processos metabólicos, tais como: respiração, síntese de carboidratos e

proteínas, regula a abertura e fechamentos dos estômatos e regula o transporte de carboidratos (sacarose) produzidos pelas folhas.

Não existe classificação para valores de Na trocável, do ponto de vista da fertilidade são utilizados os valores de índice de saturação de sódio (ISNa) que corresponde a porcentagem da CTC que é ocupada por Na que será discutida a seguir.

Da mesma forma que os valores encontrados para Mg trocável, os valores de acidez trocável (ou Al trocável) são classificados como médio (Alvarez V. *et al.*, 1999) para amostra A ( $0,92 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ ) e baixo (Alvarez V. *et al.*, 1999) para amostra B ( $0,31 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ ) porém o Al é um elemento extremamente tóxico a planta de uma maneira geral. No entanto este parâmetro isolado não é suficiente para avaliar sua toxicidade a plantas faz-se necessário correlacionar com saturação por Al (m) que representa a proporção que este cátion ocupa na CTC efetiva (t).

Os valores encontrados para m estão abaixo de 15% nas duas amostras e portanto são classificados como não prejudiciais ao desenvolvimento de culturas (Alvarez V. *et al.*, 1999). Os valores de Al trocáveis estão provavelmente relacionados à decomposição intempérica dos aluminossilicatos e dos aluminifosfatos constituintes da pasta argilosa que é acelerado pelo processo de queima uma vez que esta rompeu, em grande parte, a estrutura cristalina da caulinita aumentando o grau de lixiviação de Al da sua estrutura. Isto é confirmado pela correlação com o grau de conservação dos fragmentos, pois os fragmentos dos níveis mais superficiais que estão mais intemperizados apresentam o maior valor de Al trocável. Por outro lado, quando considerado a acidez potencial os valores encontrados para as duas amostras são classificados como muito elevados devido também estar ligado à presença de aluminossilicatos na matriz argilosa. A média de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total é 19,48%, e serão lentamente liberados para o solo por meio do intemperismo dos fragmentos assim como os demais elementos que os constituem.

Os valores de soma de bases (SB) encontrados para as duas amostras são classificados como muito bom (Alvarez V. *et al.*, 1999) já que este parâmetro é calculado em função dos cátions presentes. Portanto esta classificação deve-se em grande parte à contribuição dos elevados conteúdos de Ca como já apresentado.

Os valores calculados para CTC efetiva são classificados como muito bom (Alvarez V. *et al.*, 1999). Este parâmetro diz respeito as cargas que estão disponíveis para processos de

troca, ou seja, ocupadas pelos cátions trocáveis. Da mesma maneira, foram classificados os valores de CTC a pH 7 (total) que correspondem ao total de cargas negativas das amostras, ou seja, a CTC é de grande importância no que diz respeito à fertilidade do solo, uma vez que indica a capacidade total de retenção de cátions, os quais, em geral, irão tornar-se disponíveis às plantas.

Os valores calculados de saturação por bases (V) indicam que a CTC total sofreu maior contribuição dos elevados conteúdos de Ca aliado às concentrações de Mg e K, quando comparados à contribuição do Al refletida nos valores de m que são classificados como muito baixo. O conjunto A apresentou V igual a 51,1% e desta forma pode ser classificado como um material equivalente ao solo eutrófico (EMBRAPA, 1988), ou seja, fértil, mas o conjunto B apresentou V igual a 35,5% classificado como equivalente ao solo distrófico (EMBRAPA, 1988) que consiste em material pouco fértil. Porém as duas amostras apresentaram m bem abaixo de 50% e desta forma não podem ser consideradas equivalentes a solos álicos (EMBRAPA, 1988) que consiste em um material muito pobre. E por fim o índice de saturação por Na (ISNa) está abaixo de 8% o que é considerado normal (EMBRAPA, 1988) demonstrando que os teores de sódio nos fragmentos não são prejudiciais ao crescimento vegetal. Os baixos valores de ISNa já eram previstos pois os conteúdos de Na total são baixos em todos os fragmentos analisados.

Contudo, esta diferença na disponibilidade dos nutrientes à planta está relacionada com o grau de intemperismo dos fragmentos, no qual os fragmentos mais intemperizados apresentam maiores conteúdos de cátions trocáveis, no entanto é válido ressaltar que a presença destes cátions está condicionada à composição mineralógica dos fragmentos o que é reflexo da matéria prima empregada para fabricação das peças e posteriormente ao uso delas. Outro fator fundamental para a disponibilidade dos nutrientes é a condição de queima das peças já que isto influenciará diretamente no grau de conservação dos fragmentos após o descarte no solo e conseqüentemente na velocidade em que estes nutrientes serão disponibilizados.

Adicionalmente, foram avaliados o conteúdo de P-rem em ambas as amostras. A amostra A apresentou P-rem igual a 10,30 mg/L e a amostra B igual a 13,10 mg/L. Valores de P-rem inferiores a 20 mg/L indicam que o material tem alta capacidade de adsorver P (Alvarez V. *et al.*, 1999). Estes valores foram utilizados para avaliar a capacidade dos

fragmentos em disponibilizar P para o meio, uma vez que a eficiência de extração do fósforo disponível pelo método Mehlich-1, aqui utilizado, sofre grande influência da capacidade tampão. Por isso, a interpretação da disponibilidade de fósforo foi associada a características que estão relacionadas a esta capacidade tampão, como valor do fósforo remanescente.

Desta forma, amostra A é constituída por 908,10 mg/dm<sup>3</sup> e a amostra B é constituída por 1112,10 mg/dm<sup>3</sup> de P disponível, estes valores são classificados como muito bom quando considerada a faixa de 10 a 19 mg/L de P-rem (Alvarez V. *et al.*, 1999). O P é parte constituinte dos ácidos nucleicos (DNA e RNA), fosfolipídios; coenzimas (NADP), especialmente do ATP que participa de vários processos metabólicos, tais como: síntese e degradação de carboidratos, síntese de proteínas e de ácidos graxos. Por tanto é um parâmetro essencial para avaliar a fertilidade de um material já que pode ser um limitador no crescimento vegetal.

Diferentemente do comportamento observado para os cátions trocáveis (Ca, Mg e K), o maior valor de P disponível está associado aos fragmentos mais bem conservados, ou seja, menos intemperizados. Porém foram nestes fragmentos que se observaram os maiores conteúdos de fosfatos amorfos, interpretados como fosfatos de Al (AlPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) calculados a partir de dados da análise química total e mineralogia conforme apresentado anteriormente. Nos fragmentos que compõem a amostra A há, em média, 8,79% de fosfatos amorfos enquanto na amostra B a média é igual a 10,01%. Assim a maior disponibilidade de fósforo na amostra B deve esta relacionada à maior concentração de fosfato amorfo que são intemperizados mais rapidamente que a crandallita que possui estrutura cristalina.

Por fim, os conteúdos de matéria orgânica (MO) são classificados como baixo e médio para amostra B e A respectivamente. Conteúdos baixos de matéria orgânica eram esperados uma vez que o material em questão trata-se de uma matriz cerâmica.

Em resumo, para disponibilidade de Ca, Mg e K foi possível estabelecer relação somente com o grau de conservação dos fragmentos, no qual os fragmentos mais intemperizados apresentam maior disponibilidade destes nutrientes. Por outro lado, a disponibilidade de P parece sofrer maior influência da presença de fosfatos amorfos uma vez que a maior disponibilidade de P foi observada na amostra que possui maior concentração de fosfato amorfo, mesmo sendo esta amostra constituída por fragmentos mais conservados.

Como discutido anteriormente, a manutenção da fertilidade da TPA em relação aos solos normalmente encontrados na Amazônia, e mesmo em áreas circunvizinhas aos sítios, ainda é bastante discutida. Glaser *et al.* (2002; 2001) associa a fertilidade da TPA ao alto conteúdo de carbono pirogênico (carbono proveniente da combustão incompleta de matéria orgânica-  $C_{pyr}$ ) nestes solos o qual é lentamente oxidado conferindo-lhes alta capacidade de troca catiônica e, portanto, a fertilidade do solo. Isto explica a grande capacidade de troca catiônica destes solos, mas o  $C_{pyr}$  não poderia ser o responsável pela reposição dos nutrientes uma vez que sua composição química não lhe confere esta possibilidade. No entanto, diante destes resultados torna-se clara a capacidade dos fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Jabuti de liberar nutrientes para o meio após o descarte das peças o que pode estar contribuindo de forma mais contundente para a manutenção da fertilidade da TPA. Porém estes elementos estão intimamente ligados a mineralogia dos fragmentos, seja aos minerais primários (matéria prima), seja aos minerais secundários originários do uso das panelas.

Tabela 13: Resultados obtidos para os parâmetros de fertilidade nos fragmentos cerâmicos comparados as classes de interpretação de fertilidade do solo.

| Característica  | Amostras |       | <sup>1</sup> Classificação agrônômica |           |                          |                          |                    |
|---|----------|-------|---------------------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
|   | A        | B     | Muito baixo                           | Baixo     | Médio                    | Bom                      | Muito bom          |
| pH  | 5,84     | 5,86  | <4,50                                 | 4,50-5,40 | <sup>2</sup> 5,50 - 6,00 | <sup>2</sup> 6,10 - 7,00 | <sup>2</sup> >7,00 |
| Ca <sup>2+</sup> trocável (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 15,71    | 10,48 | ≤0,40                                 | 0,41-1,20 | 1,21-2,40                | 2,41 - 4,00              | >4,00              |
| Mg <sup>2+</sup> trocável (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 0,57     | 0,18  | ≤0,15                                 | 0,16-0,45 | 0,46-0,90                | 0,91 - 1,50              | >1,50              |
| K <sup>+</sup> trocável (mg/dm <sup>3</sup> )                   | 107      | 50    | ≤ 15                                  | 16-40     | 41-70                    | 71-120                   | > 120              |
| Na <sup>+</sup> trocável (mg/dm <sup>3</sup> )                  | 87,1     | 56,6  | -                                     | -         | -                        | -                        | -                  |

Continuação

| Característica  | Amostras |         | <sup>1</sup> Classificação agrônômica |                      |                         |                          |                     |
|---|----------|---------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------|
|   | A        | B       | Muito baixo                           | Baixo                | Médio                   | Bom                      | Muito bom           |
| Acidez trocável (Al <sup>3+</sup> ) (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 0,92     | 0,31    | ≤0,20                                 | 0,21-0,50            | 0,51-1,00               | <sup>8</sup> 1,01-2,00   | <sup>8</sup> >2,00  |
| Ac. potencial (H + Al) (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )              | 16,20    | 20,10   | ≤1,00                                 | 1,01-2,50            | 2,51-5,00               | <sup>8</sup> 5,01-9,00   | <sup>8</sup> >9,00  |
| <sup>3</sup> Soma de bases (SB) (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )     | 16,93    | 11,35   | ≤0,60                                 | 0,61-1,80            | 1,81-3,60               | 3,61-6,00                | >6,00               |
| <sup>4</sup> CTC efetiva (t) (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )        | 17,85    | 11,35   | ≤0,80                                 | 0,81-2,30            | 2,31-4,60               | 4,61-8,00                | >8,00               |
| <sup>5</sup> CTC pH 7 (T) (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )           | 33,13    | 31,14   | ≤1,60                                 | 1,61-4,30            | 4,31-8,60               | 8,61-15,00               | >15,00              |
| <sup>6</sup> Saturação por bases (V) (%)                                  | 51,10    | 35,50   | ≤20,00                                | 20,1-40,0            | 40,1-60,0               | 60,1-80,0                | >80,0               |
| <sup>7</sup> Saturação por Al <sup>3+</sup> (m) (%)                       | 5,20     | 2,70    | ≤15,00                                | 15,1-30,0            | 30,1-50,0               | <sup>8</sup> 50,10-75,00 | <sup>8</sup> > 75,0 |
| ISNa (%)  | 2,12     | 2,17    | -                                     | -                    | -                       | -                        | -                   |
| P-rem (mg/L)  | 10,30    | 13,10   | -                                     | -                    | -                       | -                        | -                   |
| P disponível (mg/dm <sup>3</sup> )  | 908,10   | 1112,10 | <sup>9</sup> ≤6,0                     | <sup>9</sup> 6,1-8,3 | <sup>9</sup> 8,40-11,40 | <sup>9</sup> 11,50-17,50 | <sup>9</sup> >17,50 |
| Matéria orgânica (MO) (dag./Kg)   | 2,20     | 1,94    | ≤0,70                                 | 0,71-2,00            | 2,01-4,00               | 4,01 - 7,00              | >7,00               |

(1) Alvarez V. *et al.* (1999); (2) A interpretação dessa característica nessas classes deve ser bom, alto e muito alto em lugar de médio, bom e muito bom; (3) SB = Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>; (4) t = SB + Al<sup>3+</sup>; (5) T = SB + (H + Al); (6) V = 100 SB/T; (7) m = 100 Al<sup>3+</sup>/t; (8) A interpretação dessas características nessas classes deve ser alta e muito alta em lugar de bom e muito bom. (9) Classificação adotada quando P-rem está na faixa 10 a 19 mgL<sup>-1</sup>.

#### 4.2.9. Determinação de Nutrientes Adsorvidos

Os fragmentos submetidos ao experimentos de sorção de Ca e P foram complementarmente avaliados quanto a fração adsorvida de Ca, Mg, P, Zn e Mn (Tabela 14). Os resultados obtidos demonstram que a fração adsorvida de Ca varia entre 23,01 a 27,70% do conteúdo de Ca trocável analisado anteriormente (Tabela 14). Por outro lado, a fração

adsorvida de P varia 6,47 a 7,81% do conteúdo de P disponível (Tabela 14). Estes valores ratificam o discutido anteriormente, ou seja, estes elementos fazem parte da constituição dos fragmentos e estão sendo lentamente liberados ao meio uma vez que se estivessem sendo adsorvidos do solo pelos fragmentos como defendido por Freestone *et al.* (1994) a fração adsorvida deveria representar quase 100% do conteúdo de Ca trocável e de P disponível. Diferentemente, do observado para Mg uma vez que a fração adsorvida representa de 54,76 a 95,69% do conteúdo de Mg trocável. Porém, este elemento está associado a presença de muscovita na pasta cerâmica e por tanto era esperado valores elevados para fração adsorvida. Infelizmente durante as análises de fertilidade não foram apreciados as concentrações de Mn e Zn disponíveis para comparação com a fração adsorvida dos mesmos.

Tabela 14: Concentrações de Ca, Mg, P, Zn e Mn adsorvidos comparados a concentração trocável e disponível.

| Amostras | Fração adsorvida                   |      |                    |       |      | Trocáveis                          |                   | Disponível         | Fração adsorvida <sup>1</sup> |       |      |
|----------|------------------------------------|------|--------------------|-------|------|------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|-------|------|
|          | Ca                                 | Mg   | P                  | Mn    | Zn   | Ca                                 | Mg                | P                  | Ca                            | Mg    | P    |
|          | cmol <sub>c</sub> /dm <sub>3</sub> |      | mg/dm <sub>3</sub> |       |      | cmol <sub>c</sub> /dm <sub>3</sub> |                   | mg/dm <sub>3</sub> | (%)                           |       |      |
| A        | 3,61                               | 0,31 | 67,2               | 8,40  | 2,80 | 15,71                              | 0,57              | 908,1              | 23,01                         | 54,76 | 7,40 |
| AB       | 4,94                               | 0,35 | 56,5               | 8,54  | 2,75 | 17,82 <sup>2</sup>                 | 0,44 <sup>2</sup> | 872,9 <sup>2</sup> | 27,70                         | 80,16 | 6,47 |
| B        | 2,54                               | 0,17 | 86,9               | 10,96 | 3,94 | 10,48                              | 0,18              | 1112,1             | 24,24                         | 95,69 | 7,81 |

(1) Calculada em relação a concentração trocável (Ca e Mg) e disponível (P). (2) Determinados no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências–UFPA segundo a mesma metodologia empregada pela UFV.

#### 4.2.10. Aspectos Texturais

Os fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti apresentam diferentes áreas superficiais específicas (ASE) que variam de 27,81 a 94,48 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Tabela 18). Porém é possível agrupá-los em dois grandes grupos baseado na menor variação destes valores, o primeiro compreende os conjuntos JAB1, JAB2, JAB3 e JAB4 no qual a ASE varia de 27,81 a 32,19 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. E um segundo grupo, que compreende os demais conjuntos, no qual a ASE varia de 54,02 a 94,48 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Todos os fragmentos aqui estudados apresentam ASE superior a 15,19 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> característica da metacaulinita (Zatta, 2010), estrutura proveniente do principal argilomineral

constituente da pasta argilosa como discutido anteriormente. A diferença deste valor em relação ao primeiro grupo cujo maior ASE encontrada foi de  $32,19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  está relacionada primeiramente ao fato da pasta argilosa não ser constituída unicamente por metacaulinita, e sim, também por muscovita, sílica e O-OH de ferro amorfos que devem ocasionar um moderado aumento na ASE.

