



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CHEILA SUMENSSI DE ARAUJO

**ESTUDO DE CERÂMICAS DE SENZALAS DOS SÉCULOS
XVIII E XIX DE CAMPOS DE GOYTACAZES - RJ POR
EDXRF E ANÁLISE MULTIVARIADA**

Londrina
2021

CHEILA SUMENSSI DE ARAUJO

**ESTUDO DE CERÂMICAS DE SENZALAS DOS SÉCULOS
XVIII E XIX DE CAMPOS DE GOYTACAZES - RJ POR
EDXRF E ANÁLISE MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Coorientador: Renato Akio Ikeoka.

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Araujo, Cheila Sumensi de.

Estudo de cerâmicas de senzalas dos séculos XVIII e XIX de Campos de Goytacazes - RJ por EDXRF e análise multivariada / Cheila Sumensi de Araujo. - Londrina, 2021.
152 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.

Coorientador: Renato Akio Ikeoka.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Fluorescência de Raios X - Tese. 2. Cerâmicas arqueológicas - Tese. 3. Arqueometria - Tese. 4. Análise Multivariada - Tese. I. Appoloni, Carlos Roberto . II. Akio Ikeoka, Renato . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU 53

CHEILA SUMENSSI DE ARAUJO

**ESTUDO DE CERÂMICAS DE SENZALAS DOS SÉCULOS
XVIII E XIX DE CAMPOS DE GOYTACAZES - RJ POR
EDXRF E ANÁLISE MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Rodrigo Oliveira Bastos
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
UNICENTRO

Prof. Dr. Fabio Luiz Melquíades
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 18 de março de 2021.

Dedico este trabalho aos meus gatos
Lilith, Merlí e Baphomet, pelo apoio
incondicional durante o caos.

AGRADECIMENTOS

O mestrado é uma longa viagem de curta duração, que inclui um uma trajetória cheia de desafios, obstáculos, incertezas, tristezas e alegrias, muitos erros e acertos. E pode ser solitária. Mas que nos transforma e amadurece durante o trajeto. Por isso, não poderia deixar de agradecer a mim mesma, pela persistência e paciência (mas não muita), pelo acolhimento nos momentos ruins e pela motivação para os bons momentos. Aos meus gatos Lilith, Merlí e Baphomet pelo carinho, conforto e amor incondicional que me dava força e equilíbrio emocional. Qualquer lugar é lar com vocês.

Apesar do processo solitário que um pesquisador se submete, nada seria possível sem a colaboração e incentivo de outras pessoas, e as relações que construímos ao longo da vida. Portanto, agradeço em especial a minha mãe Elizete, sua existência é meu guia. Agradeço a todos os meus amigos que me ouviram reclamar (e muito) durante esse período.

A JCRG que existe há tanto tempo que nem me recordo pois estão comigo desde o início da vida escolar. Estavam lá quando comecei aprender a fazer conta (antes das letras aparecerem!) e estão comigo até hoje. À minha melhor amiga Milena, que foi meu suporte na graduação e permanece até hoje, por todas as vezes que me deu conselhos e eu não os segui pois acabava fazendo tudo do meu jeito, mas principalmente por me ouvir e compartilhar. Reclamar da vida com você é uma dádiva.

Aos meus amigos da companhia de dança Black Heart, que me fazem lembrar que a vida é muito mais do que a academia, dançar com vocês é lembrar que o caos pode se transformar em arte e explicar meu mundo interior através de passos de dança, assim como é possível explicar o mundo ao nosso redor através da física.

A todos os amigos que fiz no Grupo de Física Nuclear Aplicada, Sandro e Felipe pelo vício em café que compartilhávamos e deixavam as tardes mais leves. Ao Guilherme N. e Guilherme D., meus amigos do mestrado, por toda ajuda e apoio nas disciplinas e na vida. Me mostraram o quanto é legal ter dois Guis na vida.

Aos professores do GFNA por todo o ensinamento. Em especial, aos meus orientadores Carlos Roberto Appoloni e Renato Ikeoka por compartilharem seus conhecimentos, mas principalmente pela paciência, apoio e carinho que tiveram comigo durante esse tempo, auxiliando no crescimento profissional e pessoal.

Aos professores Fabio Melquíades e Rodrigo Bastos por contribuírem um pouco mais para a minha formação ao aceitarem fazer parte da banca. E não poderia deixar de mencionar o professor Paulo Reis, que de professor passou a ser um grande amigo.

Ao Luís Cláudio Symanski, o arqueólogo responsável pelas amostras e pela oportunidade em participar desse projeto, e Laila Kierulff, a ceramista responsável pela fabricação das amostras das fontes de argila.

Agradeço a todos os meus professores, desde os professores da pré-escola até os professores da pós-graduação. Aos amigos que vieram e foram, e aqueles que permaneceram. As pessoas da minha família, porém não todas.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível realizar este trabalho.

E por fim, agradeço a todas as pessoas que não foram mencionadas, mas contribuíram para a concretização deste trabalho direta ou indiretamente.

"Todas as vitórias ocultam uma abdicação".

- Simone de Beauvoir

ARAUJO, Cheila Sumenssi. **Estudo de cerâmicas de senzalas dos séculos XVIII e XIX de Campos de Goytacazes – RJ por EDXRF e análise multivariada**. 2021. 151 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

No Brasil, as pesquisas arqueológicas em sítios de ocupação africana e afrodescendente ainda são escassas, porém esses estudos têm mobilizado vários pesquisadores a complementar os registros escritos com a cultura material nas últimas décadas. Esses vestígios materializados encontrados fornecem informações importantes sobre as práticas cotidianas, dinâmica social e afins, e são uma importante via de acesso a história da escravidão, permitindo então, explorar a diversidade de práticas que eram realizadas. Dentre esses materiais, as cerâmicas são os objetos mais comumente encontrados em escavações arqueológicas. O presente trabalho refere-se à análise arqueométrica de fragmentos cerâmicos encontrados em escavações arqueológicas ao redor de senzalas da fazenda do Colégio do Jesuítas localizada em Campos dos Goytacazes – RJ. Elas fazem parte do projeto chamado “Café com açúcar: arqueologia da escravidão em uma perspectiva comparativa no sudeste rural escravista, dos séculos XVIII e XIX”. Esse projeto está sendo desenvolvido com o objetivo de investigar a vida material de grupos escravos do Brasil e tentar responder uma das discussões sobre as cerâmicas na diáspora africana, que é se as cerâmicas artesanais foram produzidas pelos próprios escravos ou adquiridas através de redes de comércio local. As amostras de fontes de argila, preparadas de diferentes formas de manufatura e os fragmentos cerâmicos arqueológicos, foram analisados utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão de Energia (EDXRF) com auxílio da análise estatística multivariada (PCA e HCA). Na análise qualitativa os elementos Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr e Nb foram identificados nos fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila. As análises por PCA e HCA mostraram que as amostras das quatro fontes de argila são diferentes entre si e que o método de manufatura não tem grande influência no resultado final, ou seja, não houve diferença significativa entre as amostras feitas em ambiente oxidante no forno elétrico e as feitas com queima artesanal. Já os fragmentos cerâmicos se diferenciam entre si estatisticamente, mostrando que não há semelhança entre fragmentos com relação à área de escavação. Na análise em conjunto, os resultados da PCA e HCA mostraram uma clara separação entre as amostras de fontes de argila e os fragmentos cerâmicos, indicando que provavelmente os fragmentos cerâmicos não foram manufaturados com as argilas das fontes de argilas próximas as senzalas.

Palavras-Chave: EDXRF; fluorescência de raios X; cerâmicas arqueológicas; arqueometria; análise multivariada.

ARAUJO, Cheila Sumenssi. **Study of ceramics from the 18th and 19th centuries of Campos de Goytacazes - RJ by EDXRF and multivariate analysis**. 2021. 151 f. Dissertation (Master's degree in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

In Brazil, archaeological research on sites of African and Afro-descendant occupation is still scarce, although these studies have mobilized several researchers to complement written records with material culture in the last few decades. These materialized vestiges found provide important information about daily practices and social dynamics. They are an important access to the history of slavery, allowing, then, to explore the diversity of practices that were carried out. Among these materials, ceramics are the objects most commonly found in archaeological excavations. The present study refers to the archeometric analysis of ceramic fragments found in archaeological excavations around slave quarters of the Colégio do Jesuítas farm, located in Campos dos Goytacazes - RJ. They are part of the project called "Coffee with sugar: archeology of slavery in a comparative perspective in the rural slave south-east, from the 18th and 19th centuries". This project is being developed with the objective of investigating the material life of slave groups in Brazil. It is also trying to answer one of the discussions about ceramics in the African diaspora, which is whether handcrafted ceramics were produced by the slaves themselves or acquired through local trade networks. Samples of clay sources, prepared from different forms of manufacture and the archaeological ceramic fragments, were analyzed using the Energy Dispersion X-Ray Fluorescence (EDXRF) technique with the aid of multivariate statistical analysis (PCA and HCA). In the qualitative analysis the elements Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr and Nb were identified in the ceramic fragments and in the samples of clay sources. The analysis by PCA and HCA showed that the samples from the four clay sources are different from each other and that the manufacturing method has no great influence on the final result, i.e., there was no significant difference between the samples made in an oxidizing environment in the electric oven, and those made with handmade burning. The ceramic fragments differ statistically, showing that there is no similarity between fragments in relation to the excavation area. In the combined analysis, the results of PCA and HCA showed a clear separation between samples of clay sources and ceramic fragments, indicating that probably the ceramic fragments were not made with clays from the clay sources close to the slave quarters.

Keywords: EDXRF; X-ray fluorescence; archaeological ceramics; archeometry. multivariate analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Espectro da radiação eletromagnética.	29
Figura 2 -	Representação esquemática do processo de interação fotoelétrica da radiação com a matéria usando um modelo atômico clássico.	32
Figura 3 -	Representação esquemática do espalhamento Compton usando modelo atômico clássico.	34
Figura 4 -	Representação esquemática do espalhamento Rayleigh usando o modelo atômico clássico.	35
Figura 5 -	Etapas básicas da análise por EDXRF.	36
Figura 6 -	Diagrama esquemático da emissão de Raios X característicos e algumas possíveis transições.	38
Figura 7 -	Reconstrução aproximada X_{apr} , da matriz X , utilizando a matriz de scores T e de loadings P , sendo E a matriz de erro residual, como mostra a equação 7.	41
Figura 8 -	Dendograma formado por grupos distintos e compactos.	42
Figura 9 -	Dendograma com ramos muito longos e que não formam grupos distintos.	43
Figura 10 -	Mapa de localização do município de Campos dos Goytacazes.	49
Figura 11 -	Localização do arruamento de casas das antigas senzalas das fazendas dos beneditinos, Campos dos Goitacazes.	50
Figura 12 -	Fotografia aérea do Solar do Colégio do ano de 1980, com indicação das áreas escavadas. O tracejado vermelho diz respeito ao traçado da senzala (acervo do Arquivo Público de Campos).	51
Figura 13 -	Planta da fazenda do Colégio dos Jesuítas e áreas escavadas.	52
Figura 14 -	Evidência da área de deposição de lixo da senzala.	52
Figura 15 -	Porção superior da estrutura de fogueira, nível 40-45. Observa-se, no centro, o fragmento de um prato de cerâmica, um chifre de boi e, na porção inferior direita, um dente de javali.	53
Figura 16 -	Fragmentos cerâmicos.	55
Figura 17 -	Fragmento cerâmico A13.	55

Figura 18 - Amostra da fonte de argila encontrada na fazenda de São Bento (SB3) e uma das amostras de fontes de argila da fazenda do Colégio dos Jesuítas, localizada na região NE2.	56
Figura 19 - Equipamento Shimadzu 720 no LARX da UEL.	57
Figura 20 - Representação dos pontos medidos na pasta dos fragmentos cerâmicos e na amostra de fonte de argila.	58
Figura 21 - Representação esquemática das análises feitas com os dados de espectro inteiro.	59
Figura 22 - Representação esquemática para as análises feitas com os dados de Área Líquida.	59
Figura 23 - Espectro do fragmento cerâmico A13 encontrado na Fazenda do Colégio dos Jesuítas para a faixa de Na-Sc.	64
Figura 24 - Espectro do fragmento cerâmico A13 encontrado na Fazenda do Colégio dos Jesuítas para a faixa de Ti-U.	65
Figura 25 - Espectro de uma amostra de fonte de argila da Fazenda de São Bento queimada em forno elétrico.	66
Figura 26 - Espectro de uma amostra de fonte de argila da Fazenda do Colégio dos Jesuítas para a faixa de Ti-U.	67
Figura 27 - Espectro referente à região NE, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.	68
Figura 28 - Espectros referentes à região NW, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.	69
Figura 29 - Espectros referentes à região SE, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.	70
Figura 30 - Espectros referentes à região SB, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.	71
Figura 31 - Scores com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com o pré-processamento de dados centrados na média.	73

Figura 32 - Loadings com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise com o pré-processamento de dados centrados na média.....	73
Figura 33 - Scores com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de dados centrados na média.....	74
Figura 34 - Loadings com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de dados centrados na média.....	75
Figura 35 - Dendrograma das fontes de argila encontradas na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com o pré-processamento de dados centrados na média.	76
Figura 36 - Dendrograma das fontes de argila encontradas na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe e com o pré-processamento de dados centrados na média.	76
Figura 37 - Scores com as amostras de fontes de argila encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento. Análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.....	77
Figura 38 - Loadings com as amostras de fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento. Análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.	78
Figura 39 - Dendrograma com as amostras de fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro utilizando pré-processamento escalamento de Pareto.	79
Figura 40 - Scores com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da	

	fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média. Figura 41 – Loadings com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento. A análise com pré-processamento de dados centrados na média.	80
Figura 42	- Scores com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento. A análise sem os dados de Fe com pré-processamento de dados centrados na média.	81
Figura 43	- Scores com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe e com pré-processamento de dados centrados na média.	82
Figura 44	- Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrado na média.	83
Figura 45	- Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de dados centrados na média.	83
Figura 46	- Scores com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, com o pré-processamento escalamento de Pareto.	84
Figura 47	- Loadings com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento escalamento de Pareto.	85
Figura 48	- Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.	86

Figura 49 - Scores com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.....	87
Figura 50 - Loadings com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.....	87
Figura 51 - Scores com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento sem os dados de Fe e pré-processamento de dados centrados na média.....	88
Figura 52 - Loadings com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe e pré-processamento de dados centrados na média.	88
Figura 53 - Dendrograma com os fragmentos cerâmicos (verde) e fontes de argila (vermelho) encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.....	89
Figura 54 - Dendrograma com os fragmentos cerâmicos e fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento de dados centrados na média.	90
Figura 55 - Scores com fragmentos cerâmicos e amostras de fontes de argila, encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.....	92
Figura 56 - Loadings com fragmentos cerâmicos e as amostras de fontes de argila, encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.....	92

Figura 57 - Dendrograma com os fragmentos cerâmicos e as amostras de fontes de argila, encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.	93
Figura 58 - Scores PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento na análise com pré-processamento auto escalamento.	94
Figura 59 - Loadings PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento auto escalamento.	95
Figura 60 - Scores PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de auto escalamento.	96
Figura 61 - Loadings PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de auto escalamento.	96
Figura 62 - Scores PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento. A análise sem os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.	97
Figura 63 - Loadings PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.	98
Figura 64 - Scores PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de auto escalamento.	99
Figura 65 - Loadings PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as	

	SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de auto escalamento.....	99
Figura 66	- Dendrograma com as fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.	100
Figura 67	- Dendrograma com as fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, sem os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.	101
Figura 68	- Scores com as amostras de fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.....	102
Figura 69	- Loadings com as amostras de fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.....	102
Figura 70	- Dendrograma com as amostras de fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de área líquida.	103
Figura 71	- Scores PC 1 e PC 2 com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com pré-processamento auto escalamento.	104
Figura 72	- Loadings PC 1 e PC 2 com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com pré-processamento auto escalamento.....	105
Figura 73	- Scores PC 1 e PC 3 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com os dados de Fe.	106

Figura 74 - Loadings PC 1 e PC 3 com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise com os dados de Fe.....	106
Figura 75 - Scores PC 1 e PC 2 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.....	107
Figura 76 - Loadings PC 1 e PC 2 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.	107
Figura 77 - Scores PC 1 e PC 3 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.....	108
Figura 78 - Loadings PC 1 e PC 3 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.....	108
Figura 79 - Dendograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento.	109
Figura 80 - Dendograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe.....	110
Figura 81 - Scores com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.	111
Figura 82 - Loadings com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.	111

Figura 83 - Dendograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento escalamento de Pareto.....	112
Figura 84 - Scores PC 1 e PC 2 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento com pré-processamento auto escalamento.	113
Figura 85 - Loadings PC 1 e PC 2 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, com pré-processamento auto escalamento.	113
Figura 86 - Scores PC 1 e PC 3 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, com pré-processamento auto escalamento.	114
Figura 87 - Loadings PC 1 e PC 3 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento auto escalamento.	115
Figura 88 - Scores com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.	116
Figura 89 - Loadings com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.	116
Figura 90 - Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento auto escalamento.	117
Figura 91 - Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.	118

Figura 92 - Scores com fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila, encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.....	119
Figura 93 - Loadings com fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila, encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuíta e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.....	120
Figura 94 - Dendograma com os fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila, encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de área líquida.	121
Figura 95 - Gráfico da intensidade do elemento Al nas amostras de fragmentos cerâmicos.	131
Figura 96 - Gráfico da intensidade do elemento Si nas amostras de fragmentos cerâmicos.	132
Figura 97 - Gráfico da intensidade do elemento P nas amostras de fragmentos cerâmicos.	132
Figura 98 - Gráfico da intensidade do elemento S nas amostras de fragmentos cerâmicos.	133
Figura 99 - Gráfico da intensidade do elemento K nas amostras de fragmentos cerâmicos.	133
Figura 100 - Gráfico da intensidade do elemento Ca nas amostras de fragmentos cerâmicos.	134
Figura 101 - Gráfico da intensidade do elemento Ti nas amostras de fragmentos cerâmicos.	134
Figura 102 - Gráfico da intensidade do elemento V nas amostras de fragmentos cerâmicos.	135
Figura 103 - Gráfico da intensidade do elemento Mn nas amostras de fragmentos cerâmicos.	135
Figura 104 - Gráfico da intensidade do elemento Fe nas amostras de fragmentos cerâmicos.	136