Alcântara *et al.* (2007) encontrou em seu estudo a respeito de pastas argilosas constituídas por quartzo, muscovita e caulinita empregadas na confecção de cerâmica por artistas do Piauí ASE igual a  $24,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Porém ainda há uma ligeira diferença entre os valores apresentado por Alcântara *et al.*(2007) e os referentes ao primeiro grupo aqui investigados que deve estar relacionada a queima da pasta argilosa uma vez que exposição a chama propicia o desenvolvimento da porosidade, promovendo certo incremento na ASE,  $V_p$  e  $D_p$ , já que estas propriedades são reflexos do grau de desordem e vacâncias na estrutura, presença espaços ou poros (interstícios) que podem ser desenvolvidos durante o processo de queima, como por exemplo através do aumento do grau de lixiviação de alumínio das estruturas dos argilominerais, o que contribui para maior porosidade e diretamente no aumento ASE, a exemplo do apresentado por Zatta (2010), que observou ASE de  $14,47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  na caulinita e quando calcinada ( $600^\circ\text{C}$  por 4h) e conseqüentemente transformada em metacaulinita esta ASE aumentou para  $15,19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Por outro lado, quando considerado o segundo grupo no qual foi determinada ASE entre  $54,02$  e  $94,48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  parece difícil explicar esta diferença em relação ao valor encontrado por Alcântara *et al.* (2007) uma vez que a simples queima do material seja do uso cotidiano ou mesmo do processo de confecção não seria capaz de produzir um incremento desta magnitude, pois como demonstrado por Costa (2009a) e mesmo por Zatta (2010) o tratamento térmico resulta apenas em um pequeno incremento da ASE. No entanto, Zatta (2010) submeteu metacaulinita a contato com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por 4h sob aquecimento a  $60^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$  e observou o desenvolvimento ASE de  $15,19$  para  $42,94$  e  $89,51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  respectivamente, estes valores estão próximos aos valores encontrados para os fragmentos do segundo grupo. É válido ressaltar que os fragmentos que apresentam ASE mais elevadas são aqueles que apresentam maiores conteúdos de fósforo aqui relacionado ao uso cotidiano das peças e da mesma forma são aqueles que apresentam zonas relacionadas a contato prolongados com chama mais espessas. Por tanto, o incremento na ASE pode está relacionado à exposição

continuada das paredes argilosas das peças com o ácido fosfórico provenientes dos alimentos ricos em P durante o preparo e guarda dos mesmos.

Zouridakis & Tzevelekos (1999) investigaram a porosidade de cerâmicas arqueológicas provenientes de dois sítios na Grécia de idades distintas e observaram diferenças significativas entre os valores encontrados. Estes autores descrevem ASE de 17,06  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (média de 3 amostras) para o sítio com idade entre 1100BC e 750BC e 56,84  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (média de 6 amostras) para o sítio com idade entre 4300BC e 2180BC. A existência desta diferença foi atribuída ao fato de serem sítios diferentes por tanto muito possivelmente empregavam diferentes técnicas de confecção e a idade dos fragmentos uma vez que as ASE mais elevadas foram evidenciadas em amostras do sítio mais antigo, logo o tempo de exposição às intempéries poderia ter colaborado com o desenvolvimento da porosidade dos fragmentos. No caso do presente estudo foram avaliados apenas fragmentos de um mesmo sítio por tanto não há como correlacionar da ASE a idade dos materiais e sim, primeiramente a temperatura e/ou períodos de queima mais elevados o que resultaria no rompimento da estrutura cristalina dos argilominerais e posteriormente a interação entre estas paredes (agora reativas) com o ácido fosfórico dos alimentos como discutido anteriormente. Isto é ratificado pela mineralogia e análises químicas dos fragmentos.

Infelizmente, dados a respeito da porosidade de cerâmicas arqueológicas estão restritos a Zouridakis & Tzevelekos (1999) o que limita comparações e conseqüentemente a confirmação de inferências.

Os fragmentos que apresentam maiores área microporosa ( $A_m$ ) são aqueles que apresentavam o núcleo da pasta com coloração mais avermelhada, associados a temperaturas e/ou tempo de queima mais elevados (Tabela 15) o que era esperado uma vez que durante a queima, o espaço interpartículas é diminuindo devido à agregação das mesmas e conseqüentemente há o desenvolvimento da área microporosa ( $A_m$ ) e diminuição da área externa ( $A_{ext}$ ) (Figura 46).

Tabela 15: Aspectos texturais dos fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti.

| Conjunto | <sup>1</sup> ASE (m <sup>2</sup> .g) | Dp (Å) | Vp(cm <sup>3</sup> .g) | Am (m <sup>2</sup> .g) | Aext (m <sup>2</sup> .g) |
|----------|--------------------------------------|--------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| JAB1     | 31,42                                | 34,08  | 0,0533                 | 0                      | 31,42                    |
| JAB2     | 27,81                                | 14,8   | 0,0273                 | 12,05                  | 15,76                    |
| JAB3     | 31,23                                | 2,44   | 0,0414                 | 4,29                   | 26,94                    |
| JAB4     | 32,19                                | 14,05  | 0,0400                 | 9,79                   | 22,40                    |
| JAB5     | 88,40                                | 14,27  | 0,0769                 | 51,07                  | 37,33                    |
| JAB6     | 79,48                                | 14,24  | 0,0637                 | 49,59                  | 29,89                    |
| JAB7     | 54,02                                | 14,22  | 0,0467                 | 30,14                  | 23,88                    |
| JAB8     | 85,88                                | 14,64  | 0,0871                 | 76,65                  | 9,23                     |
| JAB9     | 94,38                                | 14,04  | 0,0738                 | 60,81                  | 33,57                    |

1: ASE = Am+Aext

Em todos os conjuntos analisados há predominância de microporos ( $D_p < 20 \text{ \AA}$ ) exceto no conjunto JAB1 no qual há predominância de mesoporos ( $20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$  segundo a classificação UIPAC (Tabela 18). Porém isothermas observadas em todos os fragmentos cerâmicos assemelham-se a isoterma do tipo IV, que indica a presença de microporos associados à mesoporos (Rodella, 2001) e típica de sólidos que contêm aglomerados de partículas que formam poros tipo fenda com nenhuma uniformidade no tamanho e/ou na forma (Leofanti et al, 1998) reflexo do aumento de coesão entre as partículas após a queima e da heterogeneidade da pasta empregada para fabricação das peças.

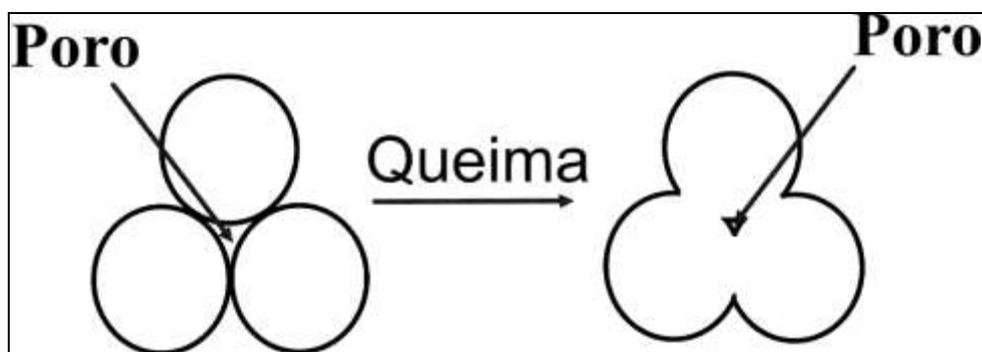


Figura 46: Desenvolvimento da Am após a queima da cerâmica.

### 4.3. EXPERIMENTO DE SORÇÃO DE CÁLCIO E FÓSFORO

#### 4.3.1. Efeito Tamanho do Fragmento na Dessorção de Ca e P

Os resultados dos estudos a respeito do efeito do tamanho dos fragmentos sobre a quantidade de Ca e P desorvido ( $\%Ca_{Dess}$ ,  $\%P_{Dess}$ ) estão apresentados na Tabela 16 e nas figuras 47, 48, 49 e 50. Quando considerado o contato com a solução 1, os valores de  $\%Ca_{Dess}$  variam entre 0,54 a 1,05 %. A amostra A apresentou maior  $\%Ca_{Dess}$  (0,78 %) para os fragmentos maiores (4-6 mm) enquanto as amostras AB e B apresentaram maiores valores de  $\%Ca_{Dess}$  (1,05 e 0,91 % respectivamente) para os fragmentos menores (< 4 mm).

Por outro lado os valores  $\%P_{Dess}$  variam entre 0,11 e 0,28 %. As amostras A e AB demonstram que quanto menor o tamanho dos fragmentos maior a quantidade de P desorvido ( $\%P_{Dess}$ ). Porém esta relação é mais significativa na amostra AB uma vez que os valores referentes a amostra A são muito próximos entre si. Enquanto, a amostra B com fragmentos de 4 a 6 mm apresentou maior  $\%P_{Dess}$  quando comparado a amostra de fragmentos menores porém, da mesma maneira que a amostra A, os valores são muito próximos entre si. Portanto, não foi possível estabelecer uma relação clara entre as  $\%Ca_{Dess}$  e  $\%P_{Dess}$  e o tamanho dos fragmentos (na faixa aqui estudada) o que deve estar ligado ao fato de que estes fragmentos não serem homogêneos, ou seja, são resultante da associação de vários materiais com propriedades texturais, composição química e mineralógica distintas.

Os maiores valores de  $\%P_{Dess}$  foram observados na amostra B o que está associado ao fato destes fragmentos apresentarem maiores conteúdos de fosfatos amorfo como discutido anteriormente. Assim, a maior capacidade de liberação de P deve sofrer maior influência da fase a que este P está relacionado do que ao tamanho do fragmento, no entanto é válido ressaltar que menor tamanho do fragmento, significa maior área de contato o que deve facilitar o processo. O tamanho do fragmento parece ter maior influência sobre a liberação de Ca uma vez que as diferenças encontradas entre os valores apresentam maior variabilidade enquanto os valores encontrados para P são muito próximos entre si quando considerada uma mesma amostra.

Tabela 16: Efeito tamanho do fragmento na % Ca<sub>Dess</sub> e %P<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; pH = 4,5± 0,1.

| Amostra | Tamanho dos fragmentos (mm) | % Ca <sub>Dess</sub> | % P <sub>Dess</sub> | % Ca <sub>Dess</sub> | % P <sub>Dess</sub> |
|---------|-----------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|         |                             | Solução 1            |                     | Solução 2            |                     |
| A       | < 4                         | 0,54                 | 0,20                | 0,87                 | 0,34                |
| A       | 4 a 6                       | 0,78                 | 0,19                | 0,70                 | 0,35                |
| AB      | < 4                         | 1,05                 | 0,22                | 1,26                 | 0,31                |
| AB      | 4 a 6                       | 0,66                 | 0,11                | 0,70                 | 0,28                |
| B       | < 4                         | 0,91                 | 0,26                | 0,90                 | 0,47                |
| B       | 4 a 6                       | 0,80                 | 0,28                | 0,72                 | 0,39                |

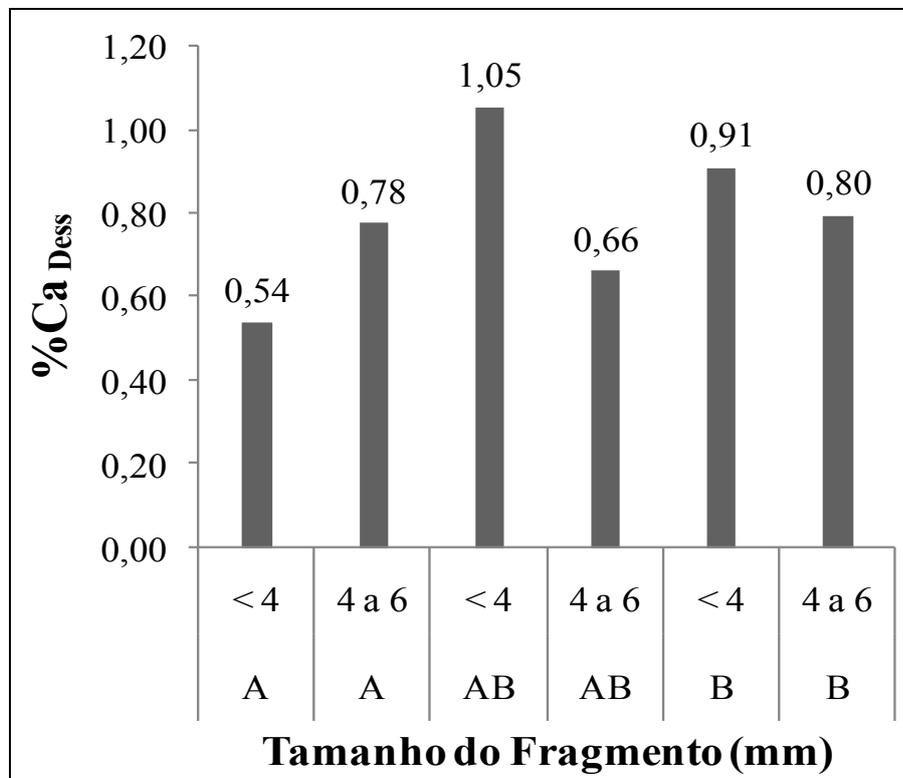


Figura 47: Efeito tamanho do fragmento na %Ca<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; Solução 1; pH = 4,5± 0,1.

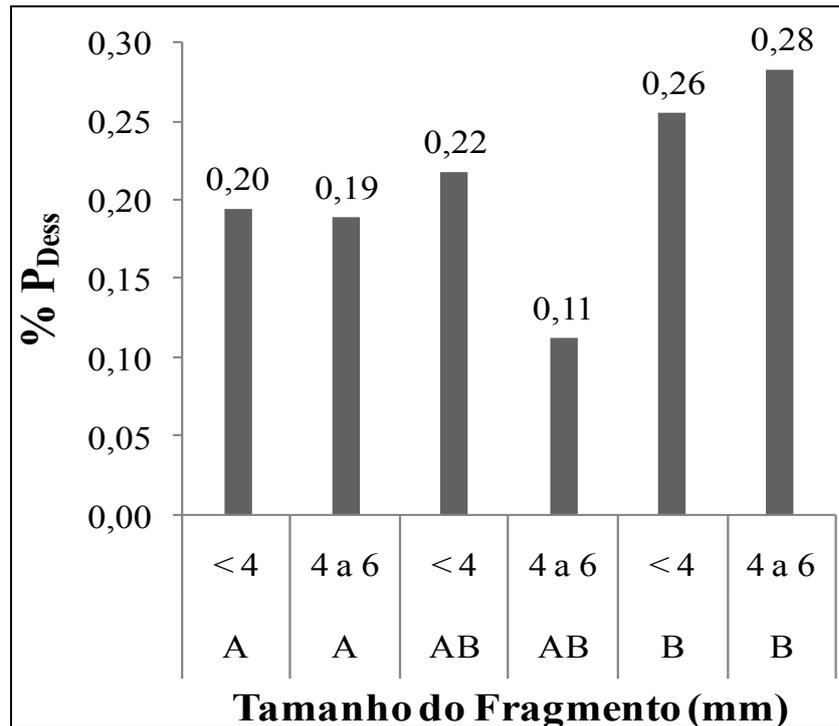


Figura 48: Efeito tamanho do fragmento na %P<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; Solução 1; pH = 4,5± 0,1.

Por outro lado, quando considerado a exposição à solução 2, os valores da amostra A continuam sendo muito próximos entre si mas há maior afastamento entre os valores referentes a amostras AB e B e em ambos os casos apresentam maiores valores de %P<sub>Dess</sub> as amostras com fragmento de menor tamanho mostrando a influencia da superfície de contato no processo de liberação de P, o mesmo foi observado para a liberação de Ca em todas as amostras inclusive para amostra A (Figura 49 e Figura 50). Igualmente ao observado quando considerado a exposição a solução 1, os valores de %Ca<sub>Dess</sub> apresentam maior variabilidade quando confrontados a valores de %P<sub>Dess</sub> ratificando que o processo de liberação de Ca sofre maior influencia que a liberação de P.

Desta forma, é possível estabelecer que o processo de liberação de Ca e P pelos fragmentos cerâmicos, aqui estudados, sofrem influencia da heterogeneidade deste material bem como da superfície de contato entre a solução extratora e os fragmentos.

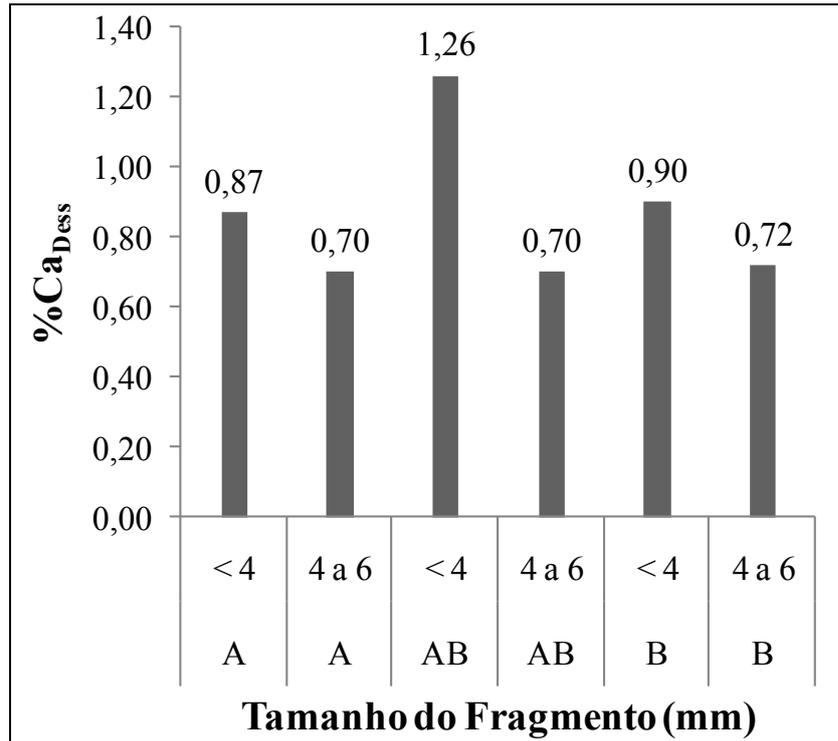


Figura 49: Efeito tamanho do fragmento do fragmento na %Ca<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; Solução 2; pH = 4,5± 0,1.