Figura 105 - Gráfico da intensidade do elemento Cu nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	136
Figura 106 - Gráfico da intensidade do elemento Zn nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	137
Figura 107 - Gráfico da intensidade do elemento Rb nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	137
Figura 108 - Gráfico da intensidade do elemento Sr nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	138
Figura 109 - Gráfico da intensidade do elemento Y nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	138
Figura 110 - Gráfico da intensidade do elemento Zr nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	139
Figura 111 - Gráfico da intensidade do elemento Nb nas amostras de fragmentos cerâmicos.....	139
Figura 112 - Gráfico de Ca por Zn.....	140
Figura 113 - Gráfico de Zr por Sr.....	141
Figura 114 - Gráfico de Ca por Sr.....	141
Figura 115 - Gráfico de Zr por Zn.....	142
Figura 116 - Gráfico de Ca por Ti.....	142
Figura 117 - Gráfico de Ca por S.....	143
Figura 118 - Gráfico de Ca por S.....	143
Figura 119 - Gráfico de Zr por Fe.....	144
Figura 120 - Gráfico de Ti por Fe.....	144
Figura 121 - Gráfico de Sr por Fe.....	145
Figura 122 - Gráfico de Rb por Fe.....	145
Figura 123 - Gráfico de K por Fe.....	146
Figura 124 - Gráfico de Ca por Fe.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Dados referentes aos 15 fragmentos cerâmicos das três áreas da fazenda do Colégio dos Jesuítas (CJ) e dos 2 fragmentos cerâmicos da fazenda de São Bento.....	54
Tabela 2 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área NE.....	148
Tabela 3 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área NW.....	149
Tabela 4 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área NWF.....	149
Tabela 5 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área SB.....	150
Tabela 6 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área SE.....	150
Tabela 7 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.....	151
Tabela 8 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.....	151
Tabela 9 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.....	152
Tabela 10 -	Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.....	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
PCA	Análise de Componentes Principais
PC	Componente Principal
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos
CJ	Fazenda do Colégio dos Jesuítas
SB	Fazenda de São Bento
NEF	Amostra de fonte de argila da área NE queimada em forno elétrico
SBF	Amostra de fonte de argila da área SB queimada em forno elétrico
SEF	Amostra de fonte de argila da área SE queimada em forno elétrico
NWF	Amostra de fonte de argila da área NW queimada em forno elétrico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	28
2.1	OBJETIVO GERAL	28
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	29
3.1.2	Raios X	29
3.2	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA	31
3.2.1	Efeito Fotoelétrico	31
3.2.2	Espalhamento Compton	33
3.2.3	Espalhamento Rayleigh	35
3.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA	36
3.3.1	Excitação dos Elementos	36
3.3.2	Raios X Característicos	37
3.4	ESTATÍSTICA MULTIVARIADA	39
3.4.1	Organização e Pré-processamento de Dados	39
3.4.2	Análise de Componentes Principais (PCA)	40
3.4.3	Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA)	41
4	REVISÃO DA LITERATURA	44
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	49
5.2	AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS	57
6	CONTEXTO HISTÓRICO	61
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
7.1	ANÁLISE DOS ESPECTROS	64
7.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA – ESPECTRO INTEIRO	72

7.2.1	Fontes de Argila	72
7.2.2	Fragmentos Cerâmicos	79
7.2.3	Fragmentos Cerâmicos e Fontes de Argila	86
7.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA – ÁREAS LÍQUIDAS	94
7.3.1	Fontes de Argila	94
7.3.2	Fragmentos Cerâmicos	104
7.3.3	Fragmentos Cerâmicos e Fontes de Argila	112
8	CONCLUSÕES	122
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
	APÊNDICES.....	131
	APÊNDICE A - intensidades dos elementos em cada amostra, agrupadas pelas áreas de escavação	131
	APÊNDICE B - Gráficos bidimensionais de elemento versus elemento.	140
	ANEXO.....	147
	ANEXO 1 – Valores das médias das intensidades de cada amostra e seus respectivos desvios padrão da média.....	148

1. INTRODUÇÃO

A Fazenda do Colégio dos Jesuítas se destaca como sítio arqueológico pois possui uma cronologia com mais de 200 anos de ocupação de uma comunidade escravizada, permitindo uma ampla escala temporal de amostras já que a fazenda passou por diferentes períodos de administração, incluindo os jesuítas, Coroa Portuguesa e proprietários particulares (SYMANSKI, 2012, 2013).

Os estudos da arqueologia da escravidão, geralmente ficam presos as análises dos espaços arquitetônicos e estruturas para tentar reconstruir as habitações e conseqüentemente, o estilo de vida dos escravos. Em casos em que não há edificações, já que geralmente as senzalas eram construídas com materiais perecíveis, outras análises podem ser aplicadas para se compreender as formas de apropriação do sítio por populações passadas. No Brasil, as pesquisas arqueológicas em sítios de ocupação africana e afrodescendente ainda são escassas, mas nas últimas décadas, esses estudos têm mobilizado vários pesquisadores a complementar os registros escritos com a cultura material. Esses vestígios materializados encontrados fornecem informações importantes sobre as práticas cotidianas, bem como a vida material, economia, dinâmica social e afins, e são uma importante via de acesso a história da escravidão e permite explorar a diversidade de práticas que eram realizadas (SYMANSKI, 2012, 2013).

Devido à facilidade na obtenção da matéria prima e fabricação, os artefatos cerâmicos são, usualmente, os objetos mais encontrados em escavações arqueológicas. Geralmente, em sua confecção, as argilas são misturadas com temperos, formando assim uma pasta úmida que é moldada no formato desejado e depois endurecida no cozimento em forno. Esses temperos são normalmente constituídos por material orgânico, tais como areia, cacos cerâmicos triturados, conchas, cascas de arvores, entre outros, e auxiliam na identificação das origens desses artefatos (CALZA, 2013; SILVA, 2004). Na maioria das vezes, esses artefatos cerâmicos encontrados são fragmentos e em grandes quantidades, o que dificulta a reconstrução dos artefatos originais. Como a classificação dessas peças é realizada a partir de observação visual de características macroscópicas (decoreção, coloração, morfologia etc.), o fato de serem muitos fragmentos e dependendo também do estado do fragmento, associá-lo ao objeto de origem pode ser uma tarefa bastante complicada (CALZA, 2013; SILVA, 2004).

As cerâmicas desse estudo foram encontradas em escavações arqueológicas ao redor de senzalas da fazenda do Colégio do Jesuítas e na fazenda de São Bento, localizadas em Campos dos Goytacazes – RJ. Elas fazem parte de um projeto chamado “Café com açúcar: arqueologia da escravidão em uma perspectiva comparativa no sudeste rural escravista, dos séculos XVIII e XIX”. Esse projeto está sendo desenvolvido com o objetivo de investigar a vida material de grupos escravos do Brasil e comprovar a hipótese da produção local de cerâmica na própria senzala, pois uma das discussões sobre as cerâmicas na diáspora africana é se as cerâmicas artesanais foram produzidas pelos próprios escravos ou adquiridas através de redes de comércio local.

Uma vez que os objetos produzidos com argilas específicas apresentarão uma composição química semelhante entre si e diferindo em relação a outros cujas fontes de argilas sejam diferentes, a classificação dessas cerâmicas por análise de composição química (ou elementar) e técnicas de manufatura, associadas à estatística multivariada podem determinar a procedência desses artefatos (CALZA, 2013). Sendo estes artefatos peças únicas e de grande valor histórico e cultural, há a necessidade de se trabalhar com técnicas não destrutivas, de forma que preserve ao máximo a integridade desses artefatos para gerações futuras. A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que possibilita a análise multielementar qualitativa e quantitativa com uma boa precisão e é bastante utilizada em arqueometria para investigar a composição elementar de pigmentos, objetos cerâmicos, estátuas etc. (CALZA, 2013).

Para a classificação das cerâmicas arqueológicas com base em sua composição, usualmente utilizam-se técnicas estatísticas devido ao grande número de elementos e amostras analisados. As técnicas utilizadas nesse trabalho foram análise por componentes principais e análise de agrupamento hierárquico.

A análise por componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) permite extrair, de um determinado conjunto de dados multivariados, informações relevantes para agrupamento das argilas em função de suas similaridades, levando a pré-classificação feita por características macroscópicas para uma classificação a nível da composição química elementar (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A análise de agrupamento hierárquico (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) permite exibir os dados de maneira a enfatizar agrupamentos e padrões entre as amostras (FERREIRA, 2015).

Esse método de pesquisa requer uma interdisciplinaridade. Definimos então a Arqueometria, que é o ramo da ciência que utiliza técnicas físico-químicas de análise no estudo e na caracterização de obras de arte e objetos de valor histórico-cultural. Com os métodos da Arqueometria é possível obter a composição química, a tecnologia de manufatura, o período histórico e o estado de conservação desses artefatos (SILVA, 2004).

Vale ressaltar que o Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL introduziu, pioneiramente em 1994, no Brasil, a Arqueometria e temas correlatos entre suas linhas prioritárias de pesquisa (APPOLONI, 1994, 1997, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

As amostras desse estudo fazem parte do projeto “Café com açúcar: arqueologia da escravidão em uma perspectiva comparativa no sudeste rural escravista, dos séculos XVIII e XIX”. Esse projeto está sendo desenvolvido com o intuito de investigar uma das discussões sobre as cerâmicas na diáspora africana, que é se as cerâmicas artesanais foram produzidas pelos próprios escravos ou adquiridas através de redes de comércio local. Portanto, o objetivo geral deste estudo foi contribuir para o estudo de procedência das cerâmicas arqueológicas de senzalas da fazenda do Colégio dos Jesuítas de Campos de Goytacazes – RJ, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia com auxílio da análise multivariada exploratória.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma análise quali-quantitativa dos elementos químicos presentes na pasta cerâmica dos fragmentos e amostras das fontes de argilas por EDXRF.

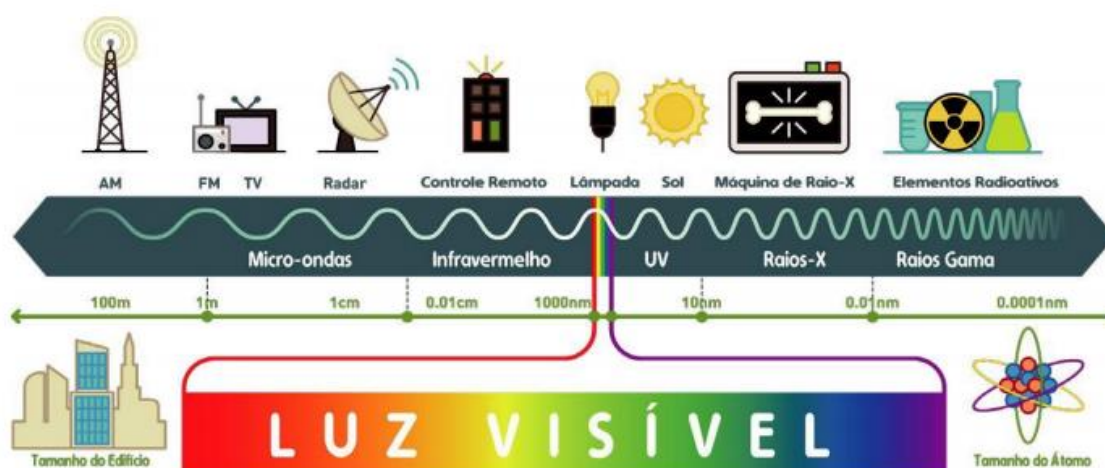
- Utilizar a análise exploratória multivariada por PCA e HCA para verificar a similaridade dos padrões de distribuição dos elementos químicos identificados na pasta cerâmica dos fragmentos e das fontes de argilas, possibilitando o estudo do agrupamento dos fragmentos que foram manufaturados com a mesma fonte ou tipo de argila.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética é criada por partículas carregadas aceleradas, cujo o movimento de vibração origina campos magnéticos e elétricos oscilantes. Não requer nenhum meio para se propagar, ou seja, se propaga no vácuo. As ondas eletromagnéticas podem ser classificadas e organizadas de acordo com seus diversos comprimentos de onda/frequências. A Figura 1 mostra o espectro da radiação eletromagnética, indo de baixa frequência à alta frequência.

Figura 1 – Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: Colibri Info, 2020 com modificações.

As radiações eletromagnéticas de interesse para este trabalho são os raios X, descrito a seguir.

3.1.2 Raios X

O alemão Wilhelm Conrad Röntgen descobriu, em novembro de 1895, um novo tipo de radiação produzida pela passagem de uma corrente elétrica por um tubo de vidro sob vácuo, e que era capaz de produzir fluorescência ao incidir sobre um papel impregnado por cianureto de bário e platina. Esses raios eram capazes de atravessar corpos sólidos (madeira, papel, partes do corpo humano), com maior ou menor intensidade, dependendo da natureza do material (ARRUDA, 1996).

Röntgen envolveu um tubo de Crookes com uma capa de papelão preta e ficou observando o tubo enquanto aplicava descargas elétricas entre os eletrodos do equipamento. Quando ligou o tubo percebeu que uma placa de um material fluorescente chamado platinocianeto de bário, colocada casualmente perto do tubo, brilhou. Quando Röntgen desligou o tubo e o brilho emitido pelo material fluorescente desapareceu. Ele novamente ligou o tubo e o efeito de fluorescente voltou a aparecer. Röntgen concluiu esse fenômeno como um novo tipo de radiação que seria originada a partir da colisão dos raios catódicos com a parede de vidro do tubo. Desconhecendo a natureza de tais raios, denominou-os raios X (ARRUDA, 1996).

Hoje, sabe-se que os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia oriundas de transições eletrônicas de níveis e subníveis mais internos no átomo. Quando ocorre o processo de ionização de elétrons das camadas mais internas, gera-se um orbital vazio que é preenchido por um elétron de camada mais externa, sendo a diferença de energia dos orbitais emitida na forma de radiação X. Já os raios X de freamento são produzidos por interações de partículas carregadas (por exemplo, elétrons) com o campo elétrico de núcleos ou com a eletrosfera de átomos de elevado número atômico. Nessa interação há a redução da energia cinética e mudança de direção; esta diferença de energia é emitida na forma de raios X (LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009).

3.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

Sob o ponto de vista físico, as radiações ao interagirem com um material, podem nele provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo (TAUHATA, 2001). Na faixa de energias que inclui os raios X e gama, há várias interações possíveis com o átomo, elétrons atômicos e com o núcleo, mas há também a possibilidade de não-interação. As principais interações que ocorrem na matéria com fótons de energias na faixa de poucos keV até dezenas de MeV são: espalhamento coerente (ou efeito Rayleigh), efeito fotoelétrico, espalhamento inelástico (ou efeito Compton), produção de pares e reações foto nucleares (YOSHIMURA, 2009).

Vale ressaltar que os efeitos que ocorrem para a faixa de energia dos raios X são o efeito fotoelétrico e os espalhamentos Compton e Rayleigh que serão descritos a seguir.

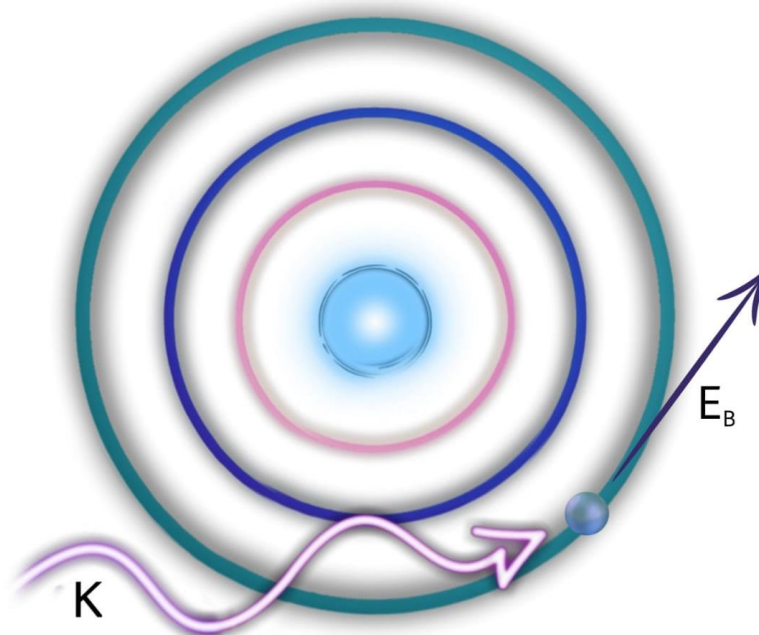
3.2.1 Efeito Fotoelétrico

Hertz descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. Lenard, mostrou logo em seguida que a luz ultravioleta facilita a descarga ao fazer com que elétrons sejam emitidos da superfície do catodo. A emissão de elétrons de uma superfície metálica, devido à incidência de luz sobre essa superfície é o efeito fotoelétrico. No efeito fotoelétrico um fóton é completamente absorvido por um elétron no fotocatodo. Quando um elétron é emitido da superfície do metal, sua energia cinética é descrita como a energia do fóton absorvido subtraindo o trabalho necessário para remover o elétron do metal, ou seja

$$K = h\nu - E_B, \quad (1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente absorvido e E_B é o trabalho necessário para remover o elétron do metal (energia de ligação), como mostra na Figura 2 (EISBERG, 1979; NUSSENZVEIGH, 1998).

Figura 2 – Representação esquemática do processo de interação fotoelétrica da radiação com a matéria usando um modelo atômico clássico.



Fonte: do autor.

Esse trabalho é necessário para superar os campos atrativos dos átomos na superfície e as perdas de energia cinética devidas as colisões internas do elétron. Alguns elétrons estão mais fortemente ligados do que outros; alguns perdem energia por colisões em sua trajetória. Como fótons são absorvidos no processo, isto requer que os elétrons estejam ligados a átomos, pois um elétron completamente livre não pode absorver um fóton e conservar simultaneamente a energia e o momento relativístico totais. Devido à grande massa de um átomo, ou sólido, comparada com a do elétron, o sistema pode absorver uma grande quantidade de momento sem adquirir uma quantidade significativa de energia. O efeito fotoelétrico é uma maneira pela qual fótons com energias que vão até as dos raios X são absorvidos pela matéria (EISBERG, 1979; NUSSENZVEIGH, 1998).

O efeito fotoelétrico é predominante em baixas energias e para elementos de número atômico Z elevado. O efeito fotoelétrico decresce rapidamente quando a energia aumenta, e é observado para energias tão baixas quanto a da luz visível. O efeito fotoelétrico é proporcional a Z^4 . Para os elétrons do mesmo átomo, a probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é maior para os que possuem maior energia de ligação, isto é, os elétrons das camadas K, L e M. Para que o processo

fotoelétrico ocorra com um elétron em particular, a energia do fóton não pode ser menor que a energia de ligação E_B deste elétron no átomo (TAUHATA, 2001).

Além do fotoelétron, essa interação também cria um átomo ionizado com uma vacância nas camadas mais internas. Essa vacância é rapidamente preenchida por meio da captura de um elétron livre do meio ou do rearranjo de elétrons de outras camadas do átomo, portanto, um ou mais fótons de raios X característicos também podem ser gerados durante o efeito fotoelétrico (KNOLL, 2000).

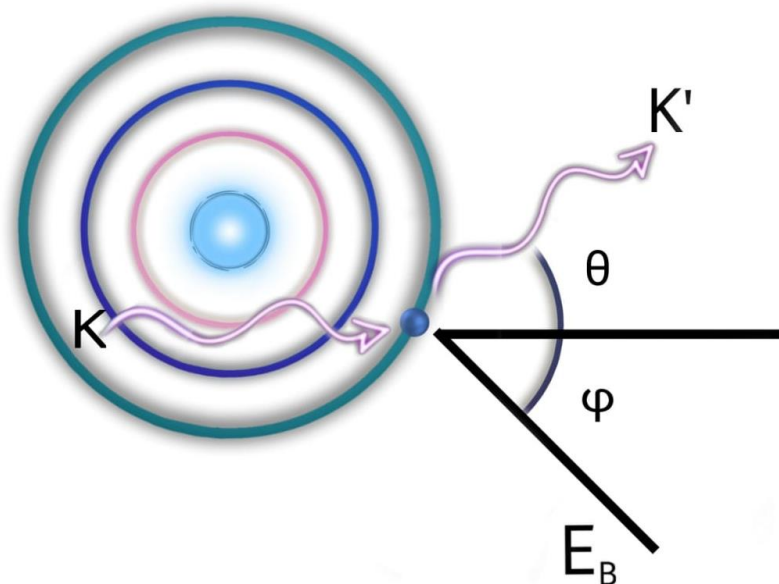
3.2.2 Espalhamento Compton

Em 1923, Arthur Compton incidiu feixes de raios X de comprimento de onda λ sobre um alvo de grafite, confirmando ainda mais o aspecto corpuscular da interação da radiação com a matéria. A intensidade dos raios X espalhados em função do seu comprimento de onda foi medida a vários ângulos de espalhamento. Verificou-se então, que os raios X espalhados possuem máximos em dois diferentes comprimentos de onda, sendo um deles no mesmo comprimento de onda dos raios incidentes e o outro em um comprimento de onda maior. Temos então o chamado deslocamento Compton onde a diferença entre estes comprimentos de onda é $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, que varia com o ângulo de espalhamento (EISBERG, 1979; LEO, 1998).

No efeito Compton, o fóton é espalhado por um elétron de baixa energia de ligação, que recebe somente parte de sua energia, continuando sua sobrevivência dentro do material em outra direção e com menor energia. O resultado desta interação é o aparecimento de outro fóton com energia K o qual é espalhado numa direção θ em relação à direção do fóton original. O fóton transfere energia e momento para o elétron, que recua de um ângulo ϕ em relação à direção do fóton incidente (EISBERG, 1979; TAUHATA, 2001).

O ângulo de espalhamento do fóton pode ir de $\theta = 0^\circ$ (espalhamento frontal) até $\theta = 180^\circ$ (retro espalhamento), passando por $\theta = 90^\circ$ (espalhamento lateral). O ângulo de espalhamento do elétron de recuo é formado pelas linhas relativas à direção de incidência e a direção no qual o elétron foi colocado em movimento (TAUHATA, 2013). A Figura 3 mostra o processo do Espalhamento Compton, esquematicamente.

Figura 3 - Representação esquemática do espalhamento Compton usando modelo atômico clássico.



Fonte: do autor.

A aplicação das leis de conservação do momento e da energia das partículas envolvidas neste processo permite derivar relações entre os ângulos de espalhamento e as energias iniciais e finais (EISBERG, 1979; TAUHATA, 2001). Os resultados para as energias do fóton espalhado e do elétron de recuo é

$$K' = \frac{K}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)}, \quad \text{onde } \gamma = \frac{K}{m_0c^2}. \quad (2)$$

A energia do fóton espalhado é máxima para $\theta = 0^\circ$ e mínima para $\theta = 180^\circ$. A energia cinética máxima do elétron ejetado para este caso é

$$T_{\text{máx}} = K - K' = \frac{\gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)}, \quad \text{onde } \gamma = \frac{K}{m_0c^2}. \quad (3)$$

Quando a energia de ligação dos elétrons orbitais torna-se desprezível face à energia do fóton incidente, a probabilidade de ocorrência de espalhamento Compton aumenta consideravelmente. O efeito Compton se torna mais provável quando a energia da radiação incidente aumenta de valor, ou quando a

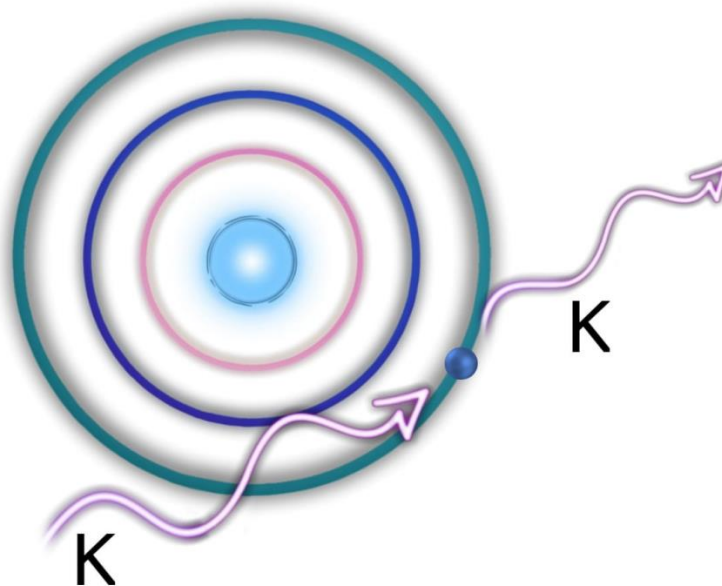
energia de ligação do elétron que sofre a incidência possui um valor comparativamente menor, a ponto de considerá-la desprezível em relação à da radiação incidente (TAUHATA, 2013).

3.2.3 Espalhamento Rayleigh

Além do espalhamento de Compton outro tipo de espalhamento pode ocorrer, chamado de espalhamento coerente, elástico ou Rayleigh. Esse espalhamento não excita nem ioniza o átomo, e o fóton retém sua energia (K) original após o evento de espalhamento mudando apenas a direção como mostrado na Figura 4. A radiação eletromagnética, passando perto do elétron faz com que ele oscile. Este elétron oscilante irradia a energia na mesma frequência que a onda incidente. O único efeito é o espalhamento dos fótons em pequenos ângulos. A direção dos fótons espalhados após o processo de interação Rayleigh é predominante em baixos ângulos de espalhamento (para frente).

O efeito Rayleigh tem maior probabilidade de ocorrência para baixas energias dos fótons e para valores altos de Z , na mesma região onde os efeitos de ligação de elétrons influenciam a seção transversal de espalhamento Compton (KNOLL, 2000; TAUHATA, 2013; VAN GRIEKEN, 2002).

Figura 4 – Representação esquemática do espalhamento Rayleigh usando o modelo atômico clássico.

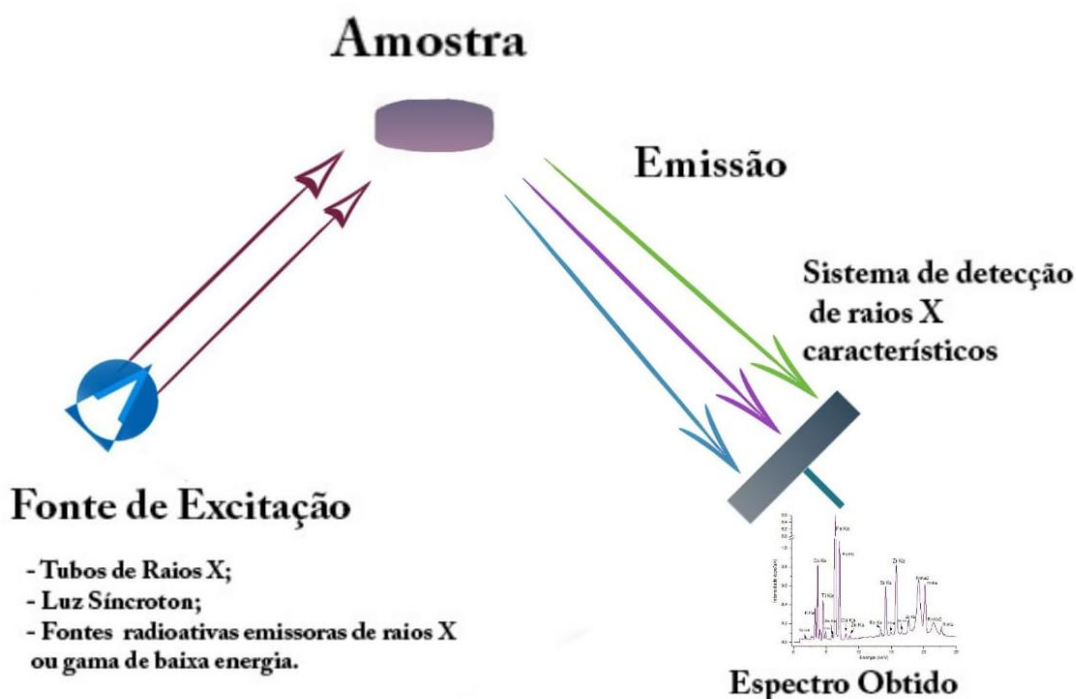


Fonte: do autor.

3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Essa técnica permite uma rápida análise multielementar e tem a capacidade de detectar uma ampla faixa de elementos químicos em diferentes tipos de amostras e tem aplicação em diversas áreas científicas. De forma geral, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e a detecção desses raios X que gera o espectro conforme exemplificado na Figura 5 (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Figura 5 – Etapas básicas da análise por EDXRF.



Fonte: do autor.

3.3.1 Excitação dos Elementos

Para ocorrer a emissão dos raios X característicos, a excitação dos elementos que constituem a amostra deve acontecer, essa excitação ocorre por

partículas aceleradas como elétrons, prótons e íons, e também por raios X, partículas alfa, betas negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos.

Os raios X acontecem quando elétrons das camadas mais internas dos átomos são retirados, ou seja, o átomo fica ionizado. Para que isso aconteça a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica. Essa energia pode ser calculada de forma aproximada para as camadas K e L dos átomos de um elemento utilizando a seguinte equação

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}. \quad (4)$$

onde E é energia de ligação eletrônica; m é a massa de repouso do elétron; e é a carga elétrica do elétron; Z é o número atômico do elemento emissor dos raios X; b é a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente; ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo; h é a constante de Planck; n é o número quântico principal do nível eletrônico. Substituindo os valores das constantes e transformando as unidades do Sistema Internacional de medidas temos que

$$E = 13,6 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (5)$$

Mostrando que a energia de ligação para determinada camada pode ser aproximada por uma função quadrática de Z (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.3.2 Raios X Característicos

Com o átomo ionizado, elétrons de camadas mais externas realizam saltos quânticos para preencher essa vacância. Nessa transição eletrônica acontece uma perda de energia para o elétron, pois elétrons de camadas mais externas tem mais energia que elétrons de camadas mais interna. Essa diferença de energia entre

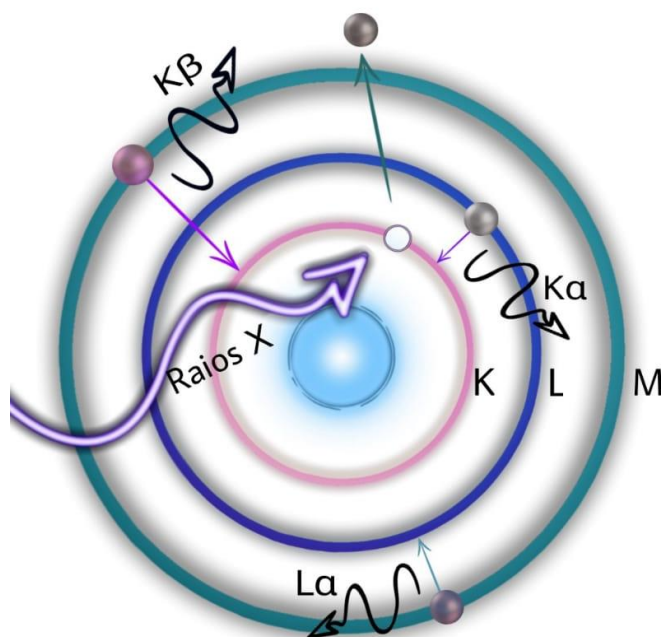
as camadas é emitida na forma de fóton de raios X ou raios X característico, pois a sua energia é característica e bem definida para cada átomo. Portanto,

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (6)$$

onde E_x é a energia do Raio X característico emitido e E_{ni} e E_{nf} são as energias dos elétrons dos níveis iniciais e finais, respectivamente (NASCIMENTO FILHO, 1999). Dessa forma, a vacância deixada pelo elétron será ocupada por outro elétron de camada superior, repetindo o processo tantas vezes quantas forem necessários até que a vacância esteja na camada de valência, ocorrendo então outro tipo de interação, como a captura ou compartilhamento de elétrons com outros átomos.

Quando a vacância está na camada K e é preenchida por um elétron das camadas L ou M, o Raio X característico emitido será K_α ou K_β , respectivamente, tendo uma maior probabilidade de ocorrer a emissão de raios X característicos K_α . Quando a vacância da camada L é preenchida por um elétron das camadas M ou N, ocorrerá a emissão de Raios X L_α ou L_β , respectivamente, como mostrado na Figura 6 (IKEOKA, 2009).

Figura 6 – Diagrama esquemático da emissão de Raios X característicos e algumas possíveis transições.



Fonte: do autor.

3.4 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

A análise de estatística multivariada é qualquer análise de dados que possua mais de duas variáveis. Nesse método o pesquisador busca estruturar esses dados para entender o fenômeno observado (HAIR, 2005). Esta seção apresenta a fundamentação teórica das técnicas de análise multivariada utilizadas no desenvolvimento desse estudo, as técnicas utilizadas foram Análise de Componentes Principais – PCA – e Análise de Agrupamento Hierárquico – HCA.

3.4.1 Organização e Pré-processamento de Dados

Os dados devem ser organizados em um arranjo ordenado de linhas e colunas que dão origem a uma matriz \mathbf{X} ($n \times m$), por exemplo

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{nm} \end{pmatrix}$$

onde cada coluna se refere a uma variável e cada linha se refere a uma amostra, por exemplo.

O pré-processamento de dados é um procedimento de rotina importante para a análise de dados e é aplicado nas colunas da matriz de dados, ou seja, são pré-processamentos aplicados nas variáveis. Nesse trabalho foi utilizado três tipos de pré-processamento: centragem de dados na média, auto escalamento e escalamento de Pareto (FERREIRA, 2015).

Centragem de dados na média é um pré-processamento que faz uma translação de eixos para o valor médio de cada um deles conservando a estrutura de dados. Para centrar os dados na média calcula-se o valor médio das colunas da matriz de dados e em seguida esse valor é subtraído de cada um dos valores da respectiva coluna, ou seja

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{onde} \quad \bar{x}_j = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I x_{ij}. \quad (4)$$

Auto escalamento é o pré-processamento que subtrai de cada elemento da coluna da matriz de dados o valor médio da respectiva coluna e divide o resultado pelo desvio-padrão dessa coluna, ou seja

$$x_{ij(a)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{S_j}. \quad (5)$$

O escalamento de Pareto utiliza a raiz quadrada do desvio padrão como fator de escala, ao contrário do auto escalamento que utiliza o desvio padrão. Esse pré-processamento reduz a importância de valores altos, mas mantendo a estrutura dos dados parcialmente inalterada. O escalamento de Pareto é utilizado, geralmente, nas análises de espectro inteiro.

3.4.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise dos componentes principais (PCA – do inglês *Principal Component Analysis*) é uma técnica de análise multivariada que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes (componentes). O objetivo é encontrar um meio de condensar a informação contida em várias variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas com uma perda mínima de informação, ou seja, se reduz o número de variáveis a serem analisadas, por meio do descarte de componentes que tenham uma variância pequena, estudando apenas aquelas com variância maior. Assim, um conjunto de dados relativos com **a** variáveis observadas, é resumido em um outro conjunto de **b** variáveis artificiais que explique a maior parte da variabilidade apresentada pelas variáveis originais, esperando-se que $b < a$ (Lyra *et al.*, 2010).

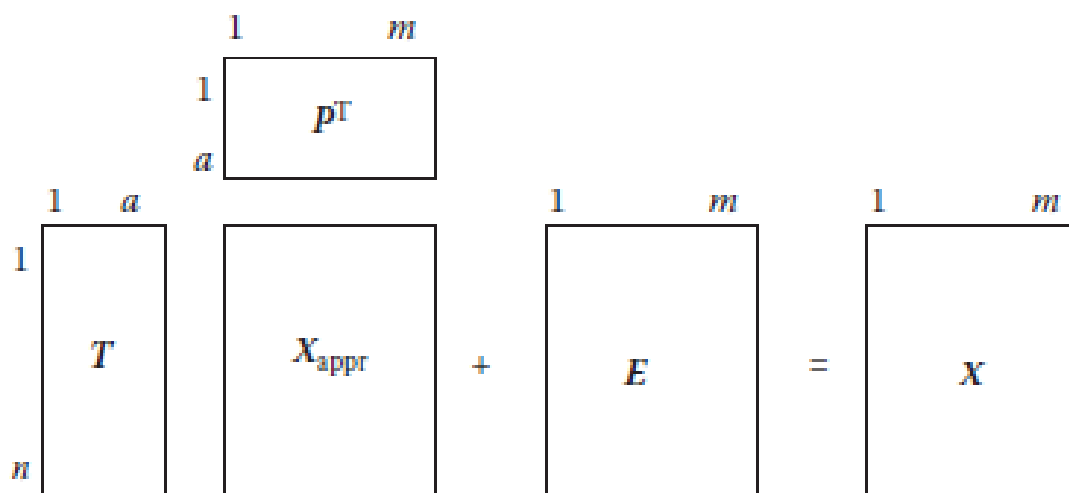
Os componentes principais apresentam propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados.

Matematicamente, o procedimento da análise de componentes principais pode ser descrito como a decomposição da matriz \mathbf{X} ($n \times m$) em duas matrizes, uma de *scores* \mathbf{T} e a matriz ortonormal de *loadings* \mathbf{P} , de tal maneira que

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T \quad (6)$$

onde os *scores* expressam as relações entre as amostras e os *loadings* indicam as relações entre as variáveis. A matriz \mathbf{X} pode ser reconstruída com a matriz de scores \mathbf{T} e normalmente apenas algumas PC's são usadas, correspondendo à estrutura principal dos dados, como mostra a Figura 7. Isso resulta em uma matriz \mathbf{X} aproximada com ruído reduzido. Se todas as PC's possíveis fossem usadas, a matriz de erro residual \mathbf{E} seria zero (FERREIRA, 2015).

Figura 7 – Reconstrução aproximada \mathbf{X}_{appr} , da matriz \mathbf{X} , utilizando a matriz de scores \mathbf{T} e de loadings \mathbf{P} , sendo \mathbf{E} a matriz de erro residual, como mostra a equação 7.



Fonte: Ferreira, 2015.