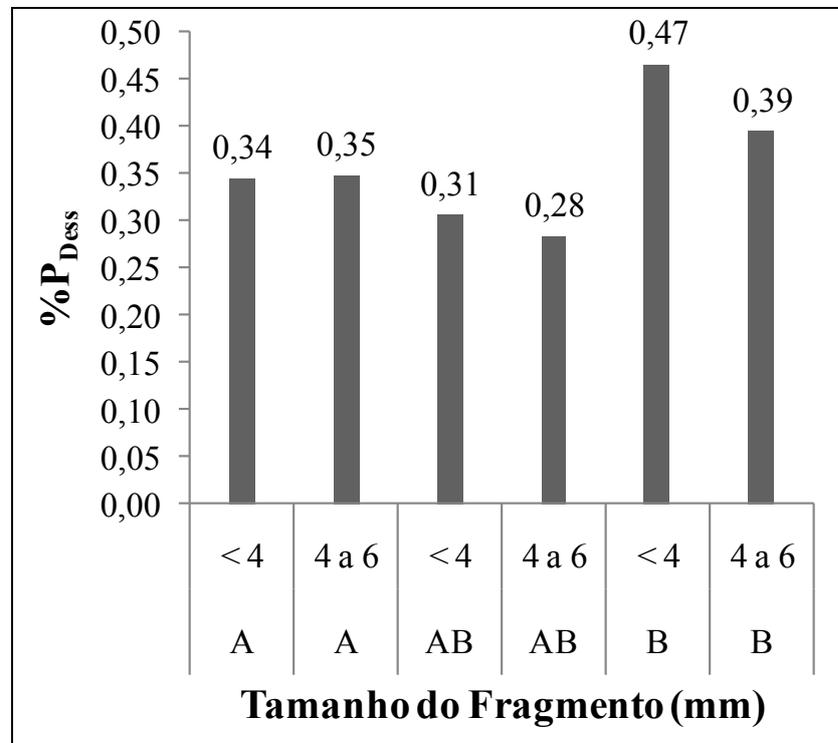


Figura 50: Efeito tamanho do fragmento do fragmento na %P<sub>Dess</sub>. Condições : t = 54 dias; Solução 2; pH = 4,5± 0,1.

### 4.3.2. Efeito Concentração inicial da solução na Dessorção de Ca e P.

Os resultados dos estudos a respeito do efeito da concentração inicial da solução sobre a quantidade de Ca e P desorvido ( $\%Ca_{Dess}$ ,  $\%P_{Dess}$ ) estão apresentados na Tabela 17 e nas figuras 51, 52, 53 e 54. Quando considerado menor tamanho de fragmento todas as amostras, exceto a amostra B, apresentaram maior  $\%Ca_{Dess}$  quando expostas a solução 2. No entanto, a amostra B que apresentou comportamento distinto tem valores muito próximos entre si (0,90 e 0,91).

A  $\%P_{Dess}$  é maior quando os fragmentos são expostos a solução 2 em todas as amostras analisadas independentemente do tamanho do fragmento. Diferentemente da  $\%Ca_{Dess}$  que para as amostras A e B (4 a 6 mm) apresentaram maiores valores quando submetidos a contato com a solução 1.

Tabela 17: Efeito concentração inicial da solução sob  $\%Ca_{Dess}$  e  $\%P_{Dess}$ . Condições:  $t = 54$  dias;  $pH = 4,5 \pm 0,1$ .

| Amostra | Solução | $\%Ca_{Dess}$ | $\%P_{Dess}$ | $\%Ca_{Dess}$ | $\%P_{Dess}$ |
|---------|---------|---------------|--------------|---------------|--------------|
|         |         | < 4 mm        |              | 4 a 6 mm      |              |
| A       | 1       | 0,54          | 0,20         | 0,78          | 0,19         |
| A       | 2       | 0,87          | 0,34         | 0,70          | 0,35         |
| AB      | 1       | 1,05          | 0,22         | 0,66          | 0,11         |
| AB      | 2       | 1,26          | 0,31         | 0,70          | 0,28         |
| B       | 1       | 0,91          | 0,26         | 0,80          | 0,28         |
| B       | 2       | 0,90          | 0,47         | 0,72          | 0,39         |

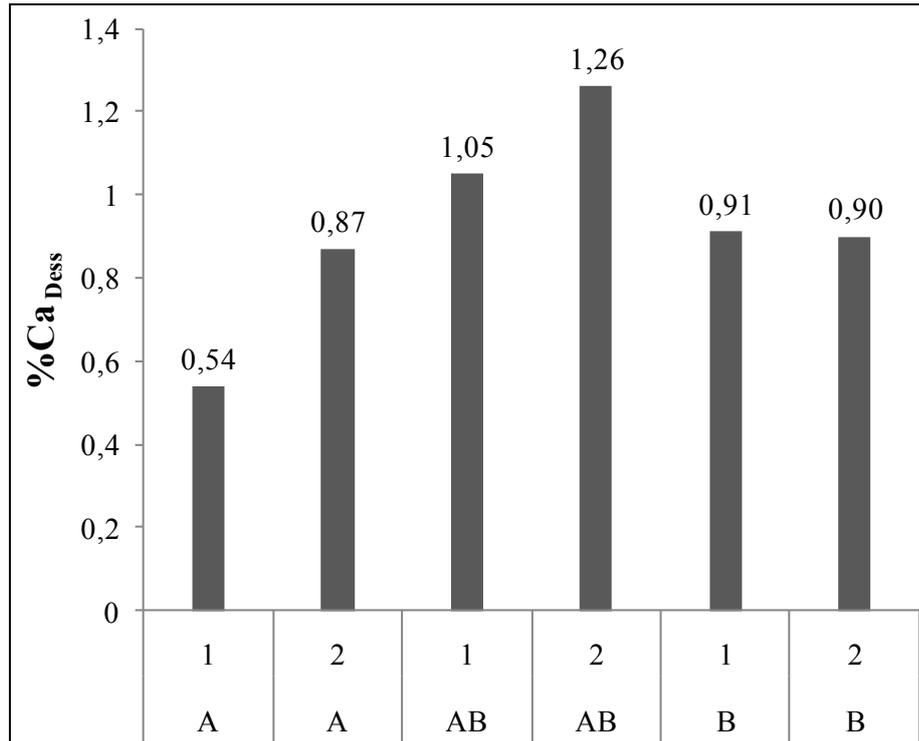


Figura 51: Efeito da concentração inicial da solução sob a %Ca<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; fragmentos <4 mm; pH = 4,5± 0,1.

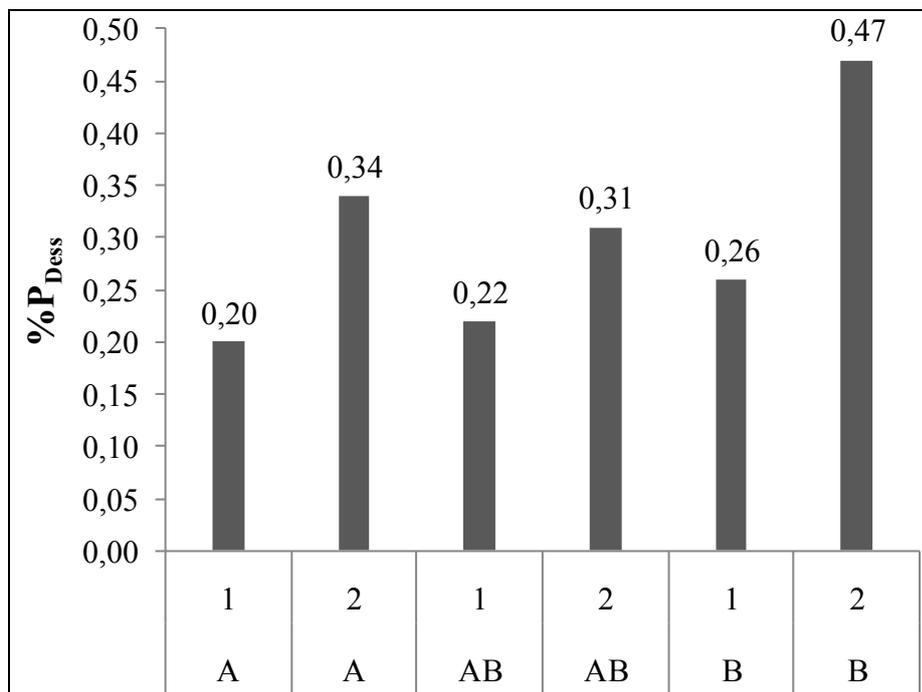


Figura 52: Efeito da concentração inicial da solução sob a %P<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; fragmentos <4 mm; pH = 4,5± 0,1.

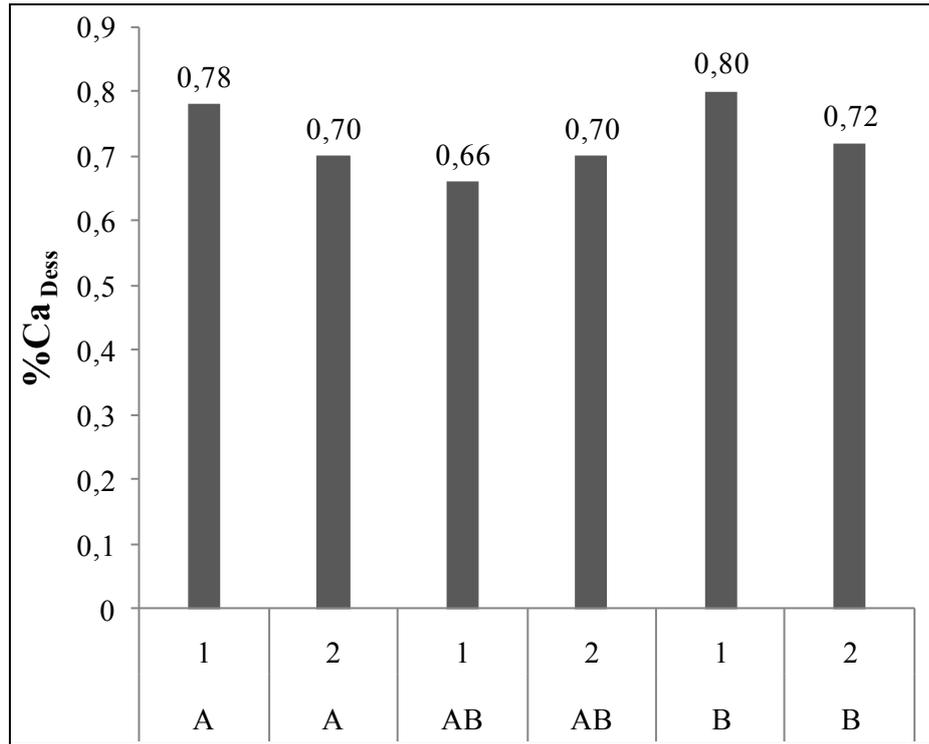


Figura 53: Efeito da concentração inicial da solução sobre a %Ca<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; fragmentos 4 a 6 mm; pH = 4,5± 0,1.

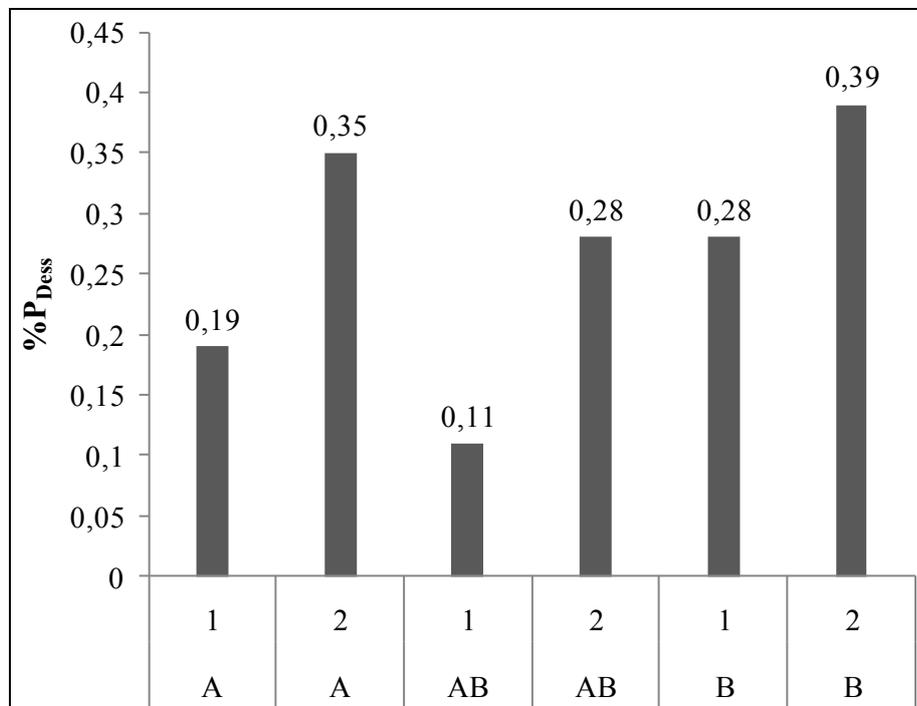


Figura 54: Efeito da concentração inicial da solução sobre a %P<sub>Dess</sub>. Condições: t = 54 dias; fragmentos 4 a 6 mm; pH = 4,5± 0,1.

O diagrama de Pareto para a amostra A demonstra que o tamanho do fragmento influencia menos a liberação de Ca quando comparado a concentração inicial da solução, porém a interação entre dos dois efeitos influenciam mais este processo do que os efeitos isoladamente (Figura 55). Diferentemente, do observado para o processo de liberação de P que é mais influenciado pela concentração inicial da solução seguido pela interação dos efeitos isolados, o tamanho dos fragmentos parecem não influenciar este processo (Figura 56).

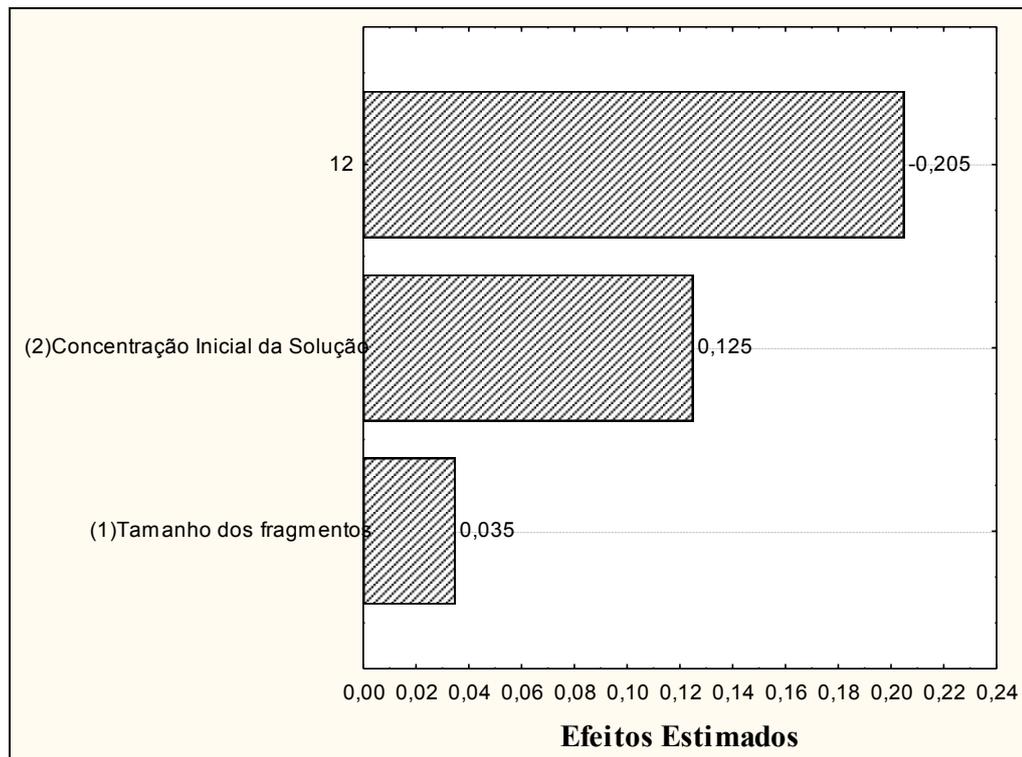


Figura 55: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a  $\%Ca_{Dess}$  na amostra A. 12: Interação entre os fatores tamanho dos fragmentos (1) e concentração inicial da solução (2).

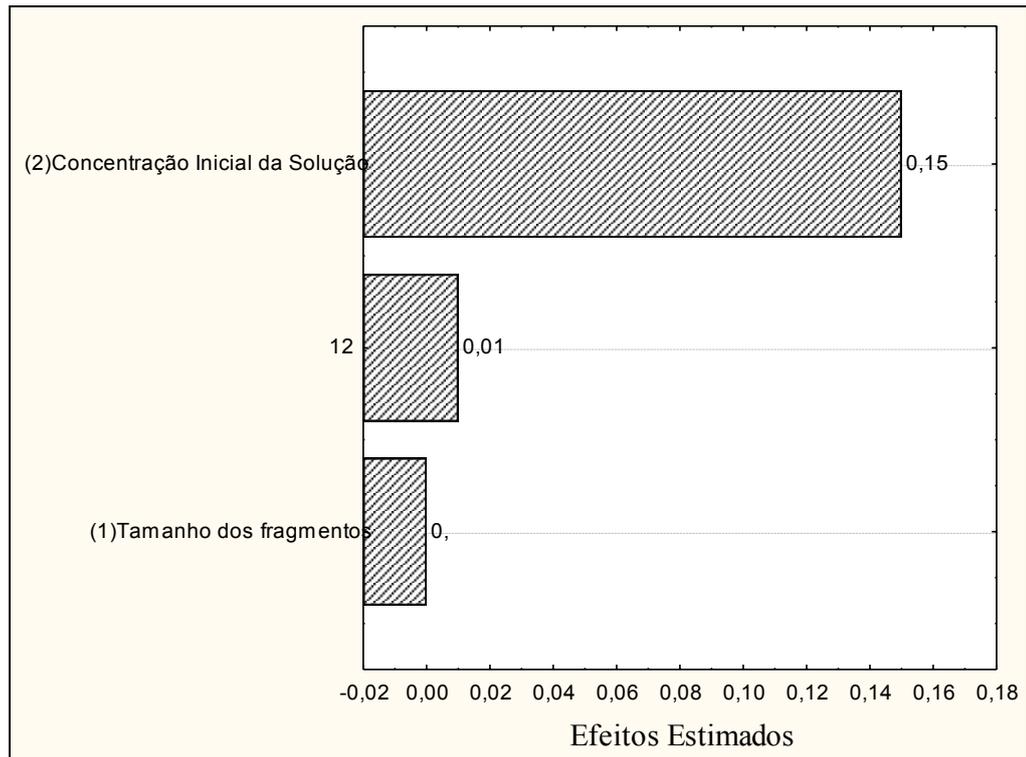


Figura 56: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a  $\%P_{Dess}$  na amostra A. 12: Interação entre os fatores tamanho dos fragmentos (1) e concentração inicial da solução (2).