Ou melhor,

$$\mathbf{X}_{appr} = \mathbf{TP}^T \quad \rightarrow \quad \mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad \text{onde } \mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_{appr} \quad (7)$$

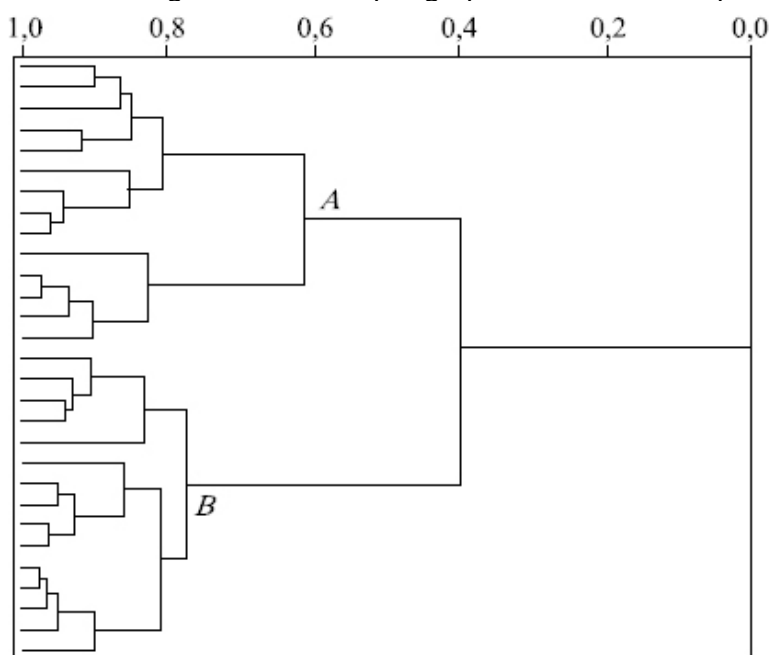
3.4.3 Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA)

A análise de agrupamentos por métodos hierárquicos teve sua origem na taxonomia numérica e é outro método de reconhecimento de padrões entre amostras com base em seu perfil multivariado. O HCA é útil para reduzir a dimensionalidade dos dados de grande porte, permitindo que amostras possam ser representadas por grupos de comportamento semelhante ou com comportamento anômalo em um conjunto de dados. De modo geral, a finalidade principal é reunir amostras de tal modo que aquelas que pertencem ao mesmo grupo sejam mais parecidas entre si do que as amostras do outro grupo, maximizando a homogeneidade interna dos grupos e maximizar a heterogeneidade entre grupos (FERREIRA, 2015).

O HCA é um processo de agrupamento hierárquico de dados que pode ser representado graficamente em um esquema bidimensional e são apresentados na forma de árvore hierárquica, chamada de dendrograma. Esse gráfico representa a estrutura hierárquica dos dados os comprimentos dos ramos da árvore representam o grau de similaridade entre os objetos (FERREIRA, 2015).

Como é uma técnica aglomerativa (podendo ser também divisiva), assume-se a priori que cada objeto representa um grupo separado. Como as amostras próximas entre si são semelhantes em relação as variáveis consideradas, a maneira de determinar o quanto o objeto é semelhante a outro é através da distância do ramo entre eles, como observado na Figura 8 (FERREIRA, 2015).

Figura 8 – Dendrograma formado por grupos distintos e compactos.

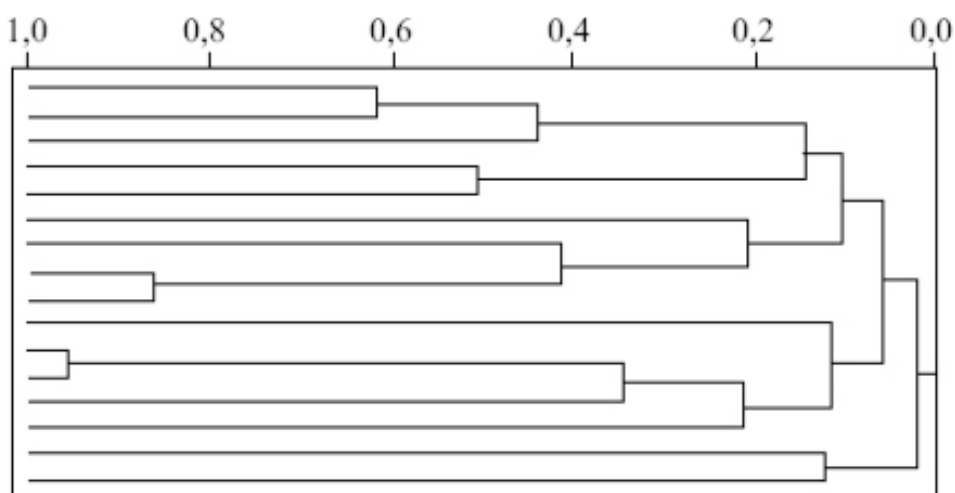


Fonte: Ferreira, 2015.

Na Figura 8, vemos que o grupo de objetos têm ramos pequenos nos galhos mais distantes da árvore. O tronco longo que une A e B indica que eles estão distantes entre si e o grupo B é mais compacto que o grupo A, que se divide em dois subgrupos mais compactos (FERREIRA, 2015).

Já na Figura 9, os ramos são longos, indicando que esse agrupamento não é efetivo e que todas as amostras são basicamente dissimilares entre si e encontram-se espalhadas em todo o espaço multidimensional (FERREIRA, 2015).

Figura 9 – Dendograma com ramos muito longos e que não formam grupos distintos.



Fonte: Ferreira, 2015.

4. REVISÃO DA LITERATURA

Muito do entusiasmo da arqueologia reside em seu mistério e nas qualidades estéticas dos achados. Alguns dos desafios para conduzir análises instrumentais em artefatos, no entanto, é que o trabalho pode exigir a destruição parcial da amostra. Portanto, é dada preferência a técnicas não destrutivas que deixam o patrimônio cultural intacto e inalterado (DONAIS, 2018). Há mais de 70 anos, a introdução das ciências naturais na arqueologia e no patrimônio cultural vem crescendo, com múltiplas contribuições para decifrar o passado. Novas técnicas, aplicadas a quase todos os objetos de valor histórico-cultural, e a interdisciplinaridade, convergiram para a solução de muitas questões sobre a vida e a evolução do ser humano, o meio em que viveu, a reconstrução ambiental, seu conhecimento das coisas e do patrimônio imaterial. Assim, é possível afirmar que a arqueometria é ciência a serviço da história e da arte humanas (LIRITZIS, 2020). Tendo isso em mente e por causa da característica não destrutiva da análise de fluorescência de raios X, a técnica encontrou utilidade especial no campo da arqueometria (JENKINS, 1995).

Um exemplo interessante é mostrado em Oliveira *et al.* (2020), onde fazem um estudo arqueométrico detalhado de cerâmicas indígenas dos sítios arqueológicos do Conjunto Villas e São João, localizados no estado do Amazonas – Brasil. Nesse trabalho foram estudadas as amostras, utilizando as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia, difração de raios X, microscopia óptica, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), e microscopia eletrônica associada a análise de energia dispersiva de raios X. As concentrações de Si, Fe, Ti, K, Ca, Zn, Sr, Mn, Pb, Rb, Zr, Cu, Cr e Al foram identificados por análises de EDXRF. Os resultados mostraram que o Si e Al são os componentes principais em todas as amostras. O estudo com EDXRF foi realizado com o objetivo de identificar semelhanças e diferenças entre as matérias-primas utilizadas na produção das cerâmicas estudadas e concluiu-se que a fonte de matéria prima utilizada para a fabricação dos artefatos do Conjunto Vilas é diferente da matéria prima utilizada para fabricar os artefatos de São João e essa diferença se deu principalmente pela diferença entre as composições elementares de Mn, Zn, Sr e Ca.

Eslami *et al.* (2020) estudaram uma série de amostras cerâmicas do sítio iraniano Tol-e Kamin, essas cerâmicas variavam do período pré-histórico ao Novo

Elamita. O objetivo do estudo foi entender a variabilidade geoquímica dessas cerâmicas utilizando um dispositivo portátil de fluorescência de raios X. Os resultados distinguiram com sucesso a composição geoquímica das cerâmicas desde o período Calcolítico até o período da Nova Elamita na Bacia do Rio Kur, detectando uma grande mudança no uso de diferentes fontes de argila entre esses períodos, enfatizando a importância dos estudos de proveniência para tratar questões de comércio e troca no sudeste do Irã.

Halim *et al.* (2020) estudaram cerâmicas das tumbas Saadianas e locais do palácio El Badi (Marrakech, Marrocos) pois estavam em um estágio avançado de deterioração. Nesse estudo *in situ* utilizaram a fluorescência de raios X portátil com o propósito de definir os agentes químicos responsáveis pela cor das cerâmicas esmaltadas estudadas e determinar a evolução ao longo do tempo para encontrar respostas sobre as degradações e composições químicas dos diferentes tipos de esmalte. Os elementos abundantes encontrados nos esmaltes islâmicos foram Mg, Al, Si, P, Pb, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Cu e Zn.

Rosina *et al.* (2020) estudaram cerca de 200 fragmentos cerâmicos pertencente a tradição Guarani pré-colonial, entre os séculos V e XVII. Utilizaram a fluorescência de raios X afim de compreender o mecanismo de aplicação do revestimento interno e/ou externo nos fragmentos e as análises revelaram que os elementos principais são o Fe, Ti, K e Ca. Utilizaram também o micro interferômetro de transformada de Fourier com espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR) para diferenciar os revestimentos.

Calparsoro *et al.* (2019) compararam a espectrometria por fluorescência de raios X por dispersão de energia com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), utilizando a estatística multivariada HCA e PCA em ambos os casos, o intuito do estudo foi comparar uma técnica destrutiva (ICP-MS) com uma técnica não destrutiva (EDXRF) e ver se os resultados são similares. Esse estudo foi realizado com cerâmicas arqueológicas medievais e pós-medievais. Através das concentrações obtidas com o EDXRF os elementos Al, Si, K, Ti, Fe e Zr foram utilizados na análise estatística. Concluiu-se que a técnica de EDXRF é mais viável pois é mais barata e acessível e pode ser usada como abordagem preliminar para materiais arqueológicos que posteriormente podem ser submetidos a análises destrutivas, economizando, dessa forma, recurso, tempo e dinheiro e mantendo o material arqueológico intacto.

Loponte *et al.* (2019) estudaram a composição mineralógica de cerâmicas arqueológicas produzidas por populações de caçadores-coletores e horticultores do Holoceno na parte baixa da bacia do Paraná. O estudo foi feito utilizando a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia com o auxílio da análise por componentes principais encontrando os seguintes elementos traços: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, V, Ni, Cu e Zn e concluiu-se que as cerâmicas eram de fabricação local e que há diferença entre as cerâmicas dos caçadores-coletores e dos horticultores.

Seetha e Velraj (2019) estudaram oito amostras coletadas no site Chandravalli localizado em Karnataka, no sul da Índia utilizando várias técnicas de espectroscopia tal como EDXRF, microscopia e difração de raios X com auxílio da análise estatística multivariada. Foi encontrado semelhanças entre as cerâmicas dos dois locais escavados (cemitério e local habitado) utilizando HCA e concluíram que devido a presença de substâncias orgânicas, esses materiais eram utilizados para fins domésticos, a distinção e semelhança dos fragmentos se deu pelos elementos Al, Si, Mg, Na, Ca, Fe, Ti, K, Sr e O.

Freitas *et al.* (2018) estudaram cerâmicas de uma fazenda no município de Pirenópolis, em Goiás, Brasil, utilizando espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, microscópio eletrônico de varredura e fluorescência de raios X, analisando os resultados com o método de PCA. Pela fluorescência de raios X os elementos, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Y e Zr foram encontrados e a PCA mostrou semelhanças entre as amostras encontradas em uma das senzalas comparadas com as encontradas na casa da fazenda, indicando que havia o compartilhamento cerâmico entre os senhorios e os escravos.

Ikeoka *et al.* (2018) estudaram 63 fragmentos cerâmicos de escavações arqueológicas realizadas no Sambaqui do Bacanga, Sambaqui do Panaquatira e Rabo de Porco, localizados na cidade de São Luiz, no Maranhão. Os elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr através do EDXRF e PIXE e utilizaram a Radiografia Computadorizada para observar a estrutura interna dos fragmentos. Realizaram também a análise estatística multivariada com HCA e PCA para estudo de proveniência e identificaram dois diferentes grupos, sendo Sambaquis do Bacanga e Panaquatira derivados da mesma origem.

Rosado *et al.* (2018) estudaram e identificaram pigmentos cerâmicos em cerâmicas Ibéricas da Idade do Ferro encontradas em um sítio arqueológico de

Garvão em Portugal. As técnicas utilizadas foram microscopia óptica, difração de micro raios X, espectroscopia de fluorescência de raios X *in situ*, microscopia eletrônica de varredura de pressão variável acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de raios X e micro espectroscopia Raman.

Gajić-Kvašček *et al.* (2012) estudaram 67 fragmentos cerâmicos de três sítios arqueológicos neolíticos na Sérvia: Vinča-Belo Brdo, Pločnik, e Bubanj, Utilizaram a técnica de EDXRF e encontraram os elementos Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Zr. Estudaram também a proveniência com auxílio da análise estatística multivariada.

Ikeoka *et al.* (2011) estudaram 43 cerâmicas arqueológicas do período pré-colonial no Nordeste do Brasil utilizando o sistema portátil de fluorescência de raios X (p-XRF). Os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Pb foram encontrados nos fragmentos e com o auxílio do HCA concluíram que os fragmentos foram feitos com cinco diferentes fontes de argila.

Freitas *et al.* (2009) estudaram 102 fragmentos cerâmicos de Marajoara, pertencentes ao Museu Nacional do Rio de Janeiro utilizando EDXRF e análises com PCA para identificar possíveis grupos de amostras com características semelhantes ou diferentes. Os elementos identificados nos fragmentos foram K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb e identificaram o uso de argilas distintas na fabricação das peças, separando-as em dois grupos.

Akyuz *et al.* (2008) estudaram cerâmicas arqueológicas encontradas nos antigos Aines (Enez-Turquia) dos séculos V e VI a.C., utilizando espectroscópio FT-IR e micro Raman, EDXRF e XRD. O estudo identificou a composição mineral encontrou os elementos Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Zr e discutiu as condições de queima dos fragmentos.

Bona *et al.* (2007) estudaram 120 amostras de cerâmica Tupiguarani de sete sítios diferentes e com três amostras referencias de solo, na região central de Rio Grande do Sul, BR. Utilizaram a técnica de EDXRF encontrando os elementos Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, V e Zn e analisaram proveniência com o auxílio da estatística multivariada, a PCA.

Silva *et al.* (2004) estudaram diversos conjuntos de cerâmicas arqueológicas e etnográficas atribuídas a populações Tupi. Esse estudo foi feito com a técnica de EDXRF e Transmissão de Raios Gama (GRT). Através da análise por

fluorescência de raios X foram identificados 17 elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, As e Se.

Appoloni *et al.* (2001) estudaram um conjunto de fragmentos cerâmicos de indígenas brasileiros pertencentes a tradição Tupi-Guarani através da técnica de EDXRF e identificaram os elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr.

Appoloni *et al.* (1997) estudaram fragmentos cerâmicos indígenas (Kaingang) da região de Londrina – PR, pertencentes ao museu Padre Carlos Weiss por EDXRF, Espectroscopia de retro espalhamento de Rutherford (RBS) e GRT. Nesse estudo os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Al e Si foram quantificados.

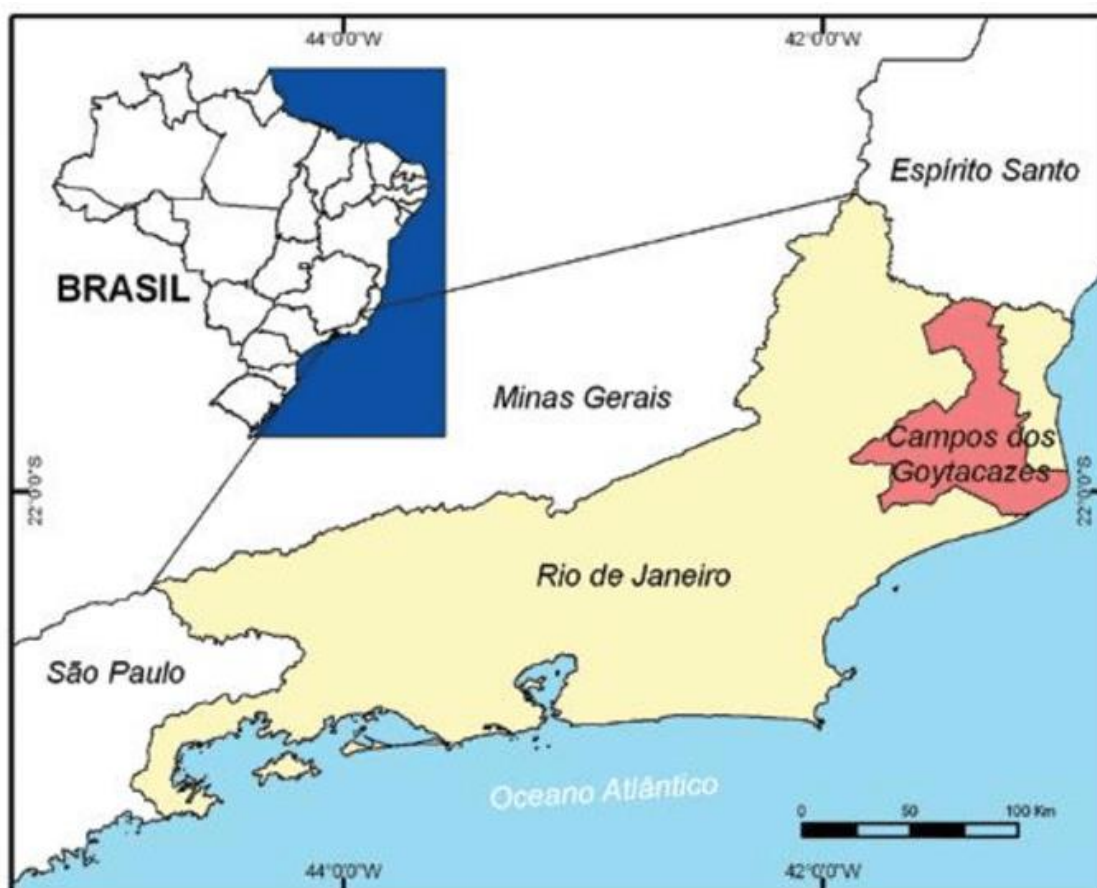
5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Os fragmentos cerâmicos fazem parte do projeto 'Café com açúcar: arqueologia da escravidão em uma perspectiva comparativa no sudeste rural escravista, séculos XVIII e XIX', do professor Luís Cláudio P. Symanski da UFMG (SYMANSKI, 2013).

Esses fragmentos foram coletados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e na fazenda de São Bento, localizada em Campos dos Goytacazes no Rio de Janeiro. A Figura 10 mostra a localização geográfica de Campo dos Goytacazes.

Figura 10 – Mapa de localização do município de Campos dos Goytacazes.



Fonte: Silva, *et al.*, 2009.

A investigação arqueológica teve início em julho de 2012 na fazenda do Colégio dos Jesuítas e na fazenda de São Bento.

A Figura 11 mostra o arruamento de casas das antigas senzalas da fazenda de São Bento.

Figura 11 - Localização do arruamento de casas das antigas senzalas das fazendas dos beneditinos, Campos dos Goitacazes.



Fonte: Symanski, 2013.