O diagrama de Pareto para a amostra AB demonstra que o tamanho do fragmento influencia mais a liberação de Ca quando comparado a concentração inicial da solução e a interação entre estes dois efeitos (Figura 57). Os valores aqui encontrados mostram que a liberação de Ca sofreu maior influência das variáveis independentes consideradas do que a amostra A. Igualmente, a liberação Ca nesta amostra, o fator menos influente sob a  $\%P_{Dess}$  é a interação entre os efeitos individuais, porém o fator mais influente é a concentração inicial da solução como observado na amostra A (Figura 58).

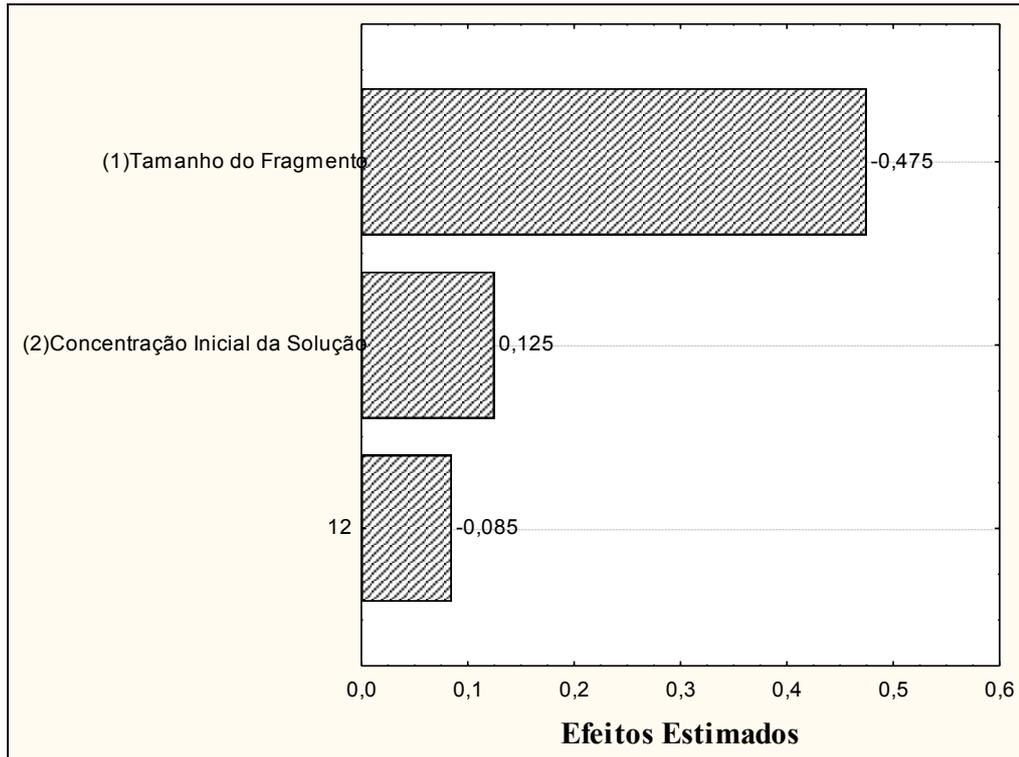


Figura 57: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a  $\%Ca_{Dess}$  na amostra AB. 12: Interação entre os fatores tamanho dos fragmentos (1) e concentração inicial da solução (2).

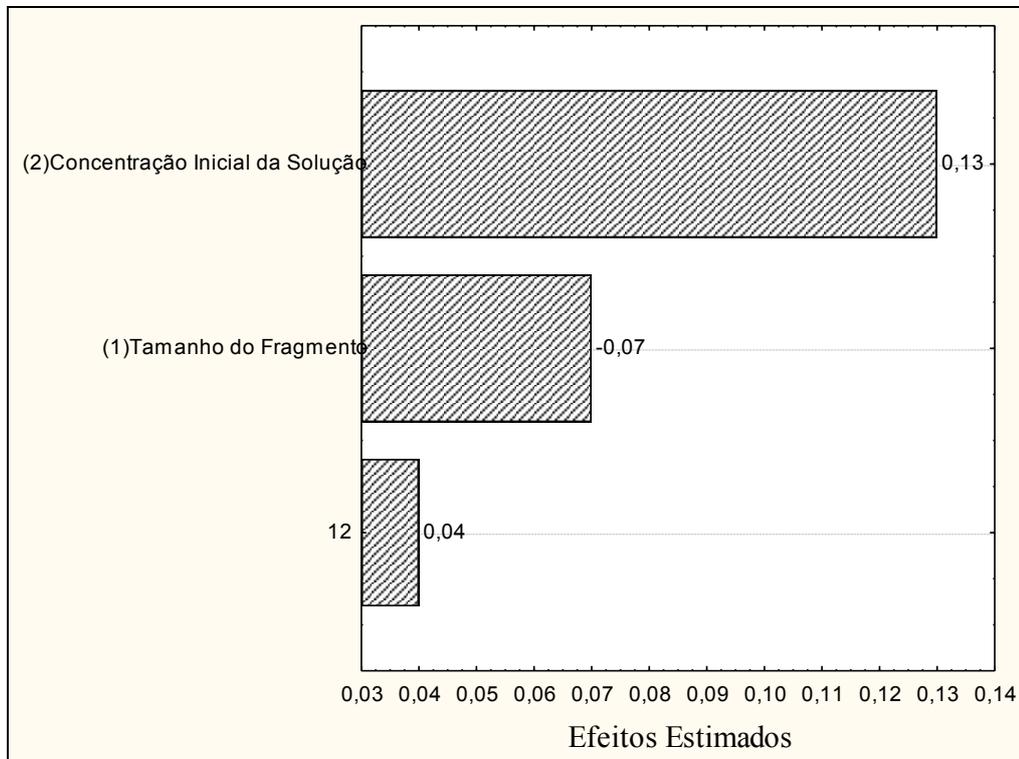


Figura 58: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a  $\%P_{Dess}$  na amostra AB. 12: Interação entre os fatores tamanho dos fragmentos (1) e concentração inicial da solução (2).

O diagrama de Pareto para a amostra B demonstra que o tamanho do fragmento é fator que mais influencia a liberação de Ca quando comparado a concentração inicial da solução, e a interação entre dos dois efeitos isoladamente (Figura 59). Diferentemente, do observado para o processo de liberação de P que é mais influenciado pela concentração inicial da solução seguido pela interação dos efeitos isolados e o tamanho dos fragmentos comportamento semelhante ao apresentado pela amostra A (Figura 60).

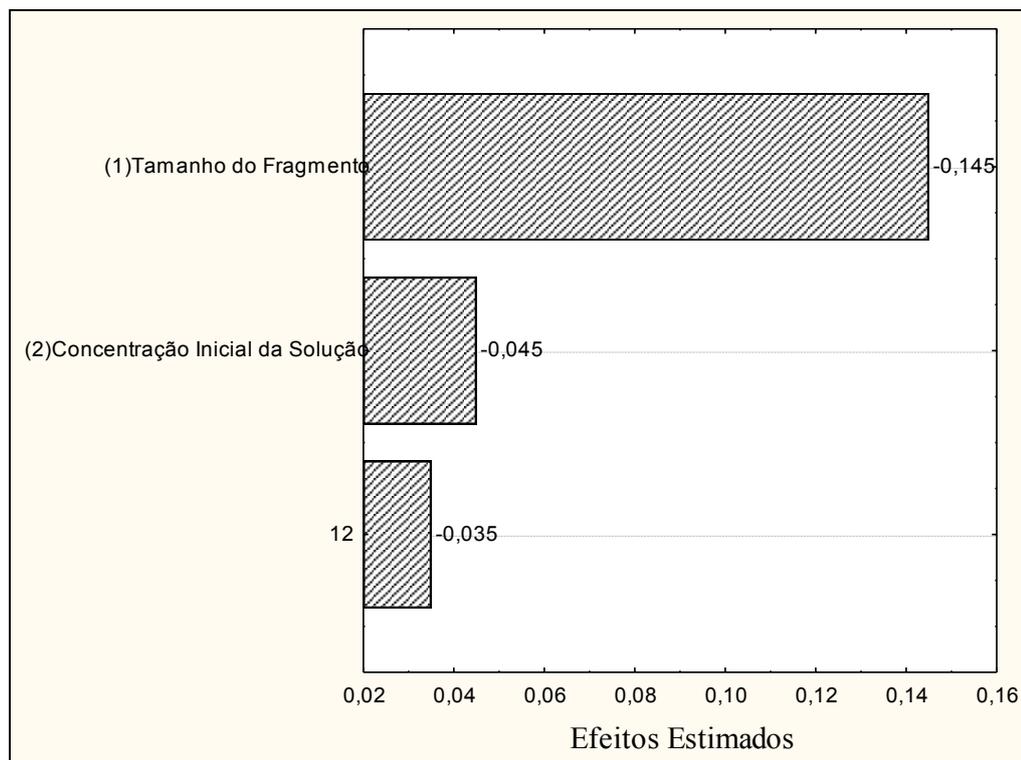


Figura 59: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a  $\%Ca_{Dess}$  na amostra B. 12: Interação entre os fatores tamanho dos fragmentos (1) e concentração inicial da solução (2).

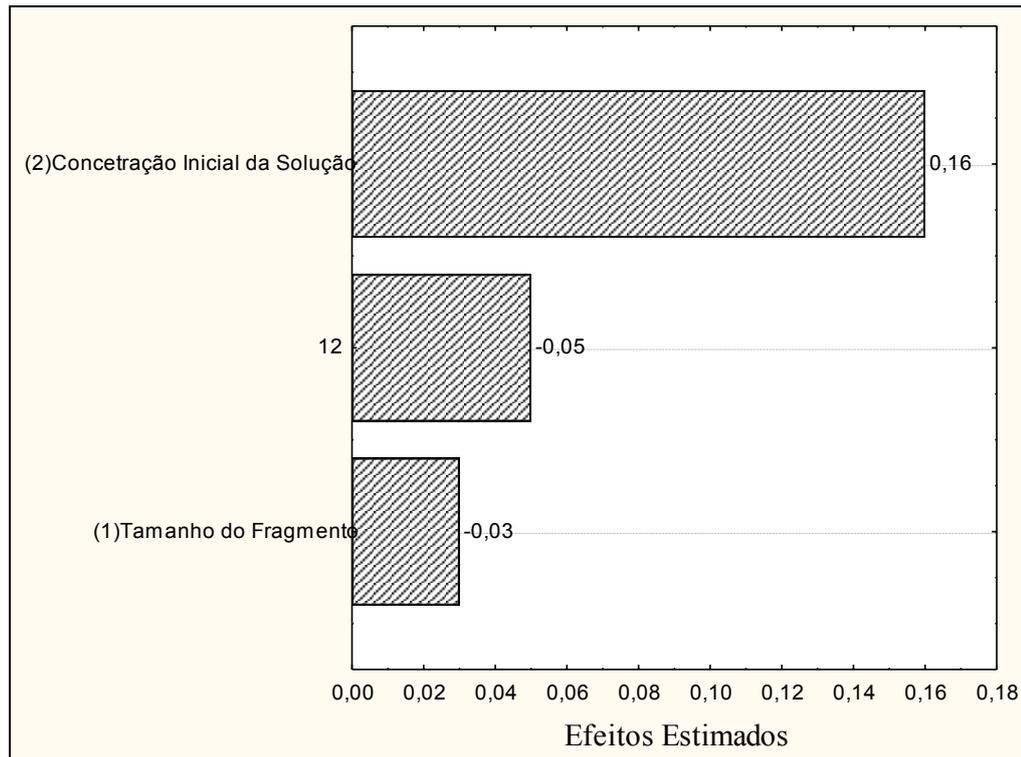


Figura 60: Diagrama de Pareto dos efeitos sob a  $\%P_{Dess}$  na amostra B. 12: Interação entre os fatores tamanho dos fragmentos (1) e concentração inicial da solução (2).

Em suma, a liberação de P tem como fator mais influente a concentração inicial da solução em todas as amostras estudadas, no qual as amostras A e B apresentam exatamente a mesma ordem de significância: concentração inicial da solução > interação entre os dois fatores > tamanho dos fragmentos, e amostra AB difere no fato do tamanho dos fragmentos apresentarem maior significância que a interação entre os efeitos. Por outro lado, a liberação de Ca apresenta comportamento menos uniforme. O tamanho dos fragmentos é mais influente nas amostras AB e B que apresentam mesma ordem de significância: tamanho dos fragmentos > concentração inicial da solução > interação entre os dois fatores isoladamente. Já amostra A apresenta comportamento distinto, no qual a interação entre os fatores é mais influente e o fator menos influente é o tamanho dos fragmentos.

Desta forma, é possível estabelecer que tamanho dos fragmentos e concentração inicial da solução não são os únicos fatores que influenciam a liberação de Ca e P uma vez que não foi possível estabelecer uma relação clara entre estes fatores e a liberação de Ca e P pelos fragmentos cerâmicos.

### 4.3.3. Isotermas de Dessorção de Ca e P

As constantes de Langmuir e Freundlich e os coeficientes de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos usando os modelos mencionados são apresentados na Tabela 18. Observa-se juntamente com as figuras 61 a 66 que a equação de Langmuir é a que melhor reproduz os dados experimentais para dessorção de Ca, em todas as amostras estudadas.

O modelo Langmuir baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (Amuda *et al.*, 2007). Desta forma, é possível inferir que adsorção de Ca ocorreu em uma monocamada sobre a superfície contendo um número finito de sítios adsorventes uniformes; segundo uma afinidade iônica que independe da quantidade de material adsorvido, não havendo interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos (Langmuir, 1918; Wu *et al.*, 2009).

O parâmetro  $R_L$  demonstra que a dessorção é favorável (Tabela 19) e os valores de  $K_F$  são inferiores a 24 o que indica pequena capacidade de dessorção (Lanças *et al.*, 1994) (Tabela 20), ou seja, a dessorção de Ca, ainda que favorável, está ocorrendo lentamente. Estes dados demonstram a capacidade dos fragmentos de cerâmica arqueológica de liberar Ca para meio, podendo assim contribuir para manutenção da fertilidade da TPA. E mais, o fato desta dessorção ocorrer lentamente é favorável a esta contribuição ao longo do tempo.

As isotermas de dessorção Ca assemelham-se tipo I, que indica que os poros excedem um pouco o diâmetro molecular (Gregg & Sing, 1982). Os ensaios de adsorção gasosa já revelaram a presença de macroporos. Segundo Giles *et al.* (1960) estas formas são classificados tipicamente como isotermas do tipo L (de Langmuir) que possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos o que foi previsto pelo fator  $1/n$  que já indicava isoterma do tipo L (Tabela 21).

Tabela 18: Dados do ajuste aos modelos Langmuir e Freundlich a partir das isotermas experimentais de dessorção de Ca.

| Amostras   | Langmuir  |         |        | $R_L$  | Freundlich |         |        | $1/n$  |
|------------|-----------|---------|--------|--------|------------|---------|--------|--------|
|            | $Q_{max}$ | $K_L$   | $R^2$  |        | $K_F$      | $n$     | $R^2$  |        |
| A <4mm     | 2,1850    | 18,4703 | 0,9699 | 0,0236 | 0,2591     | 2,0347  | 0,9532 | 0,4915 |
| A 4 a 6mm  | 4,4704    | 47,7935 | 0,9891 | 0,0046 | 0,17745    | 1,4962  | 0,9818 | 0,6684 |
| AB <4mm    | 6,6761    | 63,3268 | 0,9805 | 0,0024 | 0,2500     | 1,5809  | 0,9729 | 0,6325 |
| AB 4 a 6mm | 5,4169    | 68,7823 | 0,9877 | 0,0027 | 0,1217     | 1,3045  | 0,9842 | 0,7666 |
| B <4mm     | 4,52663   | 59,2998 | 0,9909 | 0,0037 | 0,1096     | 1,28505 | 0,9838 | 0,7782 |
| B 4 a 6mm  | 3,5671    | 46,0916 | 0,9874 | 0,0060 | 0,1123     | 1,3291  | 0,9773 | 0,7524 |

Tabela 19: Classificação da Dessorção segundo o parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (Hall *et al.*, 1966).

| $R_L$         | Classificação da Dessorção |
|---------------|----------------------------|
| $R_L > 1$     | Desfavorável               |
| $R_L = 1$     | Linear                     |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável                  |
| $R_L = 0$     | Irreversível               |

Tabela 20: Classificação da dessorção segundo  $K_F$  (Lanças *et al.*, 1994).

| $K_F$ .  | Classificação da Dessorção |
|----------|----------------------------|
| 0 a 24   | Pequena                    |
| 25 a 49  | Média                      |
| 50 a 149 | Grande                     |
| >150     | Elevada                    |

Tabela 21: Classificação da isoterma segundo o parâmetro  $1/n$  (Sheindorf *et al.*, 1981).

| $1/n$     | Classificação da isoterma |
|-----------|---------------------------|
| $1/n > 1$ | Tipo S                    |
| $1/n = 1$ | Linear                    |
| $1/n < 1$ | Tipo L                    |

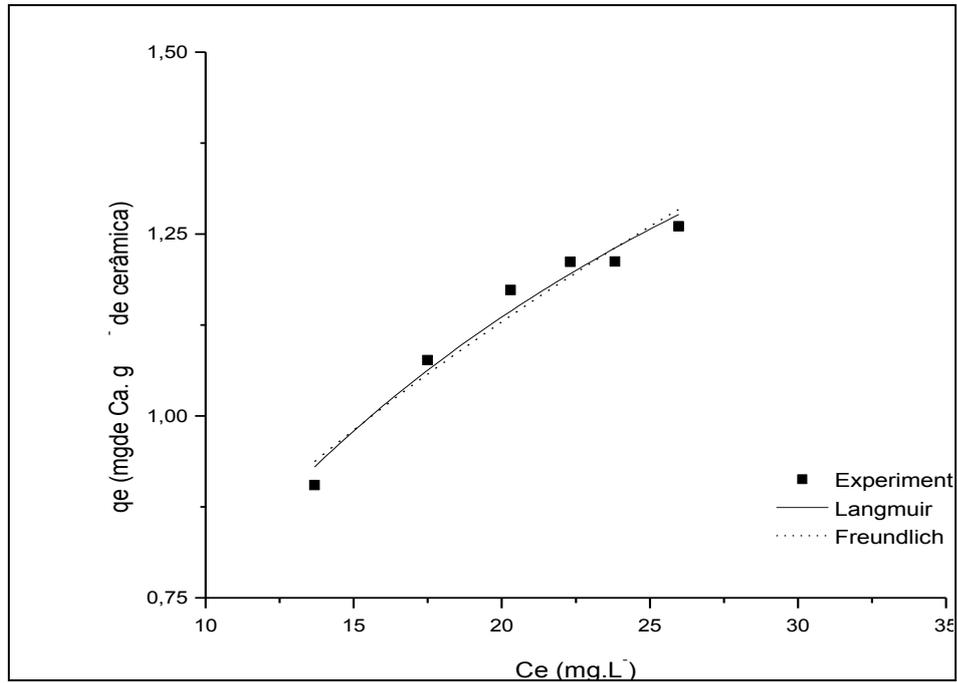


Figura 61: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra A (<4 mm).

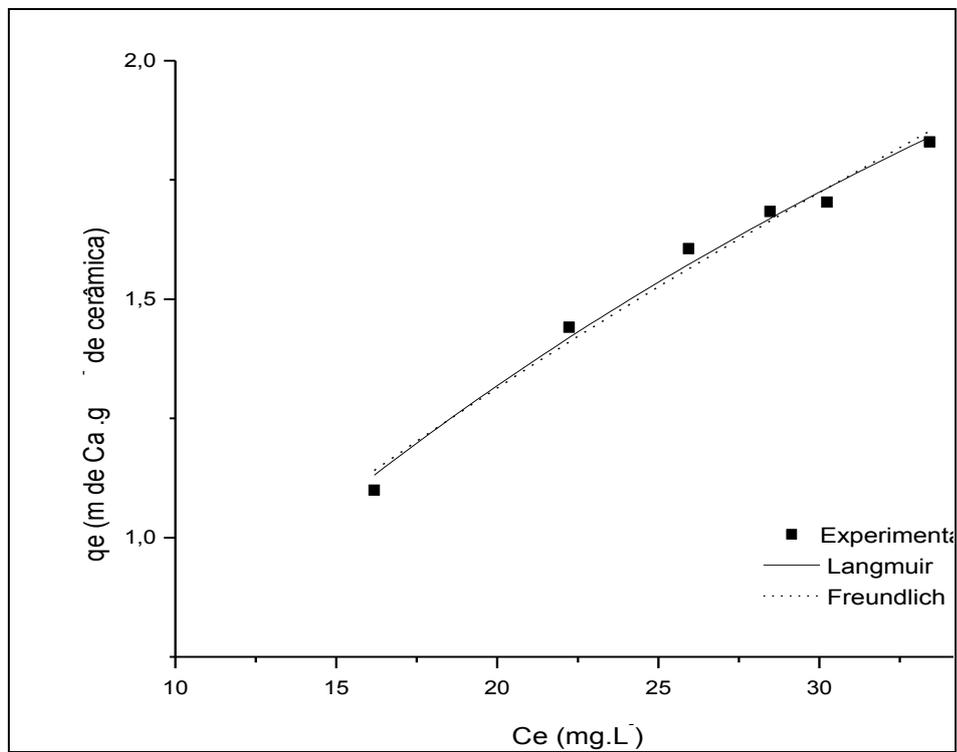


Figura 62: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra A (4 a 6 mm).

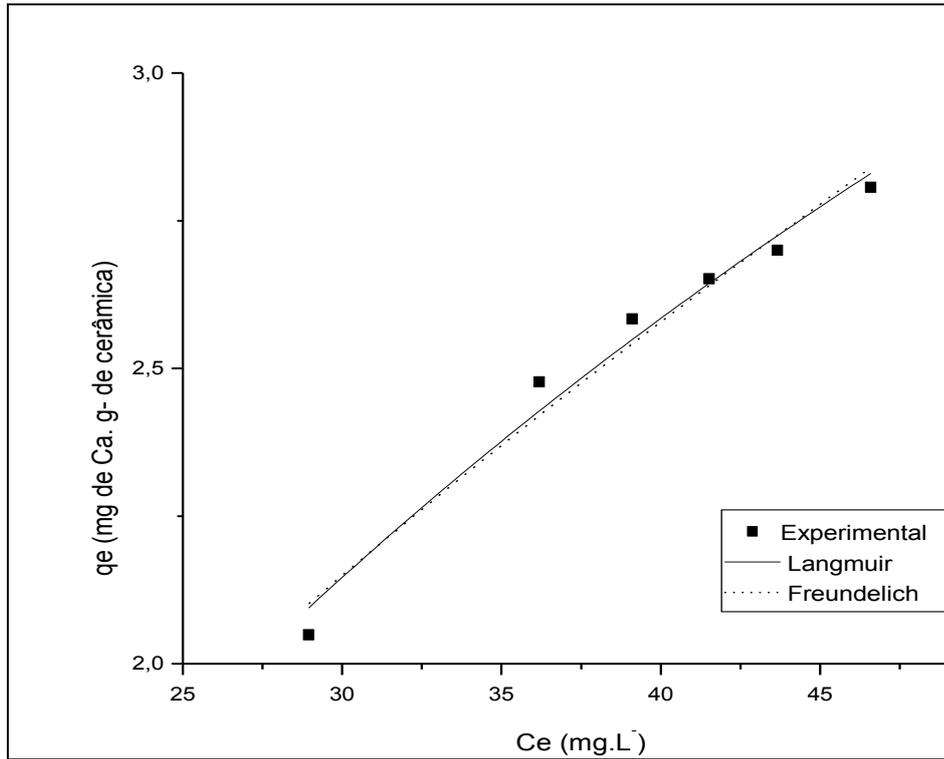


Figura 63: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra AB (<4 mm).

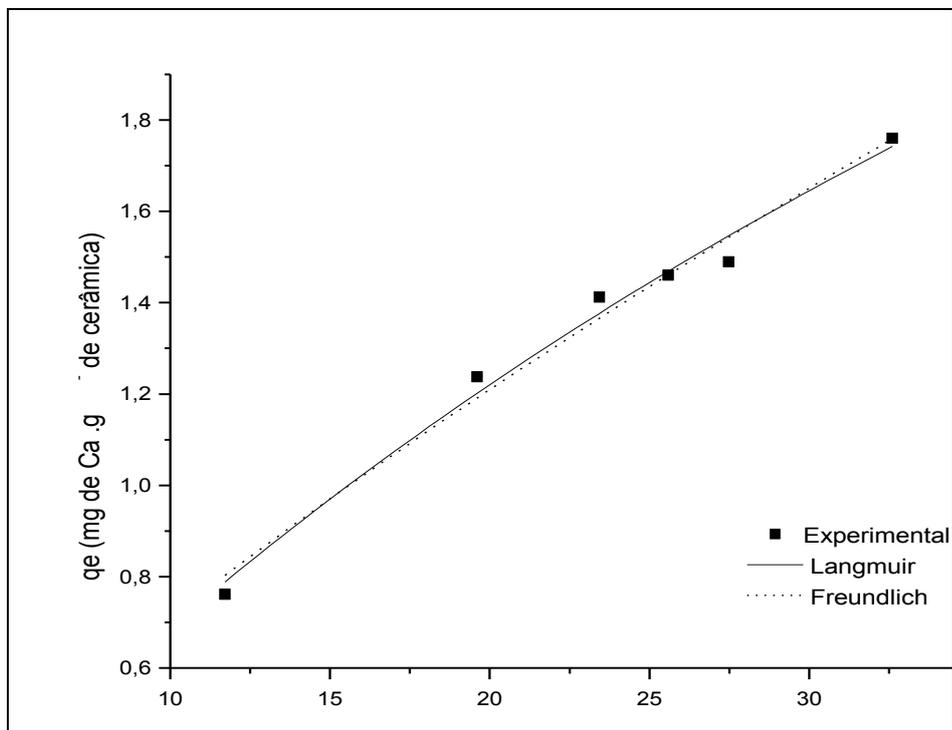


Figura 64: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra AB (4 a 6 mm).

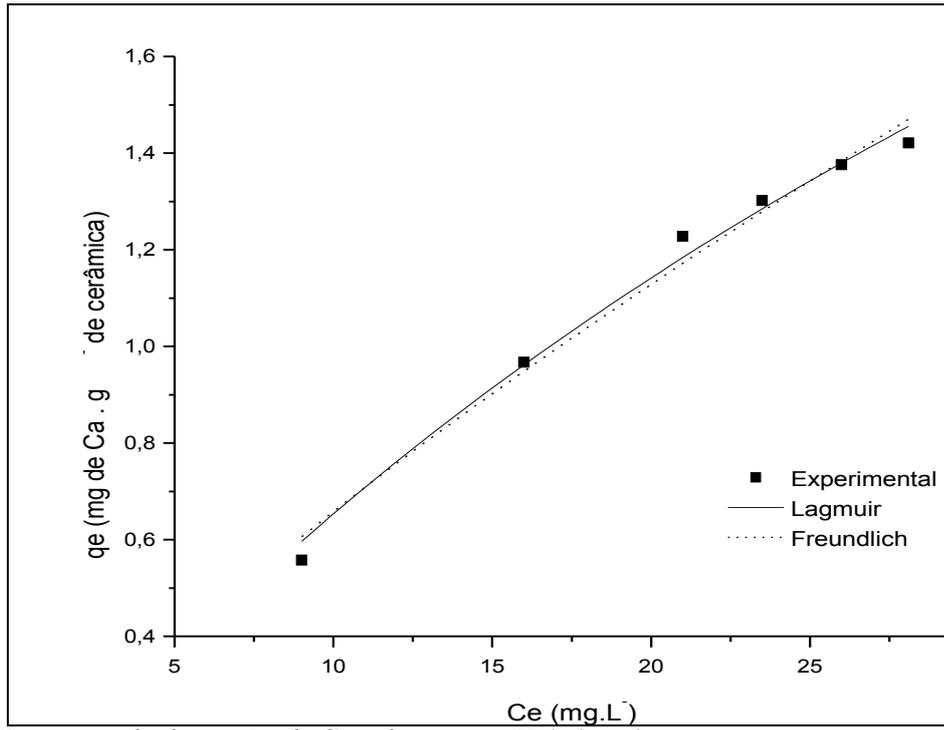


Figura 65: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra B (<4 mm).

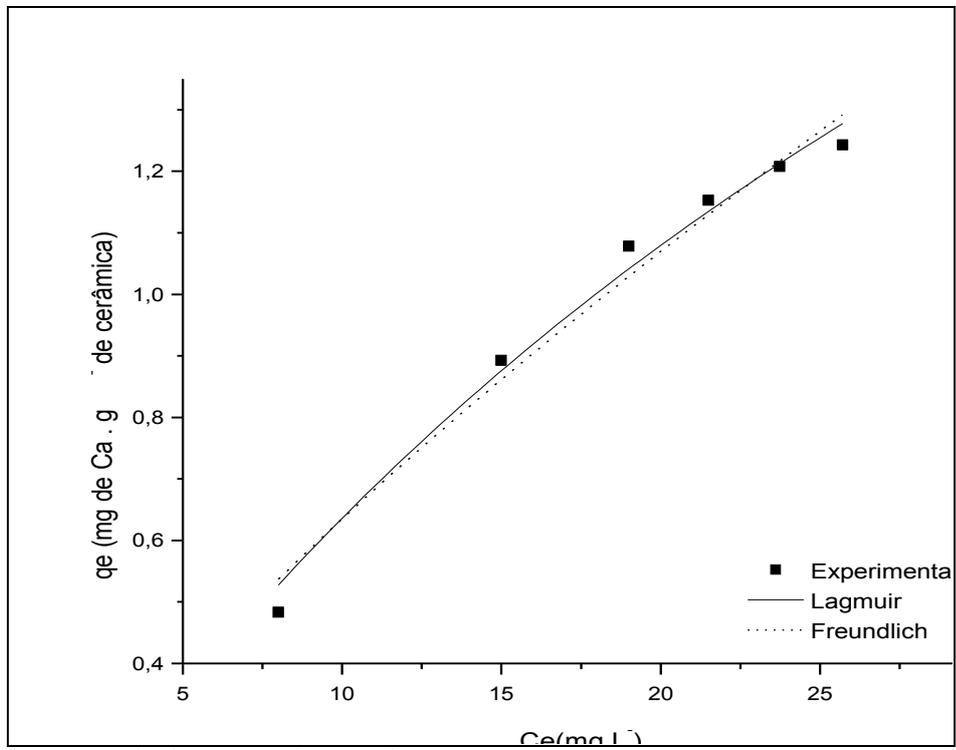


Figura 66: Isotermas de dessorção de Ca pela amostra B (4 a 6 mm).

As constantes de Langmuir e Freundlich e os coeficientes de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos usando os modelos mencionados são apresentados na Tabela 22. Observa-se juntamente com as figuras 67 a 72 que o modelo de Freundlich melhor descreve a dessorção de P nas amostras B nas duas faixas de tamanho estudadas bem como para a amostra A com tamanho maior de fragmentos (4 a 6 mm), as demais amostras são melhores descritas pela equação de Langmuir. Porém, os coeficientes de correlação dos dois modelos estudados são muito próximos entre si demonstrando que ambos os modelos são apropriados para descrever o sistema.

O modelo de Freundlich é uma equação exponencial e por isso assume que a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente aumente com o aumento da concentração de adsorbato. Teoricamente, esta expressão descreve um sistema no qual uma quantidade infinita de adsorção ocorre, o que não deixa de ser uma limitação do modelo, pois quando aplicada a materiais porosos adsorvendo em meio líquido, descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração. Porém, em processos de adsorção em concentrações de valores maiores, esta equação apresenta limitações (Freundlich, 1906; Wu *et al.*, 2009). Considera ainda, a não uniformidade das superfícies reais, por isso representa uma adsorção heterogênea.

Igualmente, ao observado para dessorção de Ca o parâmetro  $R_L$  demonstra que a dessorção de P é favorável e os valores de  $K_F$  são inferiores a 24 o que indica pequena capacidade de dessorção (Lanças *et al.*, 1994), ou seja, a dessorção de P, ainda que favorável, está ocorrendo lentamente. Portanto, os fragmentos de cerâmica arqueológica tem capacidade de liberar P para o meio, podendo assim contribuir para manutenção da fertilidade da TPA onde foi enterrado. E assim como a liberação de Ca está ocorrendo lentamente o que propicia esta contribuição ao longo do tempo.

Tabela 22: Dados do ajuste aos modelos Langmuir e Freundlich a partir das isotermas experimentais de dessorção de P.

| Amostras   | Langmuir  |          |        | $R_L$  | Freundlich |        |        | $1/n$  |
|------------|-----------|----------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|
|            | $Q_{max}$ | $K_L$    | $R^2$  |        | $K_F$      | $n$    | $R^2$  |        |
| A <4mm     | 4,9437    | 132,0350 | 0,9936 | 0,0015 | 0,03706    | 1,0119 | 0,9935 | 0,9882 |
| A 4 a 6mm  | 2,1443    | 54,0436  | 0,9802 | 0,0085 | 0,0341     | 0,9362 | 0,9878 | 1,0681 |
| AB <4mm    | 0,9604    | 21,7783  | 0,9965 | 0,0436 | 0,0428     | 1,1040 | 0,9959 | 0,9058 |
| AB 4 a 6mm | 0,8416    | 29,0934  | 0,9803 | 0,0378 | 0,0279     | 1,0526 | 0,9797 | 0,9500 |
| B <4mm     | 0,4895    | 6,3918   | 0,9751 | 0,1950 | 0,0754     | 1,5229 | 0,9831 | 0,6566 |
| B 4 a 6mm  | 0,5511    | 6,9112   | 0,9858 | 0,1722 | 0,0704     | 1,5177 | 0,9903 | 0,6589 |

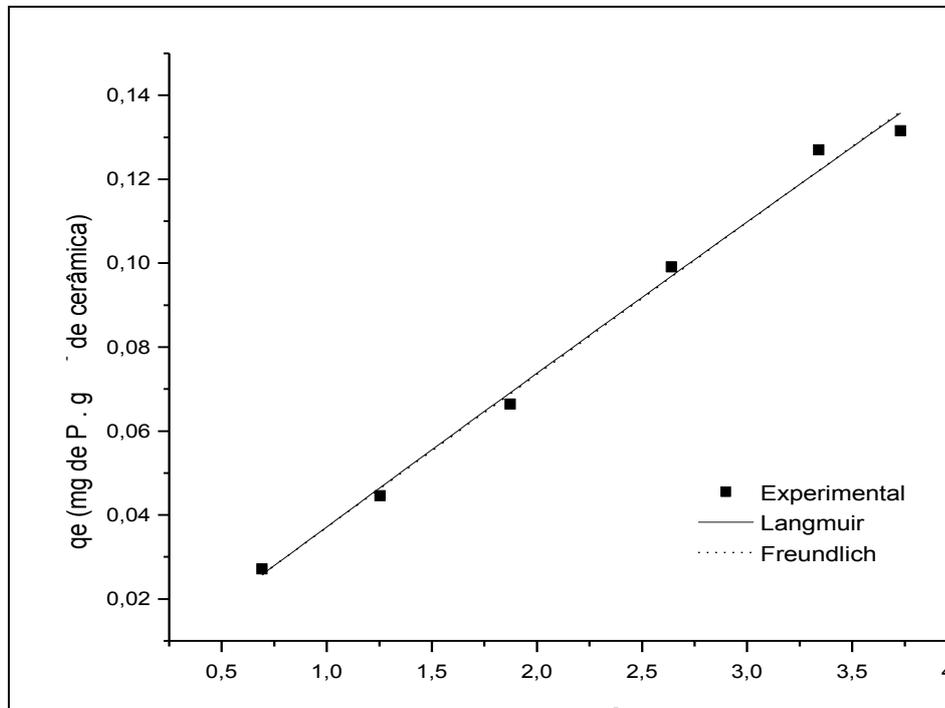


Figura 67: Isotermas de dessorção de P pela amostra A (<4mm).