As dimensões dos espaços mapeados foram as seguintes: Mosteiro – fachada (noroeste) e fundos da construção: 32 metros, dos quais 15m dizem respeito à parte frontal da igreja. Laterais de: 27m (sudoeste; parede contígua à igreja) e 40m (sudeste). Arruamento das senzalas – O espaço das habitações escravas localizava-se em frente à fachada principal da sede da fazenda, distando cerca de 60 metros dela. O arruamento das casas configura uma conformação em “U” e, por meio da coleta dos pontos em GPS, foi possível precisar a metragem de cada um de seus lados: arruamento noroeste, 125m; arruamentos sudeste e sudoeste, 160m (SYMANSKI, 2013).

Na fazenda do colégio dos Jesuítas as escavações contemplaram duas áreas: uma de deposição de refugio referente aos ocupantes da sede, situada cerca de 45m a noroeste da sede; e a outra 80m a norte da sede, referente à extremidade noroeste de uma grande senzala em conformação de U que ficava de frente para a sede, cujas extremidades originalmente ultrapassavam a linha da parede frontal da sede da fazenda em aproximadamente 10m, formando uma praça de cerca de 180m x 200m conforme mostrado na Figura 12 (SYMANSKI, 2013).

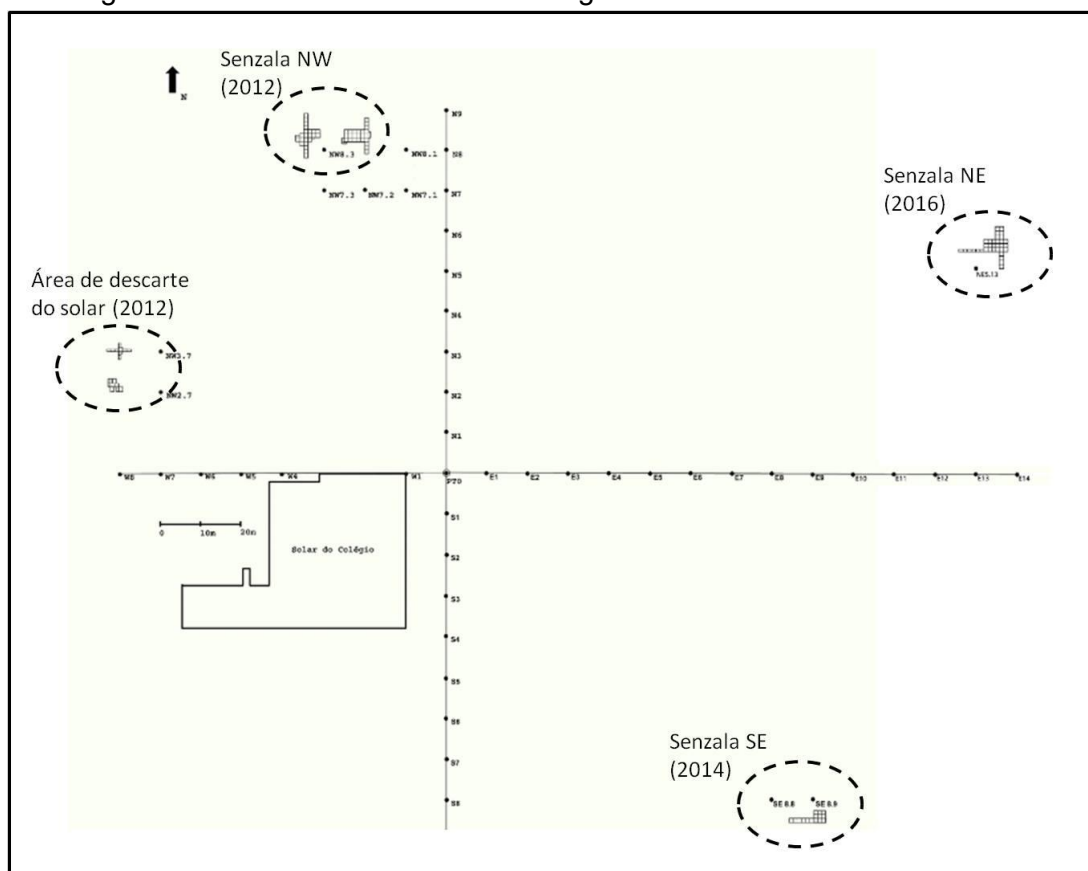
Figura 12 - Fotografia aérea do Solar do Colégio do ano de 1980, com indicação das áreas escavadas. O tracejado vermelho diz respeito ao traçado da senzala (acervo do Arquivo Público de Campos).



Fonte: Symanski, 2013.

A Figura 13 mostra a planta da fazenda do Colégio dos Jesuítas indicando as áreas escavadas e o ano da escavação.

Figura 13 – Planta da fazenda do Colégio dos Jesuítas e áreas escavadas.



Fonte: Symanski, 2013.

A Figura 14 mostra a área de deposição de lixo da senzala.

Figura 14 - Evidência da área de deposição de lixo da senzala.



Fonte: Symanski, 2013.

A Figura 15 mostra a porção superior da estrutura de fogueira onde é possível observar alguns fragmentos e ossos de animais.

Figura 15 - Porção superior da estrutura de fogueira, nível 40-45. Observa-se, no centro, o fragmento de um prato de cerâmica, um chifre de boi e, na porção inferior direita, um dente de javali.



Fonte: Symanski, 2013.

Foram criteriosamente selecionadas pelo arqueólogo uma coleção de 35 amostras no total, sendo 17 fragmentos cerâmicos encontrados nas escavações na fazenda do Colégio dos Jesuítas e na fazenda de São Bento, e 18 amostras das fontes de argila encontradas nos arredores das senzalas. A Tabela 1 apresenta os dados referentes aos 17 fragmentos encontrados, juntamente com o período deduzido através de métodos arqueológicos e o nível de escavação.

Tabela 1 – Dados referentes aos 15 fragmentos cerâmicos das três áreas da fazenda do Colégio dos Jesuítas (CJ) e dos 2 fragmentos cerâmicos da fazenda de São Bento.

Local	Amostra	Período	Nível estratigráfico (cm)
NW - CJ	A1	1850	0-20
	A2	1830-1850	30-40
	A3	1820-1830	40-50
	A4	1800-1830	50-60
	A5	1790-1800	55-60
	A15	1820-1830	40-50
	A16	1820-1830	40-50
SE - CJ	A6	1850-1870	50-60
	A7	1835-1850	50-60
	A8	1835-1850	60-100
	A9	1835-1850	60-100
NE - CJ	A10	Início do século XIX	20-25
	A11	Final do século XVIII	25-30
	A13	Meados do século XVIII	30-40
	A14	Início do século XVIII	40-50
São Bento	A17	Primeira metade do século XIX	-
	A18		

A Figura 16 mostra os 17 fragmentos cerâmicos estudados.

Figura 16 – Fragmentos cerâmicos.



Fonte: do autor.

A Figura 17 mostra o fragmento A13 em detalhe.

Figura 17 – Fragmento cerâmico A13.



Fonte: do autor.

A Figura 18 apresenta as amostras das fontes de argila da fazenda de São Bento e da fazenda do Colégio dos Jesuítas.

Figura 18 – Amostra da fonte de argila encontrada na fazenda de São Bento (SB3) e uma das amostras de fontes de argila da fazenda do Colégio dos Jesuítas, localizada na região NE2.



Fonte: do autor.

As amostras de fontes de argilas foram preparadas de duas formas distintas com o propósito de observar se o método de manufatura altera ou não a análise de procedência. As amostras de fontes de argila se dividem em dois grupos: 14 amostras foram feitas por uma ceramista em ambiente oxidante com final redutor, em temperaturas na faixa de 800°C e 4 amostras foram feitas em forno elétrico a 980°C. As amostras das fontes de argila foram feitas com argilas de fontes próximas aos locais de escavação dos fragmentos cerâmicos, sendo divididos por áreas, ou seja, as amostras NW, NE, SE são amostras de fontes de argila da fazenda do Colégio dos Jesuítas e SB é a amostra de argila da fazenda de São Bento. Para diferenciar as amostras de fontes de argila preparadas pela ceramista¹ e as em forno elétrico, utilizou-se o F na nomenclatura, ou seja, NWF, NEF, SEF e SBF são as amostras feitas em forno elétrico.

¹ A ceramista responsável pela fabricação das amostras das fontes de argila se chama Laila Kierulff. Laila é professora de cerâmica no seu Atelier Laila Kierulff e tem foco no segmento de Artistas Plásticos.

5.2 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS

Para as medidas, utilizou-se o equipamento de bancada da Shimadzu EDX-720 (SHIMADZU) (Figura 19), pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises por Raios X da Universidade Estadual de Londrina (LARX - UEL). O equipamento tem sensibilidade para a faixa dos elementos entre Na e U na seguinte configuração: Tubo de raios X com alvo de Rh, tensão entre 5 e 50kV, corrente no tubo entre 1 e 1000 μ A, colimadores de 1, 3, 5 e 10mm de diâmetro e detector de Si (Li).

Figura 19 – Equipamento Shimadzu 720 no LARX da UEL.



Fonte: do autor.

Realizou-se testes de otimização para encontrar as melhores condições de medidas referentes ao tempo e colimador. Os testes variaram de 100 a 300s a fim de encontrar o menor tempo possível e com o menor colimador que fosse possível para todas as amostras. Utilizou-se as seguintes condições de medidas após os testes: tempo de 300 s para cada faixa (Na-Sc, Ti-U) com o colimador de 5mm, e cinco medidas na pasta cerâmica dos fragmentos cerâmicos como mostrado na Figura 20 e na face externa das amostras de fontes de argila.

Como o interesse do arqueólogo era a caracterização da pasta cerâmica e não do engobo ou decorações externas, as medidas foram realizadas apenas na pasta cerâmica dos fragmentos.

Para a análise dos fragmentos cerâmicos, a corrente no tubo ficou entre 850 e 1000 μ A e tensão de 15kV para a faixa de Na-Sc e uma corrente entre 70 e 320 μ A com tensão de 50kV para a faixa de Ti-U. Para a análise de fontes de argila,

a corrente no tubo ficou entre 640 e 1000 μ A e tensão 15kV para a faixa de Na-Sc e uma corrente entre 70 e 150 μ A com tensão de 50kV para a faixa de Ti-U.

Figura 20 – Representação dos pontos medidos na pasta dos fragmentos cerâmicos e na amostra de fonte de argila.



Fonte: do autor.

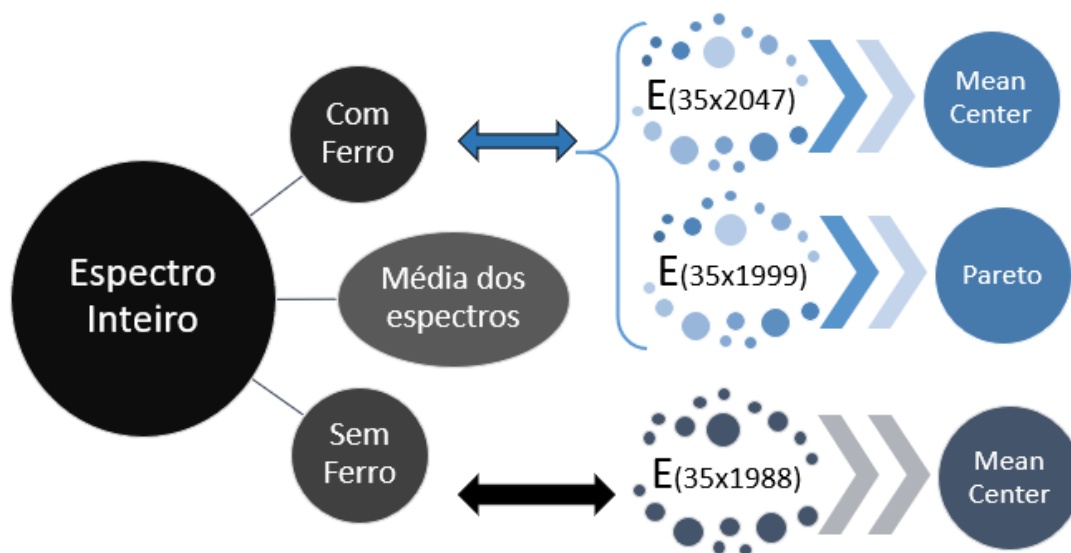
A aquisição dos espectros deu-se através do software de aquisição PCEDX Navi que vem incluso com o referido equipamento de EDXRF.

Para a análise por PCA e HCA foram consideradas duas formas diferentes de análises: com as intensidades de cada elemento e com o espectro inteiro (intensidade por canal/energia).

Para a análise multivariada exploratória de PCA e o HCA utilizou-se o programa MATLAB 2009^a (MATLAB, 2009).

Na análise por espectro inteiro (de 0 a 40 keV), o espectro utilizado foi a média dos cinco espectros referentes às cinco medidas da pasta cerâmica de cada amostra, obtido através do software de aquisição PCEDX Navi, sem nenhum tipo de alteração. Inicialmente constrói-se uma matriz onde cada coluna representa a amostra, portanto 35 colunas, e cada linha representa o canal de energia do espectro, sendo assim 2047 colunas, ou melhor, \mathbf{E} (35×2047). Para a análise de PCA e HCA faz-se necessário o cálculo da transposta da matriz \mathbf{E} , ou seja, \mathbf{E}^T (2047×35). O pré-processamento utilizado para a análise de espectro inteiro no MATLAB foi de dados centrados na média (*Mean Center*) e escalamento de Pareto. Essas diferentes análises encontram-se de forma resumida na Figura 21.

Figura 21 – Representação esquemática das análises feitas com os dados de espectro inteiro.

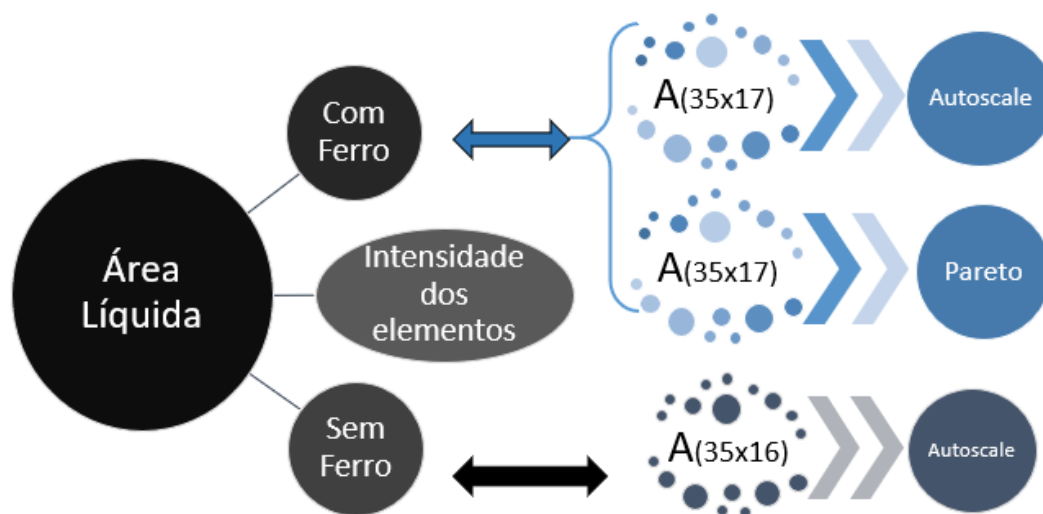


Fonte: do autor.

Na análise pelas intensidades dos elementos, utilizou-se apenas os elementos que estavam presentes em todas as amostras e as análises de agrupamento foram HCA e PCA, tal como as análises com o espectro inteiro para a comparação do resultado final. Foram consideradas apenas as intensidades maiores que sete vezes a raiz do fundo.

Para a análise de intensidade de elementos constrói-se a matriz $I(35 \times 17)$ onde cada linha representa uma amostra e cada coluna representa um elemento. O método de pré-processamento utilizado no programa MATLAB foi o de auto escalamento (Autoscale) e escalamento de Pareto. Essas diferentes análises encontram-se de forma resumida na Figura 22.

Figura 22 – Representação esquemática para as análises feitas com os dados de Área Líquida.



Fonte: do autor.

O escalamento de Pareto é utilizado, geralmente, nas análises de espectro inteiro, pois ele diminui o efeito das diferentes seções de choque e rendimento fluorescente, diminuindo então a intensidade de picos muito intensos sem dar muito peso ao ruído. Nos dados para a análise de intensidade não há ruído pois são valores discretos, uma vez que é utilizado os valores de intensidade cada elemento. Esse pré-processamento foi utilizado nas análises de área líquida também.

6. CONTEXTO HISTÓRICO

A história da Fazenda do Colégio dos Jesuítas teve início em 1652, quando os Jesuítas se tornaram proprietários das terras da antiga Capitania de São Tomé. O local da fazenda era território dos índios Goytacà antes dos portugueses ocuparem, combaterem e dizimarem os nativos. Como a principal missão dos inicianos era a catequese é muito provável que no início da Fazenda do Colégio, grande parte da força de trabalho fosse indígena (AZEVEDO, 2019, SYMANSKI, 2013).

Nas últimas décadas da administração jesuíta da Fazenda do Colégio, até a expulsão da Companhia pelo Marques de Pombal em 1759, a fazenda tornou-se a maior produtora entre todos os Colégios produtores de cana. A consequência direta do aumento da produção de açúcar foi, ao mesmo tempo, o aumento populacional decorrente da demanda de mão de obra africana para trabalhar nas lavouras. Já no final do século XVIII, a população total da Capitania do Rio de Janeiro era aproximadamente 52,5% de pessoas livres e 47,5% escravas. No mesmo período, Campos mantinha um dos maiores contingentes de escravos da Capitania, perdendo somente para as regiões do recôncavo da Guanabara, mais próximas à Corte (SYMANSKI, 2012, 2013, 2015; AZEVEDO, 2019).

No início do século XVIII, período em que a fazenda ainda estava sob administração Jesuíta, havia 820 escravos que se dividiam nos trabalhos da fazenda, sendo esses em fábricas de cerâmica, plantações de cana de açúcar, enfermaria e engenho-de-açúcar. Até metade do século XVIII a população de Campos era majoritariamente indígena ou mestiça de origem indígena. Os africanos começaram a chegar, de forma diminuta e utilizada junto com a mão-de-obra indígena, no final do século XVII e ao longo do século XVIII (SYMANSKI, 2012, 2013; SUGUIMATSU, 2015).

Em 1781, Joaquim Vicente dos Reis arrematou a Fazenda do Colégio e tinha aproximadamente 1482 escravos. Falecido em 1813, Vicente dos Reis deixou a propriedade para seu genro Coronel Sebastião Gomes Barroso. Pelo inventário de Sebastião Gomes Barroso, datado de 1843, sabe-se que o plantel de escravos se manteve bastante numeroso, num total de 1.240 escravos (SUGUIMATSU, 2015, SYMANSKI, 2012).