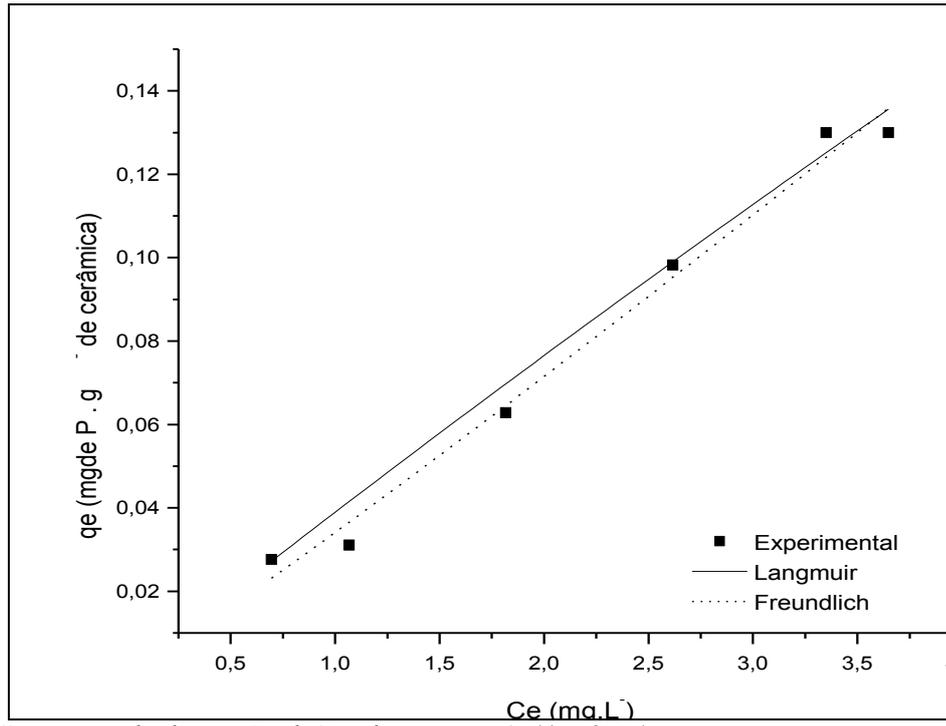


Figura 68: Isotermas de dessorção de P pela amostra A (4 a 6mm).

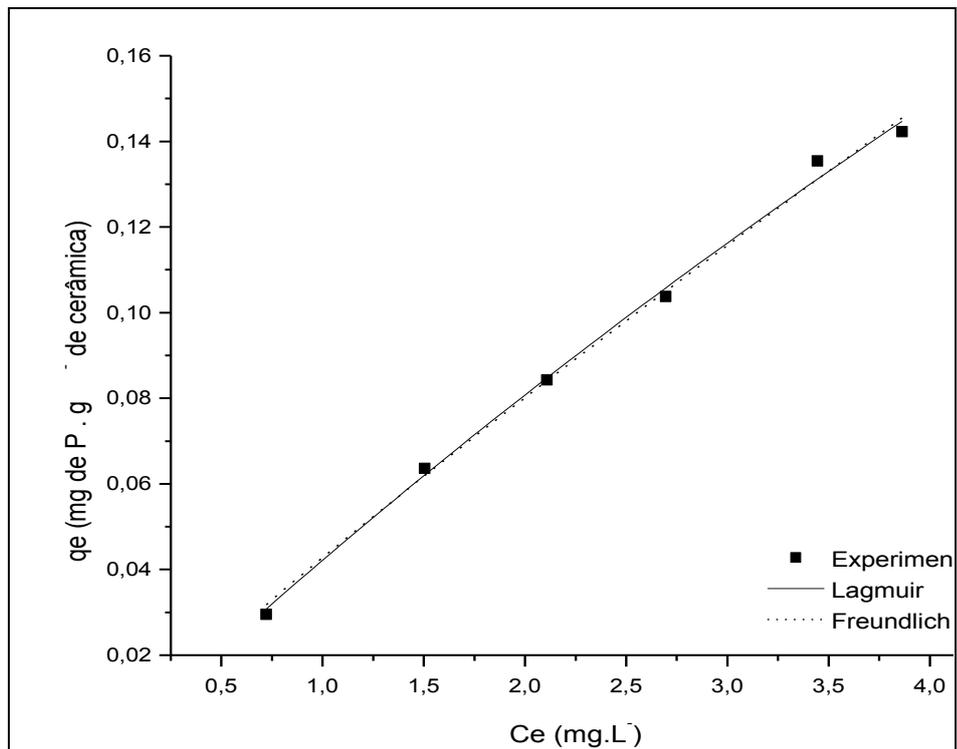


Figura 69: Isotermas de dessorção de P pela amostra AB (<4mm).

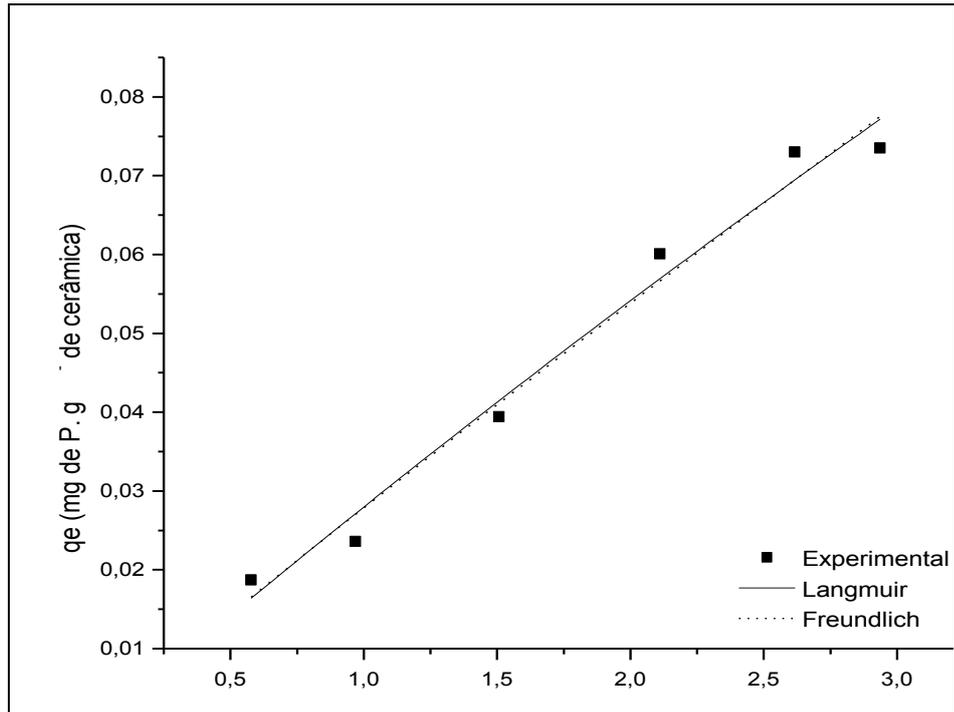


Figura 70: Isotermas de dessorção de P pela amostra AB (4 a 6mm).

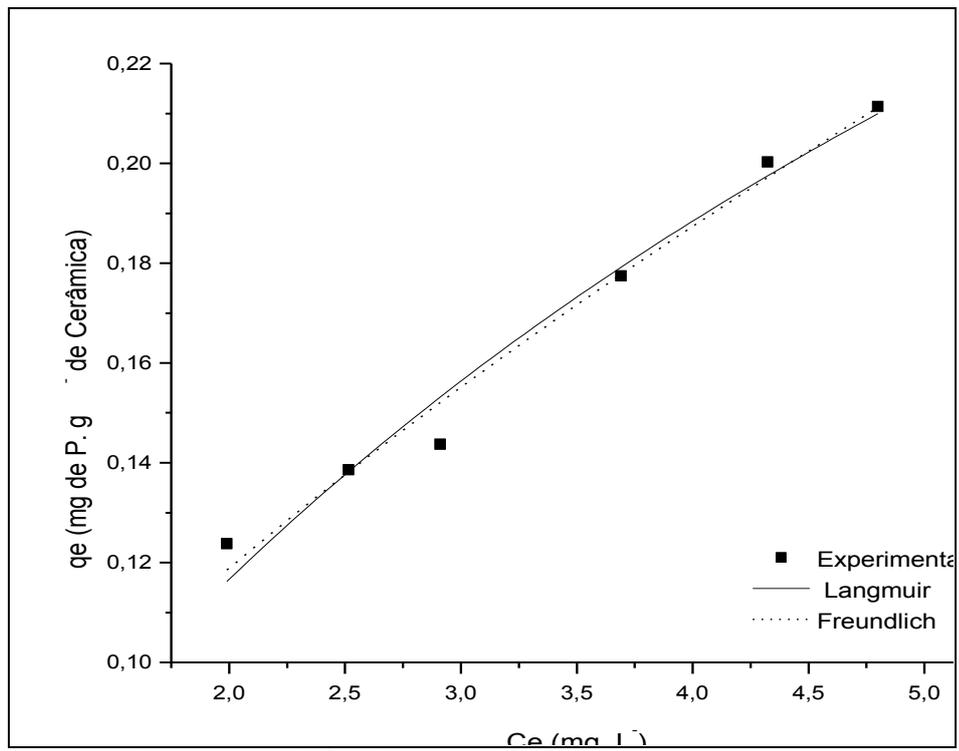


Figura 71: Isotermas de dessorção de P pela amostra B (<4mm).

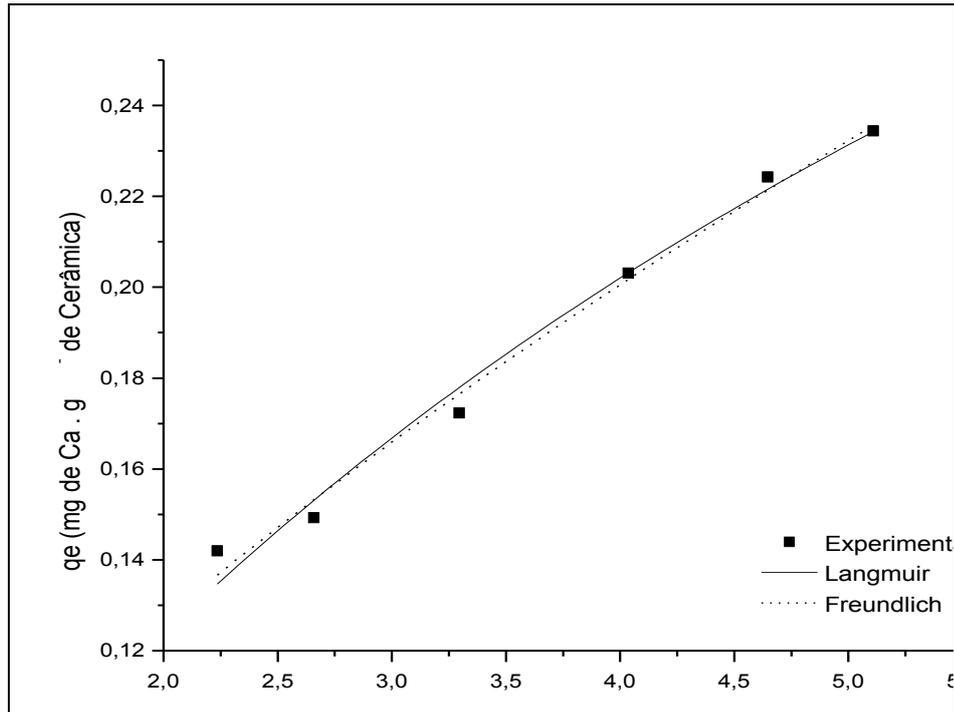


Figura 72: Isotermas de dessorção de P pela amostra B (4 a 6 mm).

Os valores de  $1/n$  previam isotermas do tipo L, exceto para a amostra A (4 a 6 mm). Porém ao traçar as curvas experimentais as isotermas assemelham-se mais as isotermas do tipo S. As isotermas do tipo S (sigmoidal) segundo a classificação de Giles *et al.*, (1960) que apresentam curvatura inicial voltada para cima, demonstram que as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato, ou seja, a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorptivas chamadas de adsorção cooperativa (Falone & Vieira, 2004). Segundo Gregg & Sing (1982) esta forma é classificada como tipo IV que indica a presença de microporos associados à mesoporos, como havia sido demonstrado pela isoterma de adsorção gasosa.

Diante dos dados aqui discutidos, a liberação de Ca ocorre de maneira distinta ao processo de liberação de P. Porém em ambos os casos, estão relacionados ao previsto pelos ensaios de adsorção gasosa o que pode indicar sua relação com as propriedades texturais dos fragmentos. Pelo formato das isotermas é possível inferir que a dessorção de Ca está associada aos macroporos da matriz enquanto a dessorção de P está relacionada aos micro e mesoporos, o que ratifica o discutido anteriormente, relativo a possibilidade da existência de fases amorfas e minerais, portanto de diferentes solubilidades. No entanto, os valores dos

coeficientes de correlação dos dois modelos empregados estão muito próximos, o que deve está relacionado à pequena faixa de concentração utilizada nos experimentos.

## 5. CONCLUSÕES

Os fragmentos cerâmicos provenientes do sitio Jabuti aqui investigados são pequenos e pouco espessos. O pequeno tamanho desses fragmentos não permitiu identificar a qual parte do vasilhame o fragmento pertencia (por exemplo, se borda, base ou parede) bem como não permitiu identificar tratamentos de superfícies e elementos de decoração como pinturas ou mesmo incisões. Os fragmentos pertenciam provavelmente a peças utilitárias empregadas para o preparo e guarda dos alimentos tendo em vista sua fina espessura e o desenvolvimento de zona de contato com chama.

Na confecção das peças houve variação do tipo de queima demonstrado pela variação da coloração do núcleo da matriz (parte mais interna observada em corte transversal) e pela mineralogia dos fragmentos na qual em algumas amostras (JAB1) foi ainda detectada a presença de caulinita enquanto nas demais foi observado a elevação do background dos difratogramas relacionados a estruturas amorfas provenientes da queima dos argilominerais. A presença desta fase amorfa também está relacionada ao uso de antiplásticos silicosos (amorfos) como o cariapé. Na matéria prima argilosa foram adicionadas com frequência fragmentos de conchas, grãos de quartzo e fragmentos de cariapé como antiplástico. Os horizontes de solos encaixantes ou portadores destes fragmentos contribuem para alteração intempérica destes materiais, sensivelmente.

Os fragmentos cerâmicos do sítio Jabuti são constituídos por quartzo, muscovita, microclineo, anatósio, crandallita e principalmente metacaulinita, uma fase amorfa resultante da desidroxilação da caulinita durante a queima do processo de fabricação dos vasilhames o que indica temperaturas de queima superior a 550°C. Assume-se a presença primária de caulinita, por ser este o mineral de argila mais abundante nas argilas da região, sejam elas sedimentares ou intempéricas, e também porque é que melhor se adéqua a produção de cerâmica vermelha, como são as cerâmicas arqueológicas. A persistência da presença de anatósio na pasta indica que a temperatura de queima não superou 600°C caso contrário este mineral teria sido transformado em rutilo. Exceto quanto a crandallita, os minerais identificados são aqueles inerentes a matéria prima original e refletem a mineralogia dos

sedimentos da região, encontrados na Formação Barreiras, e ainda nos manguezais, da mesma forma que nos produtos intempéricos de granitos e metamorfitos. Os fragmentos investigados não apresentam diferenças mineralógicas marcantes entre si, em algumas amostras ainda foi detectada a presença de caulinita indicando que foram empregados períodos curtos não suficientes para que toda a caulinita presente na pasta sofresse colapso formando metacaulinita (amorfa), ou que ainda parte desta caulinita seja fruto de neoformação durante a formação dos perfis de solos TPA.

A crandallita é o principal mineral neoformado, cuja origem não esteve na matriz e nos seus antiplásticos. Sua neoformação guarda forte relação com os fragmentos de conchas e sua zona de contacto com a matriz argilosa. Igualmente formados, estão presentes ainda fases amorfas de P aqui interpretadas como fosfatos de alumínio. Os fosfatos estão claramente concentrados nos poros da matriz argilosa bem como nas estruturas das conchas na qual sua composição carbonática foi substituída guardando apenas sua morfologia (pseudomorfos). A formação de fosfatos de alumínio é defendida por Costa *et al.* (2004a e 2009), como um produto de reação hidrotermal entre a parede cerâmica e os alimentos, por ocasião do cozimento, principalmente.

A composição química dos fragmentos reflete sua composição mineralógica e a adição de temperos a matriz. Não há relação entre a composição química e a profundidade de coleta, ou melhor, os horizontes de solo, e não foi possível estabelecer domínios com base na variação da composição química. Observa-se, no entanto que os fragmentos de topo são mais ricos em  $\text{SiO}_2$ , enquanto os do horizonte intermediário, entre , 70 e 110 cm, são mais ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . É provável que estejam indicando variação na matéria prima, em que os fragmentos das camadas mais basais, mais antigos, continham menos quartzo, temperos como cariapé, e os de topos receberam uma maior quantidade destes temperos.

Há claro o enriquecimento de P quando comparados a outros fragmentos cerâmicos ou crosta terrestre ou mesmo a PAAS.

A concentração de Ca também é superior a de outros fragmentos cerâmicos e está contida na crandallita. Destaca-se ainda o enriquecimento de Sr, mais moderadamente de ETR e Ba. Esses dados químicos demonstram que o fosfato é da série crandallita-goyazita-florencita-gorxeicita, com predominância de crandallita-goyazita. O leve enriquecimento de Pb, U e Th também parece estar relacionado a serie crandallita que é retentora destes

elementos. A série crandallita é o mineral de P mais abundante seguido pelos fosfatos de Al amorfos. Estão presentes também menores concentrações Fe uma vez que foram identificados nódulos de oxi-hidroxidos de Fe amorfos na matriz, Ti relacionado ao anatásio e K relacionado a muscovita e microclineo.

Os fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Jabuti possuem claramente capacidade de liberar nutrientes para o meio após o descarte das peças. Estes elementos fazem parte da constituição mineralógica dos fragmentos e estão sendo lentamente liberados ao meio. A disponibilidade de Ca, Mg e K, está relacionada com o grau de conservação dos fragmentos, no qual os fragmentos mais intemperizados apresentam maior disponibilidade destes nutrientes. Por outro lado, a disponibilidade de P parece sofrer maior influência da presença de fosfatos amorfos. Certamente os fosfatos de alumínio cristalinos, com cristais individuais, tem poder de liberação menor do que os amorfos.

Os fragmentos exibem propriedades texturais ( $ASE$ ,  $V_p$  e  $D_p$ ) semelhantes a da metacaulinita e da metacaulinita ativada com  $H_3PO_4$  indicando o emprego das peças para o preparo de alimentos ricos em fósforo, como peixes e carne de caças. ASE sofre influencia do tipo de queima, pois os fragmentos com maior desenvolvimento de ASE são aqueles com pasta mais avermelhada relacionada a queimas mais efetivas. E há predominância de microporos, porém com associação da mesoporos.

A liberação de Ca e P pelos fragmentos cerâmicos são influenciadas pelo tamanho dos fragmentos bem como pela concentração inicial da solução (na faixa aqui estudada). Porém, não são os únicos fatores que influenciam este processo uma vez que não foi possível estabelecer uma relação clara entre estes fatores e as concentrações de Ca e P liberados.

A liberação de Ca ocorre de maneira distinta ao processo de liberação de P. A dessorção de Ca esta associada aos macroporos da matriz enquanto a dessorção de P aos micro e mesoporos, indicando possibilidade da existência de fases diferentes solubilidades, como série crandallita e fosfatos amorfos. O modelo de Langmiur mostrou-se mais adequado para descrever o sistema de liberação de Ca em todas as amostras estudadas. Por outro lado, tanto o modelo de Freundlich e quanto o de Langmuir são adequados para descrever a liberação de P.

Os dados aqui apresentados e discutidos mostram que os fragmentos cerâmicos de Jabuti além de constituírem constituem prestigiosas ferramentas para subtrair informações arqueológicas podem contribuir efetivamente com a fertilidade das TPAs.

## REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, A. F. P.; TEIXEIRA, J. M. C.; MARQUES, V. S.; FALÇÃO, A. L. N.; SANTOS JUNIOR, L.S.; MATOS, J. M. E.; LONGO, E. SANTOS, M. R. M. C. 2007. Caracterização de argilas dos municípios de Oeiras (PI) e São Raimundo Nonato (PI). In: ABC, 51º Congresso Brasileiro de cerâmica. Não paginado.
- ALCOVER NETO, A.; TOLEDO, M. C.M. 1993. Evolução supérgena do carbonatito de juquiá (SP). *Rev. IG (USP)*, **14**: 31-43.
- ALVAREZ V. V.H.; NOVAES, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A.S. 1999. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro, A.C.; Guimarães, P.T.G.; Alvarez V., V.H. (Eds.). *Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5. Aproximação*. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. p.: 25-32.
- ALVES, M. A. 1988. *Análise cerâmica: estudo tecnotipológico*. Tese de Doutorado, Departamento de Antropologia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, 258 p.
- AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. 1997. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Zeolites*. Amsterdam, **19**: 359-365.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, **36**: 174–181.
- ANDRADE, A., 1986. *Investigacion arqueologica de los Antrosoles de Araracuara*. Fundacion de Investigaciones Arqueológicas Nacionales, Bogotá, Vol. 31, 103pp.
- BOLLONG, C.A.; VOGEL, J.C.; JACOBSON, L.; VAN DER WESTHUIZEN, S.A.; SAMPSON, C.G. 1993. Direct datin and identity of fibre temper in pré-Contact Bushman (Basarwa) pottery. *Journal of Archaeological Science*, **20**: 41-55.
- BRAUN, D. P. 1983. Pots as tools. In: Moore J.A & Keene S.A. (eds.) *Archaeological Hammers and Theories*, New York Academic Press, p.: 107-134.
- BREITINGER, D. K.; BREHM, G.; MOHR, J.; COLOGNESI, D.; PARKER, S. F.; STOLLE A., PIMPL, TH. H.; SCHWAB, R. G. 2006. Vibrational spectra of synthetic

- crandallite-type minerals – optical and inelastic neutron scattering spectra. *J. Raman Spectrosc*, **37**: 208–216
- COELHO, S.R.C., COSTA, M.L. AND KERN, D.C., 1996. Mineralogia e composição química dos fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Manduquinha em Caxiuanã (Portel-Pa). In: SBG/NO, Simpósio de Geologia da Amazônia, p. 234-237.
- COSTA, M. L., RIOS, G. M., SILVA, M. M. C., SILVA, G. J., VALDES, U. M. 2010. Mineralogy and Chemistry of Archaeological Ceramic Fragments from Archaeological Dark Earth Site in Colombian Amazon. 8p. Submetido a Revista da Escola de Minas (REM).
- COSTA, M. L, CARMO, M., OLIVEIRA, H., LIMA, H., KERN, D., GOESKE, J. 2009. A Mineralogia e Composição Química de Fragmentos de Cerâmicas Arqueológicas em Sítios de Terra Preta de Índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. (Org.). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas*. Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental. p.: 225-241
- COSTA, T. C. C. 2009a. Obtenção e caracterização de nanopartículas de argilominerais. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 71 p.
- COSTA, J, A, 2008. Contribuições à arqueologia da Amazônia: tecnologia cerâmica e pedogeoquímica no sítio arqueológico terra preta 2, município de juruti, região do baixo amazonas. Monografia (Especialização em Arqueologia), Instituto de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal do Pará, 51p.
- COSTA, M. L.; KERN, D. C.; PINTO, A. E.; SOUZA, J. T. 2004a. The ceramic artifacts in Archaeological black earth (Terra Preta) from Lower Amazon Region, Brazil: chemistry and geochemical evolution. *Acta Amazônica*, **34** (3): 375-386.
- COSTA, M. L.; KERN, D. C.; PINTO, A. E.; SOUZA, J. T. 2004b. The ceramic artifacts in Archaeological black earth Exploration, **66** (1/2): 369-385.
- COSTA, M.L., BEHLING, H., BERRÊDO, J.F., SIQUEIRA, N.V.M. 2004c. Mineralogical, Geochemical and Palynological Studies of Late Holocene Mangrove Sediments from Northeastern Para State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **34** (4): 479-488.
- COSTA, M.L.; KERN, D.C. & KÄMPF, N. 2003. Pedogeochemical and mineralogical analysis of Amazonian Dark Earths. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B. &

- WOODS, W.I. (Org.) Amazonian Dark Earths. Origin, properties and management. Kluwer Academic Publishers, p.: 333-352.
- COSTA, M. L.; KERN, D. C.; PINTO, A. E.; SOUZA, J. T. 2001. Mineralogia de Artefatos cerâmicos de Sítio arqueológico com terra preta no baixo Amazonas. In: SAB, XI Congresso de Arqueologia Brasileira, p.65.
- COSTA, M. L. & KERN, D. C. 1994. Geoquímica Aplicada à arqueologia (Arqueogeoquímica da Amazônia). In: SBG, V Simpósio de Geologia da Amazônia, p. 261-263.
- COSTA, M. L.; KERN, D. C.; PINTO, A. E.; SOUZA, J. T. 1993. Geochemical contribution to archaeological ceramics of Cachoeira-Porteira (Oriximiná-PA). In: International Symposium on the Quaternary of Amazonia, p.9.
- COSTA, M. L.; KERN, D. C.; SOUZA, J. T.; PINTO, A. E. 1991. A mineralogia e a geoquímica na cerâmica arqueológica de Oriximiná, PA. In: SBGq, Proceedings of the 3rd Brazilian Geochemical Congress, 1, p. 1-3.
- CUNHA FRANCO, E. 1962. As “Terras Pretas” do Planalto de Santarém. Revista da Sociedade dos Agrônomos e Veterinários do Pará **8**: 17-21.
- DUMA, G. 1972. Phosphate content of ancient pots as indication of use. *Current Anthropology*, **13**: 127-130.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA -EMBRAPA. 1997. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos. 2ed. 212 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. 1988. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 122p.
- EVENSEN, N. M.; HAMILTON, P.J.; O’NIONS, R. K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**: 1199-1212.
- FALESI, I. 1974. Soils of Brazilian Amazon. In: WAGLEY, Ch. (eds). *Man in the Amazon*. Gainesville, p. 201-229.
- FALESI, I. C. 1972. O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia brasileira. In: Instituto de Pesquisa Agropecuária do Norte (Belém, PA). *Zoneamento agrícola da Amazônia: 1ª aproximação*. Belém, PA, IPEAN, Boletim Técnico 54, p. 17-31.

- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. 2004. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, **27** (6): 849-854.
- FRANCISCO, E. A. B. ; PROCHNOW, L. I. ; TOLEDO, M. C. M. ; FERRARI, V. C. ; JESUS, S. L. 2007 . Thermal treatment of aluminous phosphates of the crandallite group and its effect on phosphorus solubility. *Scientia Agricola*, **64**: 269-274.
- FREESTONE, I.; MIDDLETON, A.; MEEKS, N. 1994. Significance of phosphate in ceramic bodies: discussion of paper by Bollong *et al.* *Journal of Archaeological Science*, **21**: 425-426.
- FREESTONE, I.; MIDDLETON, A. 1987. Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine*, **51**: 21-31.
- FREUNDLICH, H.M.F. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalischechemie. Leipzig*, **57A**: 385-470.
- GILES, C. H., MACEVAN, T. H., NAKHWA, S. N. AND SMITH, D. 1960. Studies on adsorption XI. *Journal Chemical Society*: 3973-3993.
- GILKES, R. J.; PALMER, B. 1983. Synthesis properties and dehidroxylaton of members of the crandallite-goyazite series. *Mineralogical Magazine*, **47**: 221-227.
- GIMENEZ, R. G. VIGIL DE LA VILLA, R., PETIT DOMÍNGUEZ, M.D., RUCANDIO M.I. 2006. Application of chemical, physical and chemometric analytical techniques to the study of ancient ceramic oil lamp. *Talanta*, **68**: 1236–1246
- GREGG S. J.; SING K. S. W. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2 ed. Academic Press, London, 4. 303p.
- GLASER, B., LEHMANN, J., STEINER. C., NEHLS. T., YOUSAF , M., ZECH, W. 2002. Potential of Pyrolyzed Organic Matter in Soil Amelioration. In: 12th ISCO Conference. Beijing, p.421-427
- GLASER, B., HAUMAIER, L., GUGGENBERGER, G. AND ZECH, W., 2001. The Terra Preta Phenomenon - A Model for Sustainable Agriculture in the Humid Tropics. *NATURWISSENSCHAFTEN*, **88**: 37-41.
- HALL, G. E. M. 1998. Analytical perspective on trace element species of interest in: exploration. *Journal Geochemistry Exploration*, **61**: 1-19.
- HALL, K. R., EAGLETON, L. C., ACRIVOS, A., & VERMEULEN, T. 1966. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **5**: 212–219p.

- HEIN, A. DAY, M. P., CAU ONTIVEROS, M. A., KILIKOGLU, V. 2004. Red clays from central and eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics. *Applied Clay Science*, **24**: 245–255.
- HILBERT, P. P. 1955. A cerâmica arqueológica da região de Oriximiná. In: Instituto de Antropologia e Etnologia do Pará. p.76.
- IORDANIDIS, A. GARCIA-GUINEA, J, KARAMITROU-MENNESSIDI, G. 2009. Analytical study of ancient pottery from the archaeological site of Aiani, northern Greece. *Materials Characterization* **60**: 292-302.
- JACOME, C.P. 2006. *Ayquatiá da Yapepó* Estudos dos Materiais Utilizados na Cerâmica Pintada Tupiguarani de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Escola de Belas Artes da Universidade Federal de Minas Gerais, 151 p.
- KÄMPF, N.; KERN, D. C. 2005. O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia. In: TORRADO, P. V.; ALLEONI, L. R. F; COOPER, M.; SILVA, A. P. DA; CARDOSO, E. J. (Org). *Tópicos em ciência do solo*. 1A. Ed. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência Do Solo, Vol. VI, p. 277 – 320.
- KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; SOMBROEK, W.; KERN, D. C.; CUNHA, T. J. F. 2003. Classification of Amazonian Dark Earths and other Ancient Anthropic Soils. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B. & WOODS, W.I. (Org.) *Amazonian Dark Earths. Origin, properties and management*. Kluwer Academic Publishers, p. 77-102.
- KERN, D. C.; COSTA, M.L.; PICCININ, J. RUIVO, M. L. FRAZÃO, F. J. L. 2010. Estudos em terra preta arqueológica e terra preta nova. In: UFPA/MPEG, I Workshop TPA/TPN, p. 17-21.
- KERN, D. C.; D'AQUINO, G.; RODRIGUES, T. E.; FRAZÃO, F. J. L.; SOMBROEK, W.; MYERS, T.P.; NEVES, E. G. 2003. Distribution of Amazonian Dark Earths in the Brazilian Amazon. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B. & WOODS, W.I. (Org.) *Amazonian Dark Earths. Origin, properties and management*. Kluwer Academic Publishers, p. 51-75.
- KERN, D. C & COSTA, M. L. 1997a. Composição química de solos antropogênicos desenvolvidos em Latossolo amarelo derivados de lateritos. *Revista Brasileira de Geociências*, **16** (1): 157- 175.
- KERN, D.C. & COSTA, M.L. 1997b. Cerâmica arqueológica (sítio PA-GU-5; Manduquinha) e cabocla na região de Caxiuanã-Pará. *Revista de Arqueologia*. **10**: 107-125.

- KERN, D.C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-Pará). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 124 p.
- KERN, D.C. 1988. Caracterização pedológica de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 231 p.
- KIRSCH, H. 1972. Mineralogia aplicada. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 291p.
- KRONBERG, B.I.; FYFE, W.S.; LEONARDOS, D.H.; SANTOS, A.M. 1979. The geochemistry of some Brazilian soils: element mobility during intense weathering. *Chem. Geol.*, **24**: 211-229.
- LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H. Y.; GALHIANE, M. S. 1994. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos I. Determinação da adsorção/dessorção. *Pesticidas Revista Técnico Científica*, **4**: 39-48.
- LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Chem. Soc.*, **40**: 1361-1403.
- LATINI, R. M.; BELLIDO JR, A. V.; VASCONCELOS, M. B. A.; DIAS JUNIOR, O. F. 2001. Classificação de cerâmicas arqueológicas da bacia amazônica. *Química nova*, **24** (6): 724-729.
- LEGODI, M. A & WAAL, D. 2007. Raman spectroscopic study of ancient south african domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta Part A* **66**: 135–142.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. 1998. Surface area pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41**: 207-219.
- LIMA, H. N. SCHEFER, C. E. R. MELLO, J. W. V. GILKES, R. J. KER, J. C. 2002. Pedogenesis and pre-colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian Black Earth”) of western Amazonia. *Geoderma*, **110**: 1–17.
- LISBOA, P. 2002. Natureza, Homem e Manejo de Recursos Naturais na Região de Caxiuanã, Melgaço, Pará/ Organizador Pedro L. B. Lisboa. MCT/ MPEG.
- MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared Methods. *Clays and Clay Minerals*, **49**: 410–432.

- MARTORANO, L. G.; PERREIRA, L. C.; CÉZAR, E. G. M.; PEREIRA, I. C. B. 1993. Estudos Climáticos do Estado do Pará, Classificação Climática (KÖPPEN) e Deficiência Hídrica (THORNTHWHITE, MATHER). Belém, SUDAM/EMBRAPA, SNLCS. 53p.
- MEGGERS, B. J.; EVANS, C. 1970. Como Interpretar a Linguagem da Cerâmica: Manual para Arqueólogos. Tradução Alroino B. Eble. Washington, D.C.: Smithsonian Institution. 111 p.
- MOROPOULOU, A. BAKOLAS, A. BISBIKOU, K. 1995. Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic Technologies. *Thermochimica Acta* **2570**: 743-753.
- NASCIMENTO, M.S. 2002. Minerais Pesados das Formações Ipixuna e Barreiras, região de Ipixuna, leste da sub-bacia de Cameté – NE do Pará. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 86 p.
- NICOLI, I. G.; BERNEDO, A. V. B.; LATINI, R. M. 2001. Estudo de Sítios Arqueológicos com Estruturas de Terra Circular situados na Bacia Amazônica-Brasil por meio de métodos Geoquímicos: caracterização de cerâmicas. In: VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa XII Semana de Geoquímica, p.661-664.
- PICCININ, J., 2009. Análise Estrutural da Cobertura Pedológica Terra Preta Arqueológica (TPA) Sítio Jabuti – Bragança – PA. Relatório de Campo, Museu Paraense Emilio Goeldi, Projeto Piatam mar/Arqueologia e Projeto “Assinaturas geoquímicas em Terras Pretas Amazônicas e seu conteúdo cerâmico – AGTEPA - CNPq (não publicado), 11p.
- PINTO, A. E.; 1992. Mineralogia e composição química dos fragmentos cerâmicos de Sítios Arqueológicos de Cachoeira-Porteira (Oriximiná-PA). Trabalho de conclusão de curso, Centro de Geociências, Departamento de Geoquímica e Petrologia, Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Pará, 39 p.
- RAIJ, B. 1991. Fertilidade do solo e adubação. *Agrônômica Ceres*, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fósforo, Piracicaba, 343p.
- RANZANI, G.; KINJO, T.; FREIRE, O. 1962. Ocorrência de "Plaggen Epipedon" no Brasil. *Boletim Técnico- Científico da Escola Superior de Agricultura. "Luiz de Queiroz"* **5**:1-11.
- RODELLA, C. B. 2001. Preparação e caracterização de catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportados por TiO<sub>2</sub>, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 134 p.