Em meados do século XIX, paralelo ao processo de emancipação dos escravos, expandia-se a crise de superprodução do mercado açucareiro e seus negativos efeitos sobre os produtores da baixada campista. Em 1850, com a proibição do tráfico negreiro, até 1888, no ano da final abolição, outras leis foram implementadas, tais como: a proibição legal da separação de famílias escravas (1869); a Lei do Ventre Livre (1871); a Lei do Sexagenários (1885); a proibição do açoite (1886) e o direito legal do escravo em recorrer à justiça. Então, a partir de 1850, alguns barões de açúcar, donos de grandes engenhos em Campos, passaram a oferecer tratamentos mais humanitários aos cativos e outros até mesmo a alforriá-los. Entre eles, o Tenente-Coronel Francisco de Paula Gomes Barroso, proprietário da Fazenda do Colégio. Francisco de Paula Gomes Barroso faleceu quatro anos após a abolição da escravatura (em 1892), deixando aos seus descendentes dívidas e desentendimentos causados pela crise na economia açucareira. Nos anos seguintes à sua morte, a Fazenda sofreu um processo de degradação financeira e de fragmentação inevitável (SUGUIMATSU, 2015; SYMANSKI, 2013).

Após a tentativa mal sucedida de reerguer a economia da Fazenda e da usina, os bens foram hipotecados e leiloados. Victor Sence ficou com algumas das terras da usina e o moderno engenho, enquanto o restante dos bens distribuiu entre os herdeiros de seu falecido amigo. O Solar ficou sob posse de João Baptista de Paula Barroso, que o habitou até o ano de sua morte, em 1980. Após seu falecimento, a comunidade afrodescendente, que se manteve agregada à propriedade, ocupando a mesma quadra que originalmente conformava a senzala, passou por um processo de desagregação (SUGUIMATSU, 2015; SYMANSKI, 2012, 2013, 2015).

O Solar foi tombado pelo Patrimônio Histórico e Artístico Nacional em 1946 e, junto com a área desmembrada da Fazenda, desapropriado pelo Governo do Estado em 1977. Preocupados com a preservação e segurança da sede, os herdeiros de Baptista Barroso mantiveram a fazenda sob seus cuidados até 1984, quando finalmente o processo de posse pelo Estado foi completado juridicamente. A partir de então, o edifício foi completamente abandonado, embora tenha sido desapropriado para a criação de um centro regional de núcleo comunitário de educação, cultura e trabalho do município de Campos e não terem faltado esforços, por parte dos herdeiros, para que tal promessa fosse cumprida. Em 1991, passou por processo de restauração para que fosse implantada a Escola de Cinema da Universidade Estadual

do Norte Fluminense (UENF), sofrendo posteriormente novo abandono. Abriga, desde 2001, o Arquivo Público Municipal de Campos (SYMANSKI, 2012, 2013, 2015).

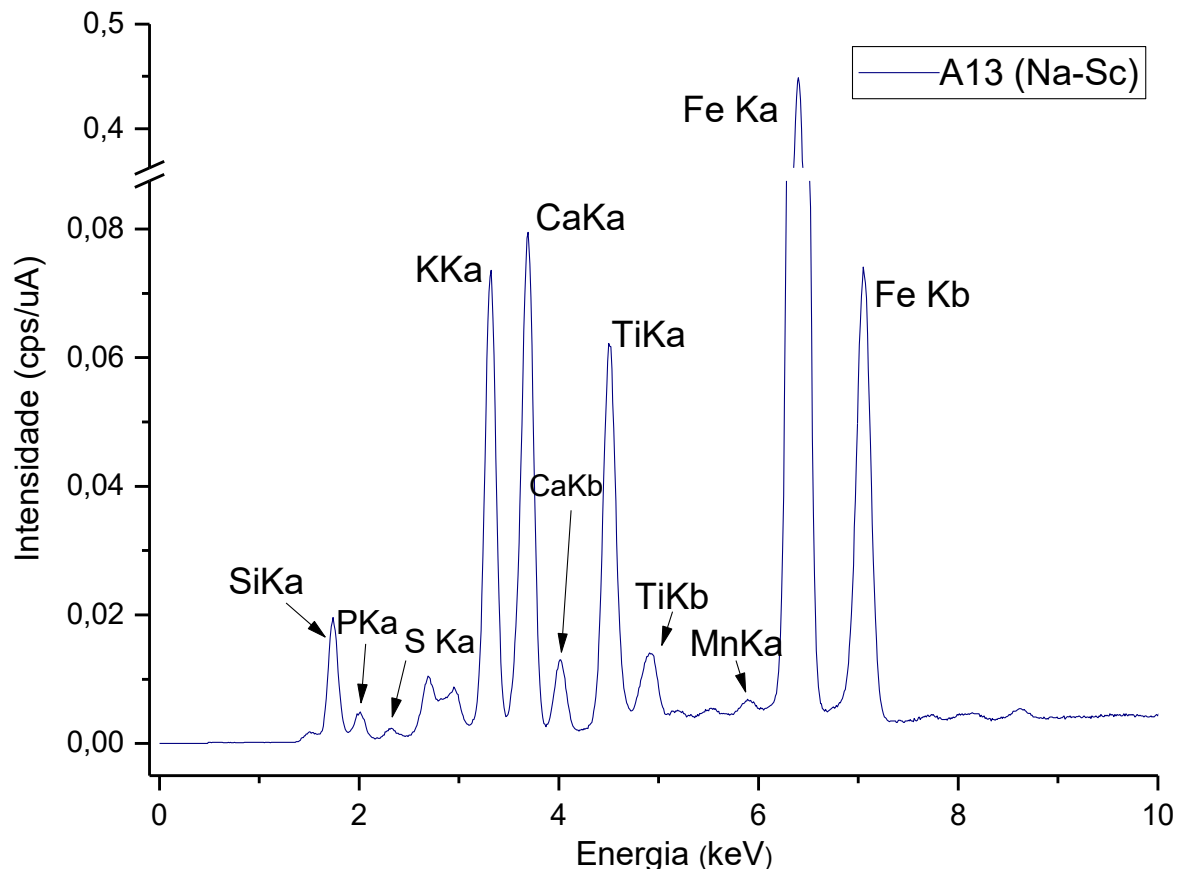
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 ANÁLISE DOS ESPECTROS

Observou-se nos fragmentos cerâmicos e nas fontes de argila, os elementos Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr e Nb como mostram os espectros a seguir. Nota-se também que nos espectros referentes às fontes de argila, a intensidade dos picos de Fe é maior que nos espectros referentes aos fragmentos cerâmicos. Já nos espectros referentes aos fragmentos cerâmicos, nota-se a maior intensidade dos elementos Sr e Zr em comparação com os espectros de fontes de argila.

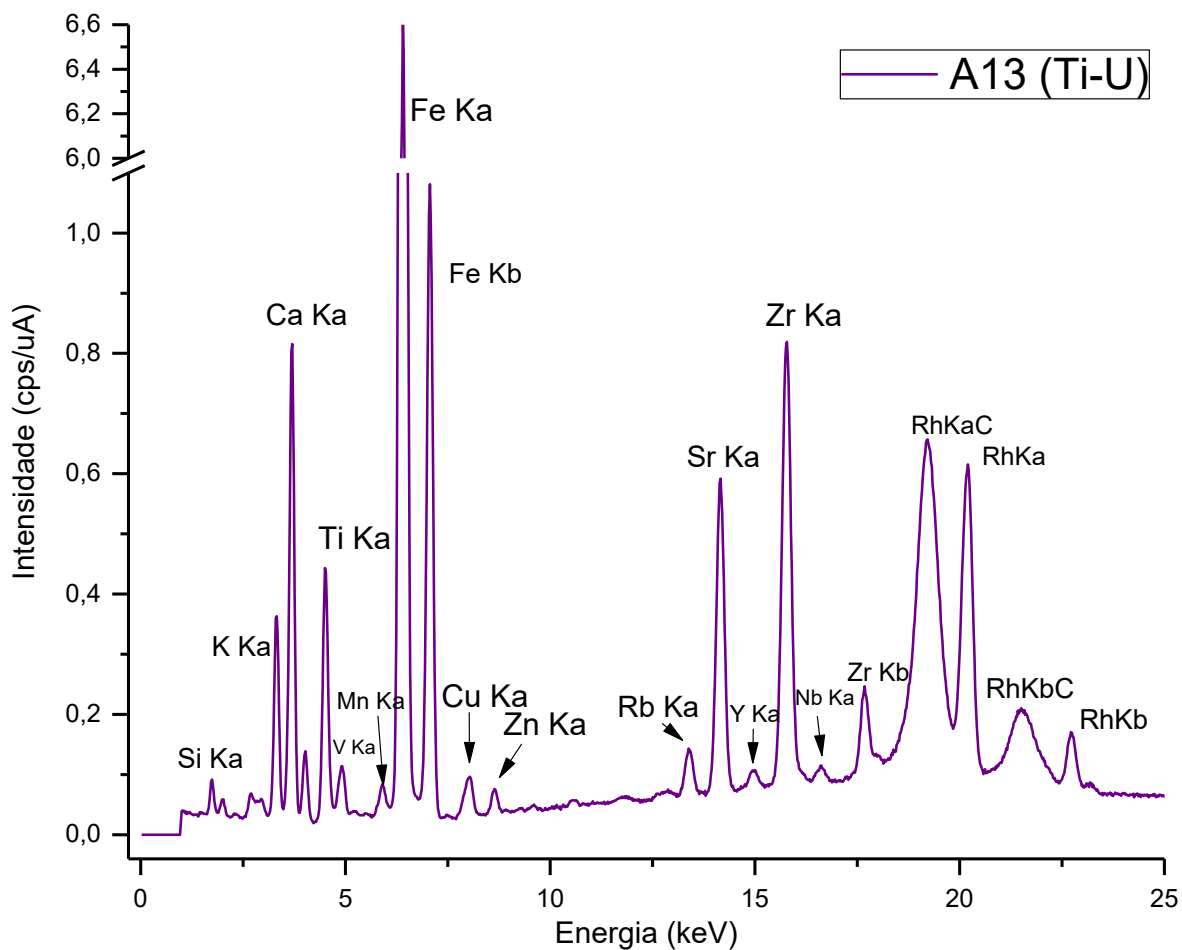
As Figuras 23 e 24 mostram os espectros de um fragmento cerâmico encontrado na Fazenda do Colégio dos Jesuítas, para as faixas de Na-Sc e Ti-U, respectivamente.

Figura 23 – Espectro do fragmento cerâmico A13 encontrado na Fazenda do Colégio dos Jesuítas para a faixa de Na-Sc.



Fonte: do autor.

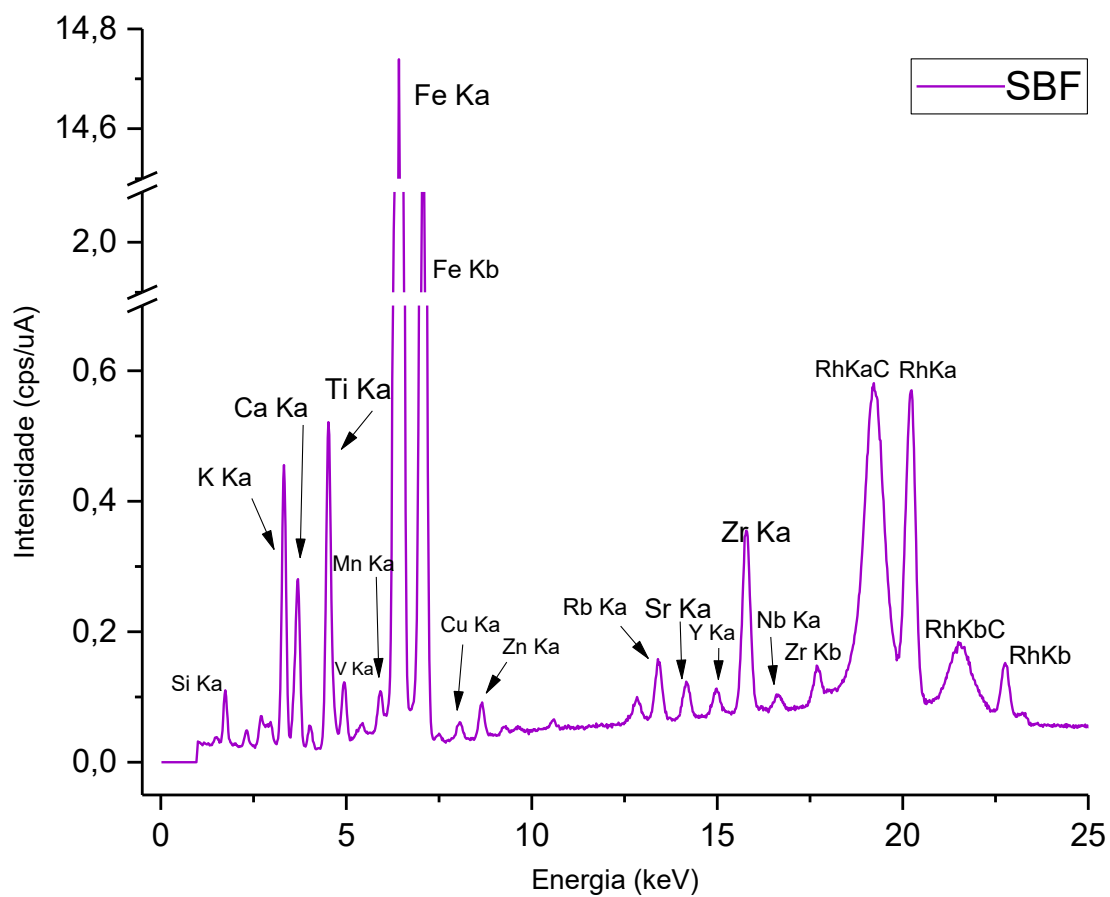
Figura 24 – Espectro do fragmento cerâmico A13 encontrado na Fazenda do Colégio dos Jesuítas para a faixa de Ti-U.



Fonte: do autor.

A Figura 25 mostra o espectro de uma amostra de fonte de argila da Fazenda de São Bento para a faixa de Ti-U.

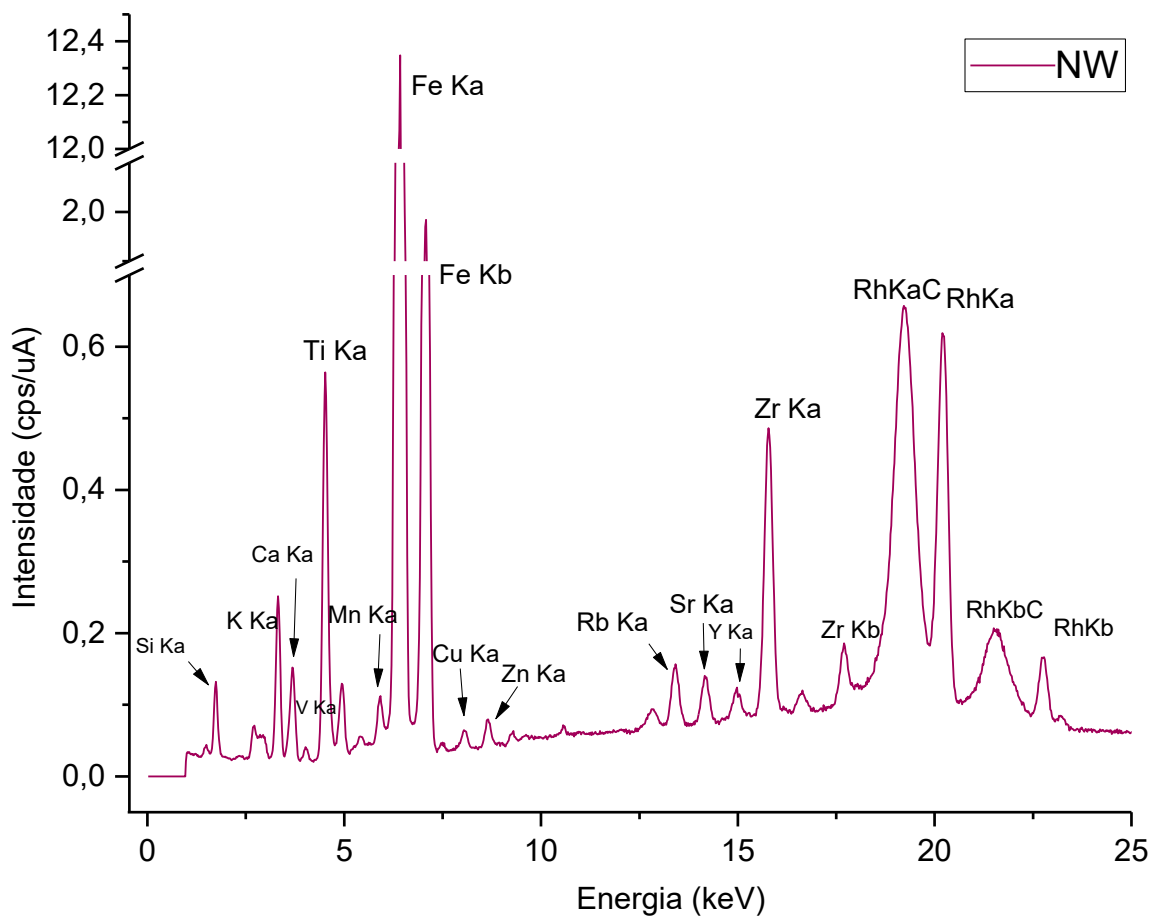
Figura 25 – Espectro de uma amostra de fonte de argila da Fazenda de São Bento queimada em forno elétrico.



Fonte: do autor.

A Figura 26 mostra o espectro de uma amostra de fonte de argila encontrada na região NW das senzalas, na Fazenda do Colégio dos Jesuítas, para a faixa de Ti-U.