- ROSSETTI, D. F.; TRUCKENBRODT, W.; GOÉS, A. M. 1989. Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, Nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi* **1**: 25-74 (Série Ciências da Terra).
- RYE, O. S. 1981. *Pottery Technology: Principles and reconstruction*. Washington, D.C.: Taraxacum. *Manuals on archaeology*, Vol. 4, 150 p.
- SANTOS, P. de S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher, Vol.1, São Paulo, 211 p.
- SCHIFFER, M. B., SKIBO, J. M. , BELKI, T. C. , NEUPERT, M. A, ARONSON, M. 1994. New Perspectives on experimental Archaeology: surface Treatments and thermal response of the Clay Cooking Pot. *American Antiquity*, **59** (2): 197-217.
- SCHWAB, R. G. HEROLD, H.; GÖTZ, C., OLIVEIRA, N. P. 1990. Compounds of the cradallite type: synthesis and properties of pure goyzeite gorzeixite and plumbogummite. *Neues Jahrbuch Mineralogie Monatshefte*, **H3**: 113-126.
- SHEINDORF, CH., REBHUM, M., SHEINTUCH, M. 1981. A Freundlich type multicomponent isotherm. *Journal of Collond and Interface Science* (79): 136-142.
- SHEPARD, A. O. 1985. *Ceramics for the archaeologist*. Washington DC: Carnegie Institute of Washington, 414 p.
- SIMÕES, M. F. 1981. Coletores- pescadores ceramistas do litoral do Salgado. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **7**: 1-33.
- SILVEIRA, M. I.; OLIVEIRA, E. R., 2010. Arqueologia do litoral amazônico. In: UFPA/MPEG, I Workshop TPA/TPN, p. 9-16.
- SILVEIRA, M. I. 2008. Sítio arqueológico Jabuti – Bragança/Pa. Relatório de Campo, Museu Paraense Emilio Goeldi, Projeto Piatam mar/Arqueologia e Projeto “Assinaturas geoquímicas em Terras Pretas Amazônicas e seu conteúdo cerâmico – AGTEPA - CNPq (não publicado), 8 p.
- SMITH, N. J. H. 1980. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. *Annals of the Association of American Geographers* **70** (4): 553–566.
- SOMBROEK, W. G. 1966. *Amazon soils: A Reconnaissance of the Soils of the Brazilian Amazon Region*. Wageningen, Center for Agricultural Publications and Documentation. 292p.
- TAYLOR, R.; MCLENNAN, S. M. 1985. *The Continental crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell, Oxford, 307 p.

- TOLETO, M. C.M. 1999. Os Fosfatos aluminosos da serie crandallita- Uma Revisão. Revista do Instituto Geológico IG, **20** (1/2): 49-63.
- VIANA, S. A. 1996. Análise espacial intra-sítio: o estudo do sítio Lourenço (GO-CA-14). Revista de arqueologia, **9**: 65-87.
- VILHENA, M. P. S. P., 2006. Mineralogia e geoquímica dos sedimentos dos manguezais de Marapanim (Litoral do Estado do Pará) e suas influências sobre a *Rhizophora mangle*, caranguejos (*Ucides cordatus*) e cabelo humano. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 163p.
- WEDEPOHL, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1217-1232.
- WU, P.; WU, W.; LI, S.; XING, N.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; DANG, C. Y. Z. 2009. Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* **169**: 824–830.
- ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. 2006. UV Raman Spectroscopic Study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *J. Phys. Chem. B.* **110** (2): 927–935.
- ZATTA, L. 2010. Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos. Dissertação de Mestrado, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 99 p.
- ZOURIDAKIS, N.; TZEVELEKOS, K. 1999. Nitrogen porosimetry on ancient ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **19**: 89-92.

# ANEXOS

ANEXO A: Composição química (%) dos elementos fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti comparados com fragmentos de outros sítios da região amazônica, com a média da crosta terrestre superior (CTS) e com argilas australianas pós-arqueanas (PAAS).

| Amostras          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO         | CaO         | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO         | P.F.         | Total |
|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------------|--------------|-------|
|                   | %                |                                |                                |             |             |                   |                  |                  |                               |             |              |       |
| JAB 1             | 51,41            | 17,21                          | 5,58                           | 0,81        | 0,45        | 0,18              | 0,74             | 1,08             | 4,38                          | 0,01        | 17,9         | 99,75 |
| JAB 2             | 54,31            | 17,13                          | 5,91                           | 0,53        | 0,62        | 0,19              | 0,90             | 1,08             | 6,40                          | 0,01        | 12,7         | 99,78 |
| JAB 3             | 39,62            | 20,11                          | 4,59                           | 0,37        | 0,97        | 0,10              | 0,52             | 1,10             | 7,64                          | 0,03        | 24,7         | 99,75 |
| JAB 4             | 45,85            | 17,81                          | 4,73                           | 0,65        | 1,37        | 0,16              | 0,80             | 1,17             | 6,53                          | 0,03        | 20,5         | 99,60 |
| JAB 5             | 35,65            | 21,11                          | 4,52                           | 0,59        | 1,49        | 0,16              | 0,75             | 1,19             | 9,26                          | 0,03        | 24,9         | 99,65 |
| JAB 6             | 31,09            | 22,07                          | 5,09                           | 0,33        | 1,80        | 0,14              | 0,59             | 1,11             | 11,16                         | 0,03        | 26,2         | 99,61 |
| JAB 7             | 37,34            | 21,19                          | 4,70                           | 0,62        | 1,44        | 0,18              | 0,72             | 1,13             | 7,86                          | 0,03        | 24,4         | 99,61 |
| JAB 8             | 39,12            | 18,97                          | 5,88                           | 0,79        | 2,12        | 0,15              | 0,79             | 1,09             | 8,82                          | 0,03        | 21,6         | 99,36 |
| JAB 9             | 39,93            | 19,76                          | 6,30                           | 0,57        | 1,28        | 0,18              | 0,82             | 1,25             | 7,73                          | 0,02        | 21,8         | 99,64 |
| <b>Média</b>      | <b>41,59</b>     | <b>19,48</b>                   | <b>5,26</b>                    | <b>0,58</b> | <b>1,28</b> | <b>0,16</b>       | <b>0,74</b>      | <b>1,13</b>      | <b>7,75</b>                   | <b>0,02</b> | <b>21,63</b> | -     |
| C.P <sup>1</sup>  | 65,55            | 16,37                          | 5,79                           | 0,63        | 0,43        | 0,69              | 0,9              | 0,86             | 2,37                          | 0,01        | n.d.         | -     |
| MAND <sup>2</sup> | 71,35            | 8,60                           | 4,54                           | 0,26        | 0,19        | 0,98              | 0,59             | 0,4              | 1,31                          | 0,01        | 11,63        | -     |
| Q.T <sup>3</sup>  | 56,53            | 17,36                          | 3,43                           | 0,42        | 0,04        | 0,06              | 1,27             | 1,01             | 1,34                          | 0,01        | 18,4         | -     |
| CTS <sup>4</sup>  | 64,9             | 14,60                          | 4,4                            | 2,24        | 4,12        | 3,46              | 3,45             | 0,52             | 0,15                          | 0,07        | n.d.         | -     |
| PASS <sup>5</sup> | 62,80            | 18,90                          | 6,50                           | 2,20        | 1,30        | 1,20              | 3,70             | 1,00             | 0,16                          | 0,11        | n.d.         | -     |

(1) Cachoeira-Porteira; Costa *et al.* 2004;(2) Manduquinha, Coelho *et al.*, 1996; (3) Quebrada Tacana, Costa *et al.*, 2010; (4) Média crustal (Wedepohl, 1995); (5) Argilas australianas pós- arqueanas (Taylor& McLennan, 1985); n.d.: não determinado.

ANEXO B: Concentrações (%) dos elementos traços em fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti comparados com a média da crosta terrestre superior (CTS) e com argilas australianas pós-arqueanas (PAAS).

| Elementos (mg L <sup>-1</sup> ) | JAB1  | JAB2  | JAB3  | JAB4   | JAB5   | JAB6   | JAB7   | JAB8   | JAB9   | Média          | CTS <sup>1</sup> | PAAS <sup>2</sup> |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|------------------|-------------------|
| Be                              | 2     | 2     | 2     | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2,00           | 3,0              | n.d.              |
| Sc                              | 15    | 15    | 17    | 16     | 18     | 18     | 18     | 17     | 17     | <b>16,78</b>   | 7,0              | 16                |
| V                               | 101   | 78    | 97    | 87     | 94     | 97     | 97     | 95     | 97     | <b>93,67</b>   | 53,0             | 150,0             |
| Cr                              | 116,3 | 109,5 | 116,3 | 109,5  | 123,2  | 130,0  | 123,2  | 123,2  | 123,2  | <b>119,4</b>   | 35,0             | 110,0             |
| Co                              | 4,0   | 3,2   | 3,4   | 3,9    | 4,3    | 5,0    | 5,3    | 6,5    | 4,1    | <b>4,41</b>    | 11,6             | 23,0              |
| Ni                              | 25    | 29    | 28    | 26     | 23     | 33     | 33     | 38     | 30     | <b>29,44</b>   | 19,0             | 55                |
| Cu                              | 29,7  | 19,0  | 36,7  | 32,5   | 37,1   | 37,3   | 37,4   | 39,8   | 28,1   | <b>33,07</b>   | 14,3             | 50,0              |
| Zn                              | 158   | 94    | 128   | 165    | 138    | 134    | 132    | 173    | 109    | <b>136,78</b>  | 52,0             | 85,0              |
| Ga                              | 17,0  | 16,2  | 19,4  | 17,0   | 20,6   | 21,3   | 20,7   | 18,1   | 15,6   | 18,43          | 14,0             | 20                |
| As                              | 7,0   | 7,9   | 8,8   | 5,8    | 10,2   | 12,9   | 10,6   | 11,7   | 19,1   | <b>10,44</b>   | 2,0              | n.d.              |
| Se                              | <0,5  | <0,5  | <0,5  | <0,5   | <0,5   | <0,5   | 0,5    | <0,5   | <0,5   | <0,5           | <0,1             | n.d.              |
| Rb                              | 39,2  | 38,0  | 22,8  | 39,2   | 36,5   | 29,1   | 37,4   | 48,3   | 46,1   | 37,40          | 110,0            | 160,0             |
| Sr                              | 108,7 | 223,9 | 373,0 | 1349,9 | 1346,6 | 1714,1 | 1576,3 | 3466,2 | 1216,9 | <b>1263,96</b> | 316,0            | 200,0             |
| Y                               | 22,0  | 29,5  | 24,9  | 28,0   | 29,8   | 39,7   | 37,7   | 28,0   | 35,4   | 30,56          | 20,7             | 27,0              |
| Zr                              | 343,2 | 370,4 | 245,0 | 346,9  | 260,3  | 252,6  | 270,1  | 335,3  | 325,0  | 305,42         | 237,0            | 210,0             |
| Nb                              | 20,7  | 20,4  | 21,1  | 22,8   | 22,8   | 21,7   | 21,9   | 21,5   | 24,3   | 21,91          | 26,0             | 19,0              |
| Mo                              | 0,7   | 0,5   | 0,2   | 0,7    | 0,3    | 0,6    | 0,5    | 0,2    | 0,5    | <b>0,47</b>    | 1,4              | 1,0               |

Continuação

| Elementos (mg L <sup>-1</sup> ) | JAB1 | JAB2 | JAB3 | JAB4 | JAB5 | JAB6 | JAB7 | JAB8 | JAB9 | Média        | CTS <sup>1</sup> | PAAS <sup>2</sup> |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------|------------------|-------------------|
| Ag                              | 0,1  | <0,1 | <0,1 | 0,1  | 0,1  | 0,2  | 0,2  | <0,1 | <0,1 | <0,1         | 0,055            | n.d.              |
| Cd                              | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1         | 0,102            | n.d.              |
| Sn                              | 3    | 3    | 4    | 3    | 3    | 4    | 3    | 3    | 3    | 3,22         | 3,0              | n.d.              |
| Sb                              | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,4  | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1         | 0,03             | n.d.              |
| Cs                              | 4,3  | 2,9  | 2,2  | 3,5  | 2,8  | 2,3  | 3,2  | 3,2  | 3,3  | 3,08         | 5,8              | 15,0              |
| Ba                              | 272  | 376  | 345  | 358  | 350  | 352  | 310  | 368  | 329  | 340          | 668,0            | 650               |
| Hf                              | 10,1 | 9,8  | 7,2  | 10   | 7,3  | 7,4  | 7,6  | 9,2  | 9,3  | <b>8,7</b>   | 3,42             | 5,8               |
| Ta                              | 1,4  | 1,4  | 1,3  | 1,6  | 1,4  | 1,5  | 1,5  | 1,5  | 1,8  | 1,48         | 1,5              | n.d.              |
| W                               | 1,6  | 1,4  | 2,0  | 1,8  | 1,7  | 1,6  | 1,7  | 1,6  | 1,5  | 1,66         | 1,4              | n.d.              |
| Au                              | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5         | n.d.             | n.d.              |
| Hg                              | 0,02 | 0,01 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,05         | 0,056            | n.d.              |
| Tl                              | 0,2  | 0,1  | <0,1 | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,11         | 0,75             | n.d.              |
| Pb                              | 22,9 | 22,5 | 25,7 | 33,6 | 28,4 | 32,3 | 29,9 | 24,6 | 25,7 | <b>27,29</b> | 17,0             | n.d.              |
| Bi                              | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,1  | 0,2  | 0,1  | 0,2  | 0,18         | 0,123            | n.d.              |
| Th                              | 17,4 | 16,7 | 17,9 | 17,9 | 20,0 | 19,0 | 17,6 | 17,9 | 21,2 | <b>18,40</b> | 10,3             | 14,6              |
| U                               | 3,5  | 3,2  | 2,9  | 3,9  | 3,9  | 3,9  | 3,8  | 2,9  | 3,6  | <b>3,51</b>  | 2,5              | 3,1               |

(1) Média crustal (Wedepohl, 1995); (2) Argilas australianas pós-arqueanas (Taylor & McLennan, 1985); n.d.: não determinado.

ANEXO C: Concentrações dos ETR (mg.L<sup>-1</sup>) nos fragmentos cerâmicos provenientes do sítio Jabuti comparados com a média da crosta terrestre superior (CTS), argilas australianas pós-arqueanas (PAAS) e condritos (CON).

| Amostras          | La          | Ce           | Pr          | Nd          | Sm         | Eu         | Gd         | Tb         | Dy         | Ho         | Er         | Tm         | Yb         | Lu         |
|-------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| JAB1              | 35,7        | 73,7         | 7,73        | 27,7        | 4,84       | 0,98       | 3,88       | 0,68       | 3,76       | 0,77       | 2,45       | 0,39       | 2,42       | 0,37       |
| JAB2              | 52,3        | 110,5        | 11,54       | 43,0        | 7,17       | 1,61       | 5,69       | 0,93       | 5,03       | 0,99       | 2,97       | 0,47       | 3,03       | 0,45       |
| JAB3              | 46,6        | 94,4         | 10,16       | 38,0        | 6,13       | 1,32       | 4,89       | 0,81       | 4,29       | 0,87       | 2,47       | 0,37       | 2,53       | 0,38       |
| JAB4              | 44,0        | 92,3         | 10,07       | 37,1        | 6,48       | 1,37       | 5,48       | 0,91       | 4,82       | 1,00       | 3,15       | 0,48       | 3,08       | 0,45       |
| JAB5              | 51,7        | 107,2        | 11,62       | 43,0        | 7,73       | 1,59       | 6,24       | 1,01       | 5,37       | 1,02       | 3,09       | 0,47       | 3,03       | 0,43       |
| JAB6              | 66,4        | 148,8        | 16,45       | 63,2        | 10,94      | 2,33       | 9,21       | 1,42       | 7,47       | 1,41       | 4,01       | 0,59       | 3,81       | 0,56       |
| JAB7              | 61,1        | 133,8        | 14,79       | 56,5        | 10,03      | 2,11       | 8,40       | 1,31       | 6,81       | 1,34       | 3,87       | 0,58       | 3,74       | 0,56       |
| JAB8              | 53,9        | 113,1        | 12,15       | 44,7        | 7,64       | 1,60       | 6,21       | 0,99       | 5,24       | 1,00       | 2,99       | 0,46       | 2,96       | 0,44       |
| JAB9              | 55,3        | 117,9        | 13,08       | 48,8        | 9,09       | 1,92       | 7,86       | 1,22       | 6,57       | 1,30       | 3,73       | 0,57       | 3,76       | 0,55       |
| <b>Média</b>      | <b>52,3</b> | <b>110,5</b> | <b>11,6</b> | <b>43,0</b> | <b>7,6</b> | <b>1,6</b> | <b>6,2</b> | <b>1,0</b> | <b>5,2</b> | <b>1,0</b> | <b>3,1</b> | <b>0,5</b> | <b>3,0</b> | <b>0,5</b> |
| CTS <sup>1</sup>  | 32,3        | 65,7         | 6,30        | 25,9        | 4,70       | 0,95       | 2,8        | 0,50       | 2,90       | 0,62       | n.d.       | n.d.       | 1,50       | 0,27       |
| PAAS <sup>2</sup> | 80          | 38           | 8,9         | 32          | 5,6        | 1,1        | 4,7        | 0,77       | 4,4        | 1,0        | 2,9        | 0,4        | 2,8        | 0,43       |
| CON <sup>3</sup>  | 0,6         | 0,2          | 0,1         | 0,5         | 0,15       | 0,058      | 0,204      | 0,04       | 0,3        | 0,1        | 0,17       | 0,03       | 0,2        | 0,03       |

(1) Média crustal (Wedepohl, 1995); (2) Argilas australianas pós-arqueanas (Taylor & McLennan, 1985); (3) Condrito (Evensen *et al.*, 1978); n.d.: não determinado.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)