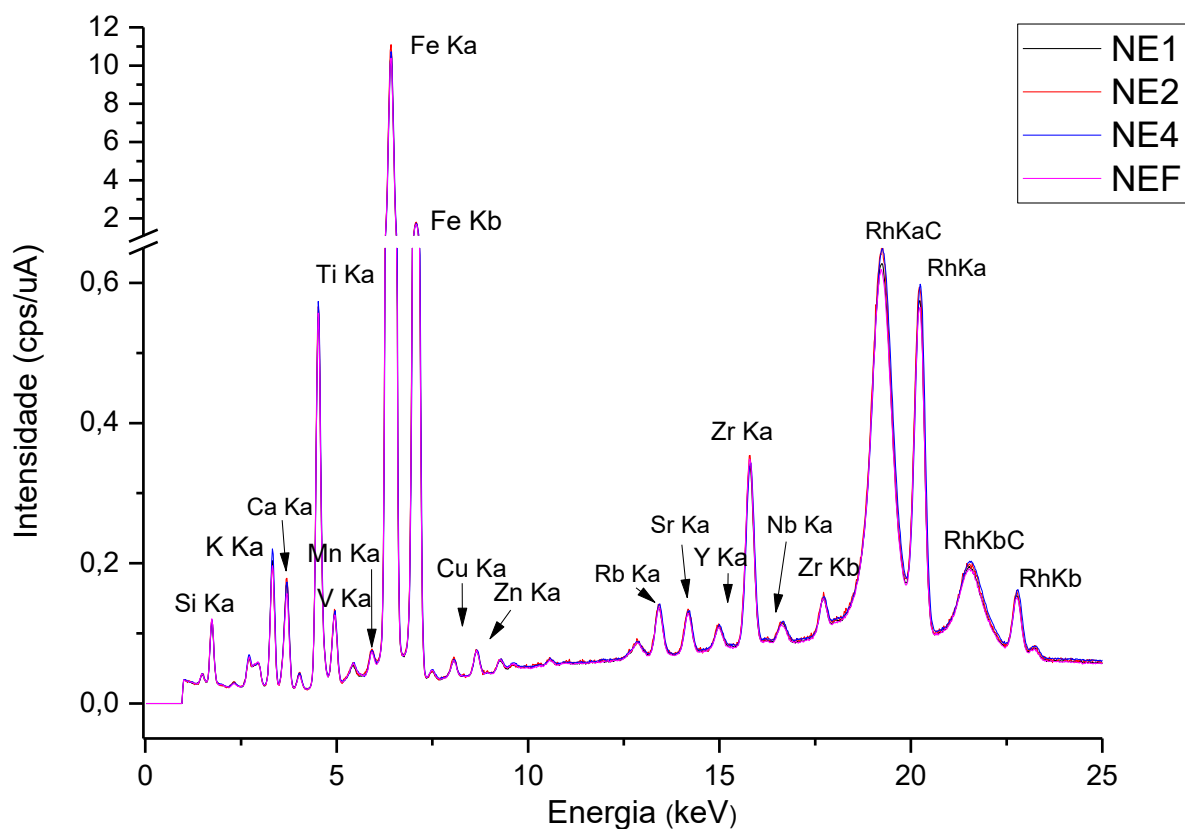
Figura 26 - Espectro de uma amostra de fonte de argila da Fazenda do Colégio dos Jesuítas para a faixa de Ti-U.



Fonte: do autor.

A Figura 27 mostra o espectro correspondente ao espectro médio das quatro amostras referentes a região NE, da Fazenda do Colégio dos Jesuítas

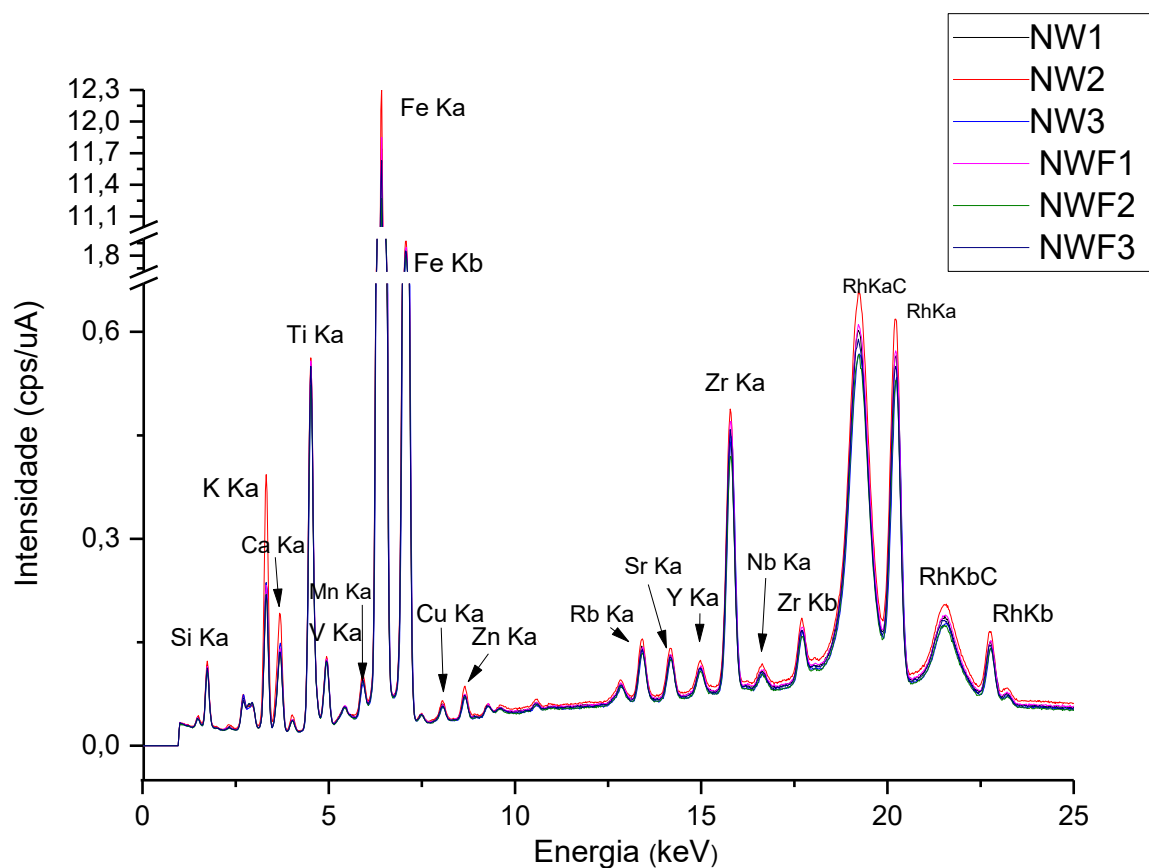
Figura 27 – Espectro referente à região NE, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.



Fonte: do autor.

A Figura 28 mostra os espectros correspondente aos espectros médios das seis amostras referentes a região NW, da Fazenda do Colégio dos Jesuítas.

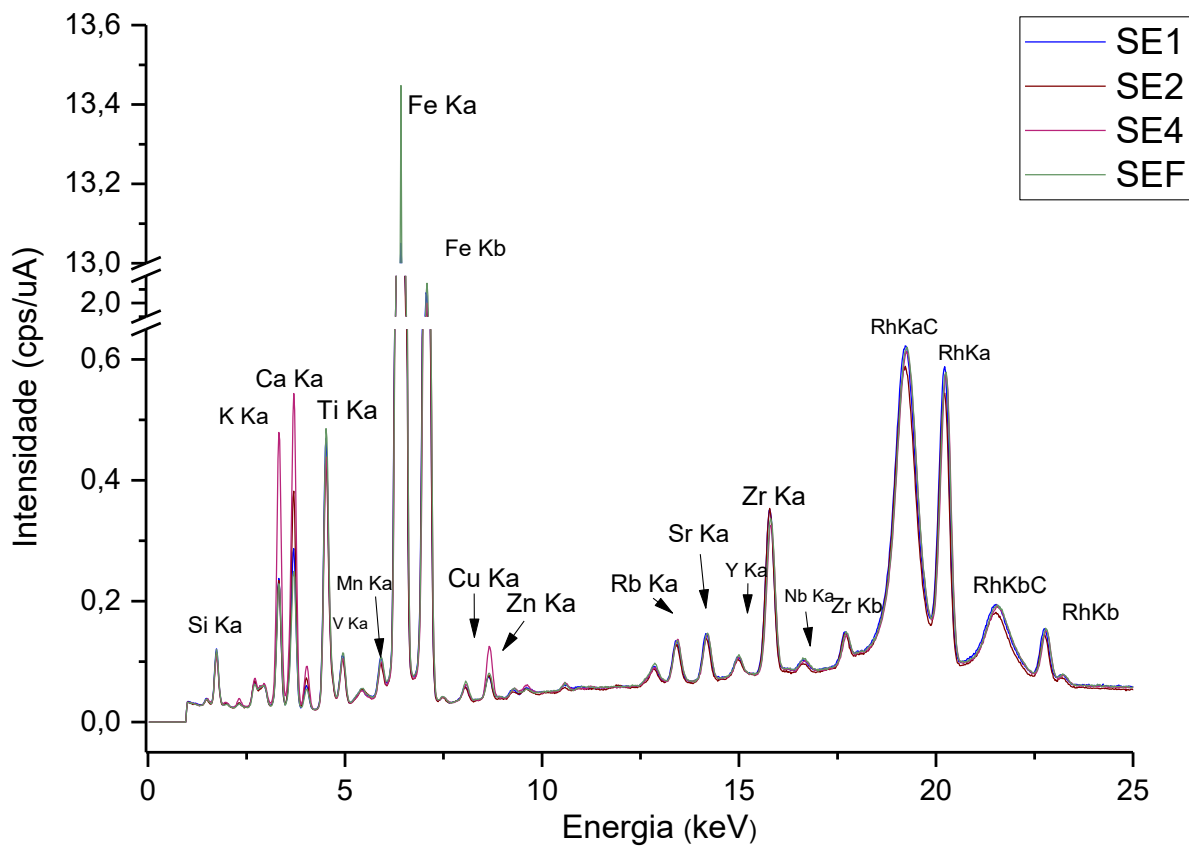
Figura 28 – Espectros referentes à região NW, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.



Fonte: do autor.

A Figura 29 mostra os espectros correspondentes ao espectro médio das quatro amostras referentes à região SE, da Fazenda do Colégio dos Jesuítas.

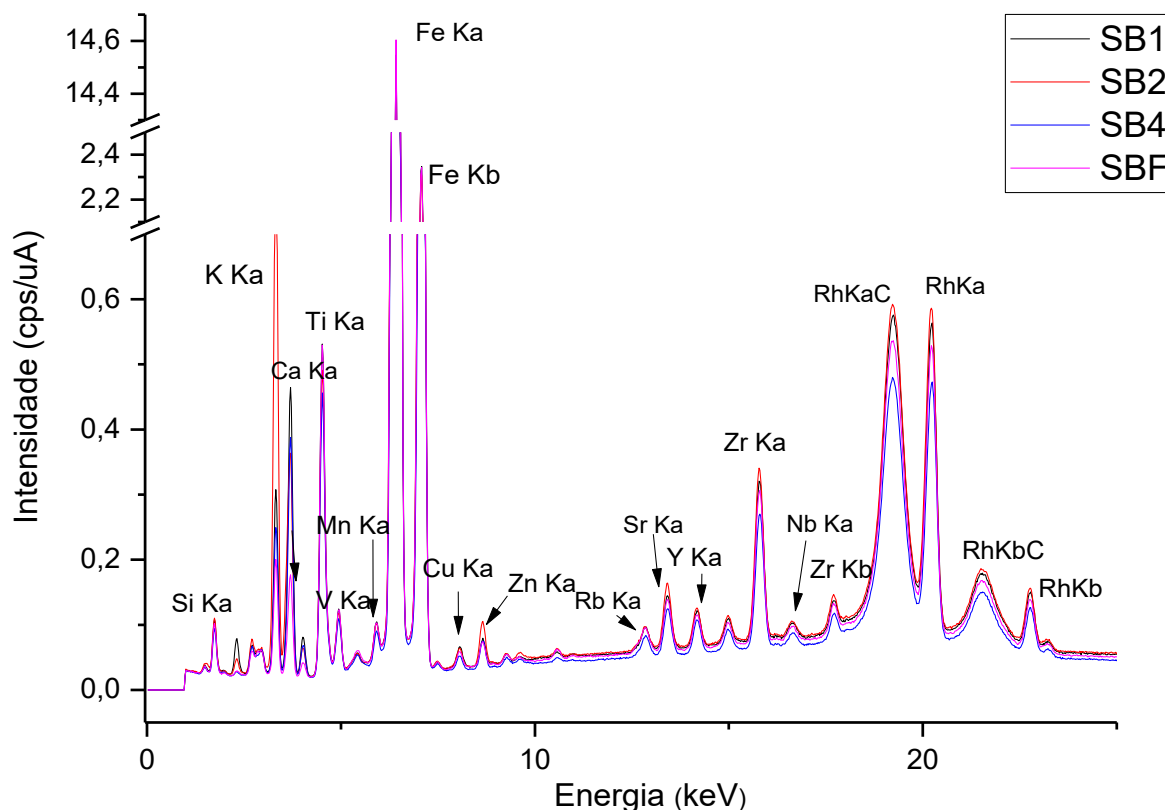
Figura 29 – Espectros referentes à região SE, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.



Fonte: do autor.

A Figura 30 mostra os espectros correspondentes aos espectros médios das quatro amostras referentes à região SB, da Fazenda de São Bento.

Figura 30 – Espectros referentes à região SB, contendo os três espectros médios das amostras feitas pela ceramista e o espectro médio da amostra feita em forno elétrico, representado pela letra F.



Fonte: do autor.

Pela análise visual das Figuras 27, 28, 29 e 30 nota-se algumas variações pontuais nos picos de alguns elementos, não diferindo o tipo de técnica de manufatura utilizada. Através da análise estatística multivariada, no item 7.2 e 7.3, será mostrado a influência que a técnica de manufatura tem nos resultados de procedência.

Como os fragmentos cerâmicos foram fabricados em períodos diferentes e encontrados em trincheiras de diferentes áreas e de várias estratigrafias, surge o questionamento se o período histórico ou a região encontrada influencia com diferenças significativas nos elementos encontrados. Tendo isso em vista, gráficos que relacionam a área de escavação e o período de datação foram feitos, como mostra o Apêndice A. Os resultados obtidos mostram que, dentro de dois desvios padrão, as intensidades dos elementos são equivalentes e a área e período histórico

não alteram a intensidade elementar, indicando que provavelmente não houve migração de elementos químicos entre os fragmentos cerâmicos e o solo circundante.

Para verificar quais elementos químicos agrupam melhor os fragmentos cerâmicos de acordo com as suas similaridades químicas, foram construídos gráficos bidimensionais de elemento versus elemento como mostra o Apêndice B. Esse tipo de análise não foi capaz de mostrar padrões de diferenciação entre as amostras, indicando a necessidade de uma análise estatística mais sensível e robusta, via análise de estatística multivariada como o PCA e HCA.

7.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA – ESPECTRO INTEIRO

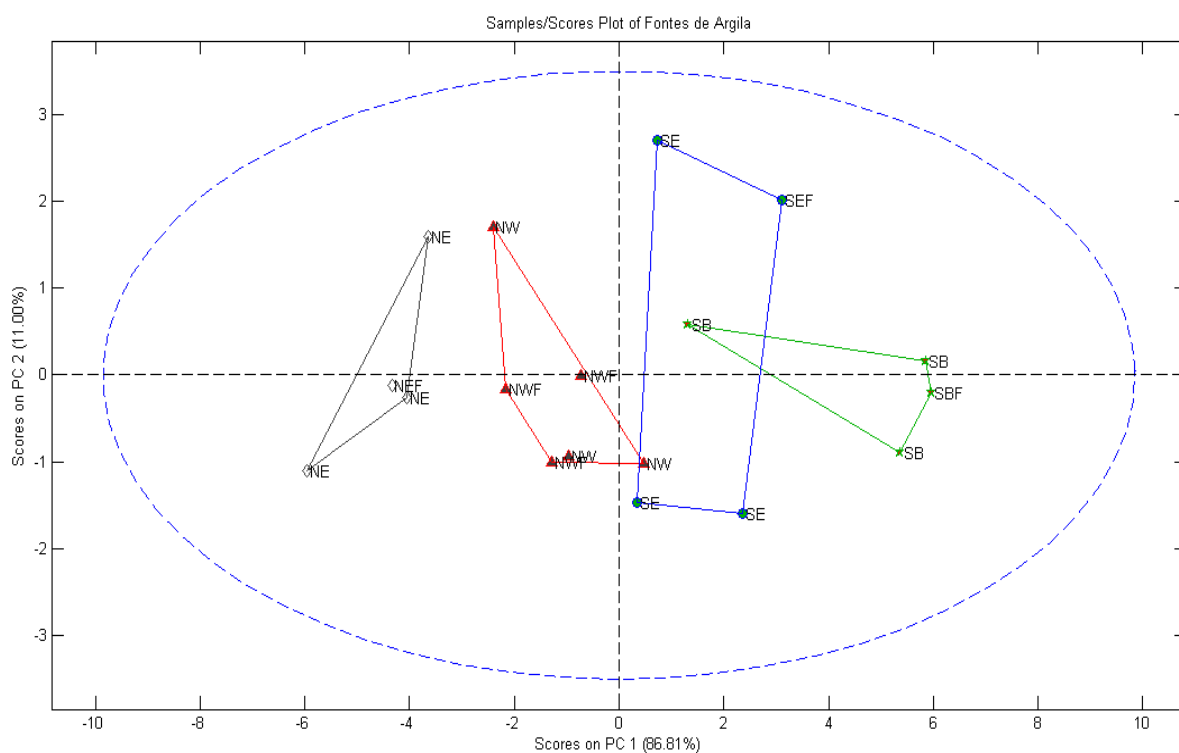
Para a análise exploratória por PCA e HCA, utilizou-se o programa MATLAB 2009^a (GILAT, 2011). Na análise das amostras, utilizou-se a média dos cinco espectros da faixa de TI-U, gerados pelo programa do equipamento. A obtenção destes espectros se dá através do software de aquisição PCEDX Navi, que vem incluso com o equipamento de EDXRF (SHIMADZU). O pré-processamento utilizado para a análise de espectro inteiro no MATLAB foi de dados centrados na média e escalamento de Pareto.

7.2.1 Fontes de Argila

A PCA e o dendrograma das fontes de argila da fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento encontram-se nas figuras discutidas a seguir. Devido à alta intensidade do Fe presente nas amostras, fez-se duas análises: com Fe (espectro inteiro) e sem Fe (retirando os picos Ka e Kb do Fe), para estudar a influência do elemento na análise estatística multivariada, devido a sua alta intensidade.

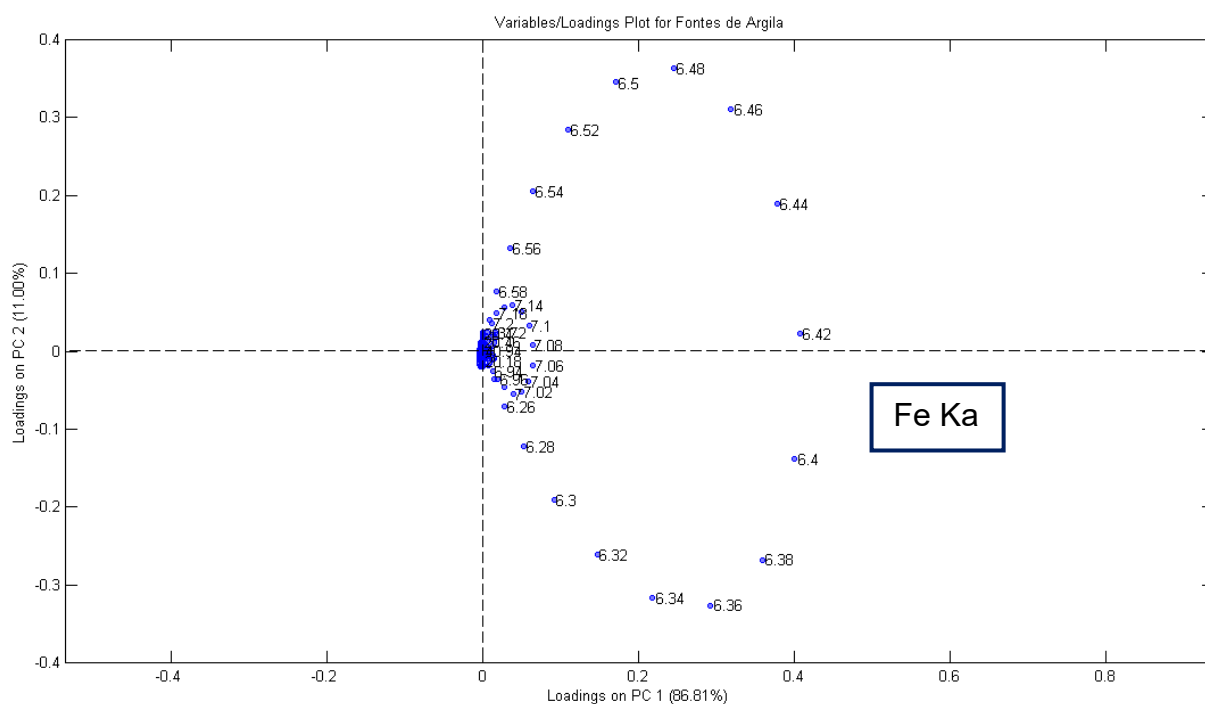
As Figuras 31 e 32 mostram a PCA das fontes de argila com o pré-processamento de dados centrados na média, os Scores e seu respectivo Loadings, onde as duas componentes principais explicam 97,81% da variância.

Figura 31 – Scores com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com o pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Figura 32 – Loadings com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com o pré-processamento de dados centrados na média.



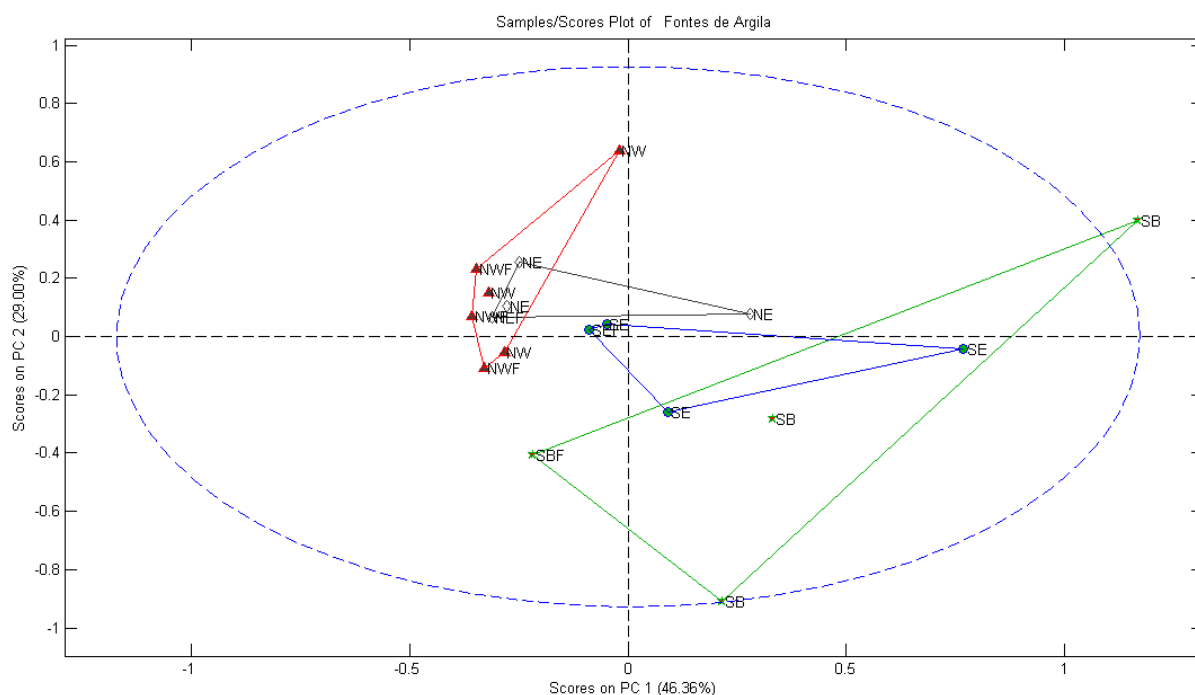
Fonte: do autor.

Nota-se na Figura 31 uma separação entre as amostras de fonte de argila em dois grandes grupos: do lado esquerdo tem-se as amostras das fontes de NE e NW, e do lado direito as amostras das fontes de SE e SB com exceção de uma amostra de NW que está próximo ao grupo SE.

Em comparação com a Figura 32 observa-se que a separação das fontes de argila se dá principalmente pela presença do Fe, tendo os grupos SE e SB maior intensidade. As amostras feitas em forno elétrico ficaram bem próximas das amostras feitas pela ceramista, com exceção da amostra SEF mas que ainda ocupa o mesmo quadrante que SE.

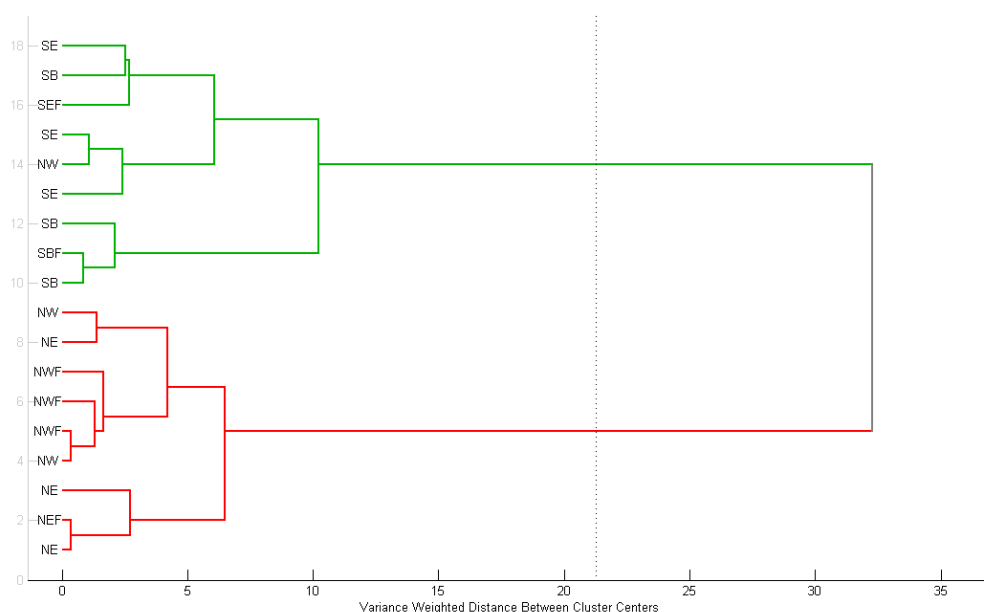
As Figuras 33 e 34 mostram a PCA das fontes de argila na análise sem os dados de Fe, os Scores e seu respectivo Loadings, onde as duas componentes principais explicam 75,36% da variância.

Figura 33 – Scores com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

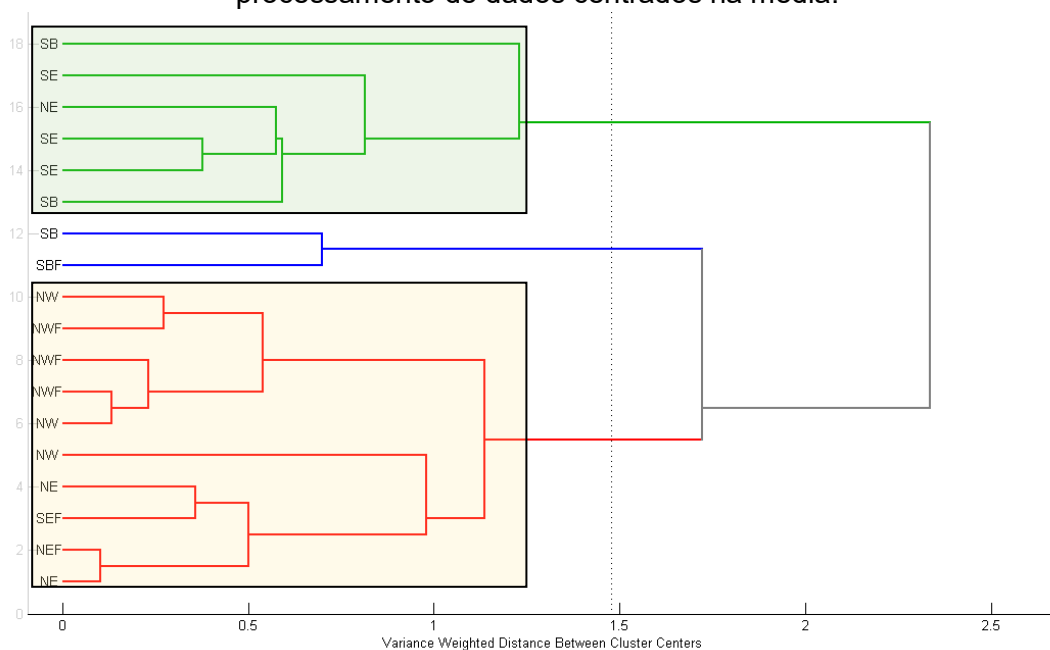
Figura 35 – Dendrograma das fontes de argila encontradas na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com o pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Analisando o dendrograma, observa-se a separação em dois grandes grupos: SB e SE, NW e NE com exceção de uma amostra de NW no grupo de SB e SE. Quando comparado com a Figura 31, percebe-se uma boa correspondência entre os resultados.

Figura 36 – Dendrograma das fontes de argila encontradas na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe e com o pré-processamento de dados centrados na média.



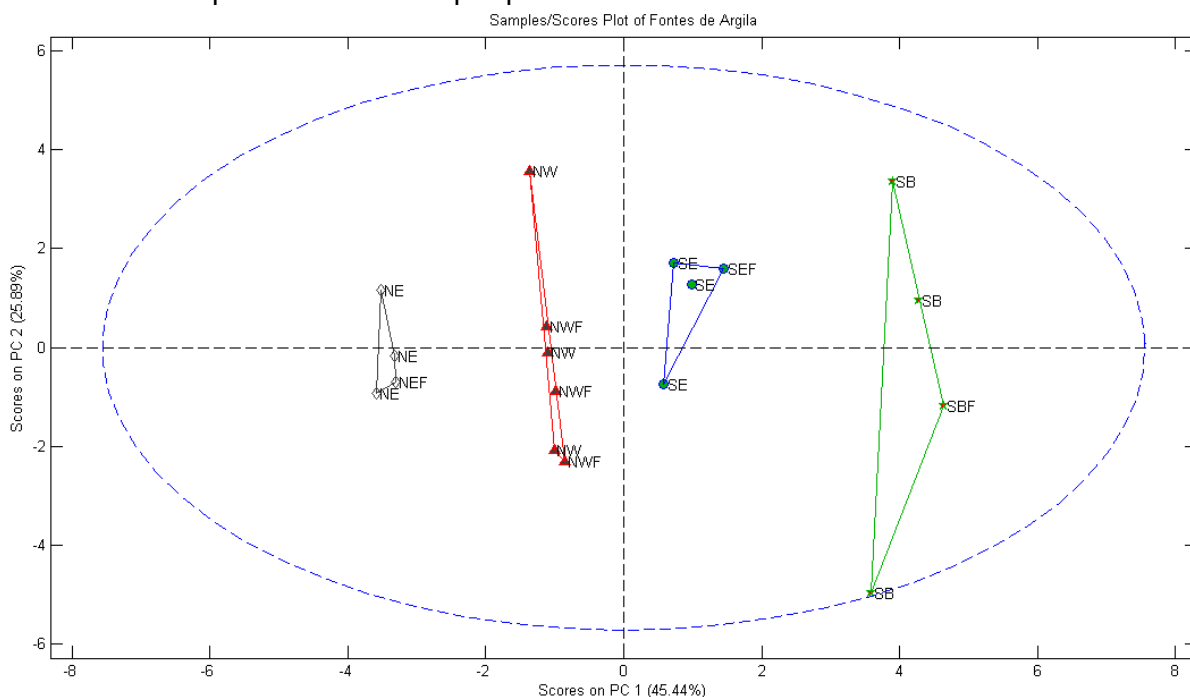
Fonte: do autor.

Pode-se observar na Figura 36 uma separação em dois grandes grupos. O grupo da parte inferior contém as amostras NE, com exceção de uma delas que está no grupo da parte superior, todas as amostras NW e uma amostra SEF que está em sua maioria no grupo superior. O grupo da parte superior contém as amostras SB e SE, com exceção de duas SB, sendo uma a feita em forno elétrico (SBF) que estão em um sub grupo da parte inferior. Resultados piores, mas assemelhados ao da Figura 35.

Nota-se que os melhores resultados obtidos, tanto para HCA quanto para PCA, foram as análises feitas com espectro inteiro (sem a retirada dos picos de Fe), pois a separação entre as fontes de argila é mais clara e os resultados sobre o método de manufatura foram melhores.

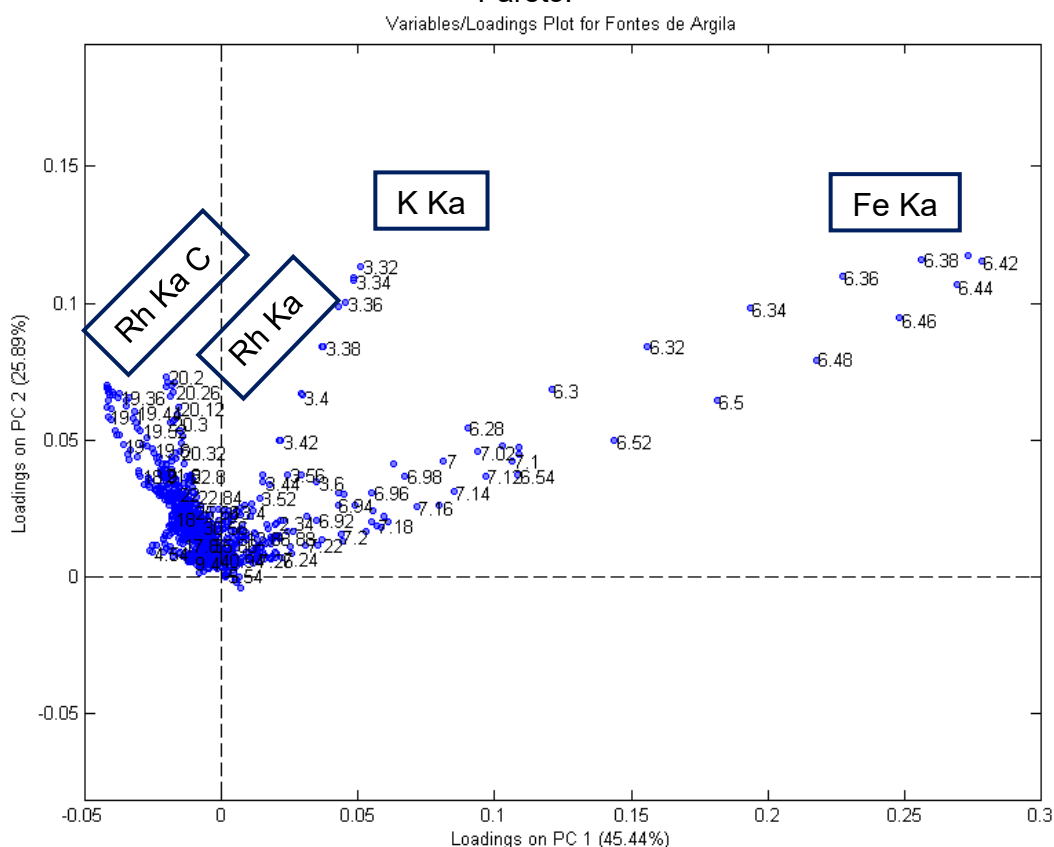
As Figuras 37 e 38 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das amostras de fontes de argilas utilizando os dados de espectro inteiro com o pré-processamento escalamento de Pareto. As duas componentes principais explicam 71,33% da variância.

Figura 37 – Scores com as amostras de fontes de argila encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento. Análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

Figura 38 – Loadings com as amostras de fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento. Análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.

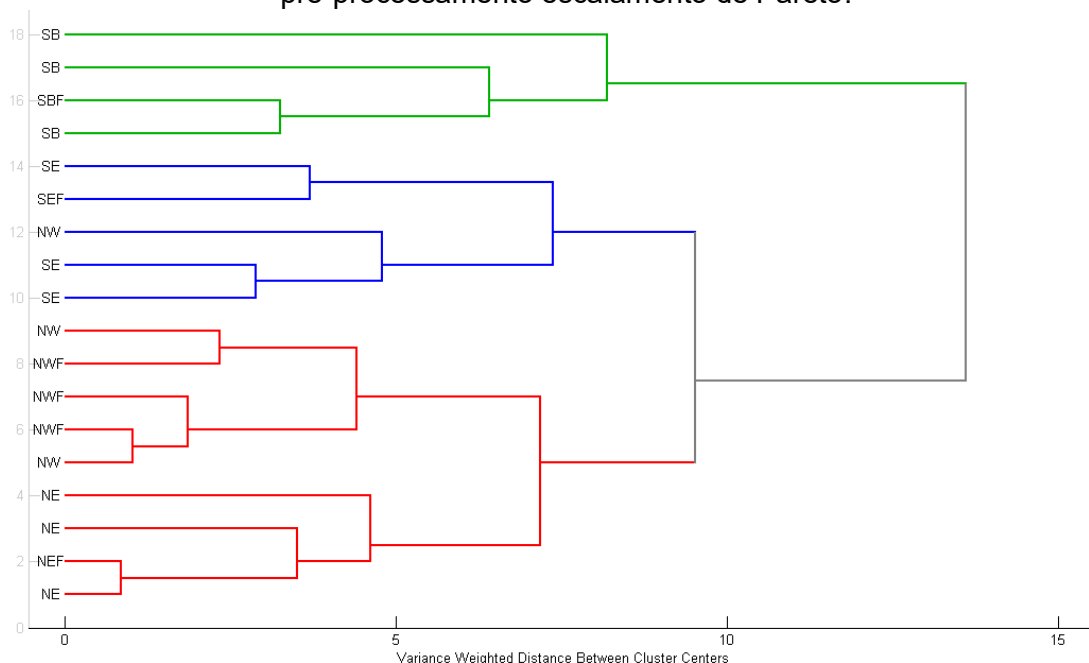


Nota-se na Figura 37 uma separação entre as amostras de fonte de argila em dois grandes grupos: do lado esquerdo tem-se as amostras das fontes de NE e NW, e do lado direito as amostras das fontes de SE e SB. Em comparação com a Figura 38 observa-se que a separação das fontes de argila se dá principalmente pela presença do Fe, tendo os grupos SE e SB maior intensidade. Além do Fe, os elementos K e Rh Ka C.

Ao comparar a Figura 37 com a Figura 31, cujo pré-processamento foi dados centrados na média, observa-se resultados semelhantes na separação dos grupos de amostras das fontes de argila.

A Figura 39 mostra o dendrograma resultante da análise exploratória por HCA das amostras de fontes de argila para a análise com espectro inteiro e pré-processamento escalamento de Pareto.

Figura 39 – Dendrograma com as amostras de fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro utilizando pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

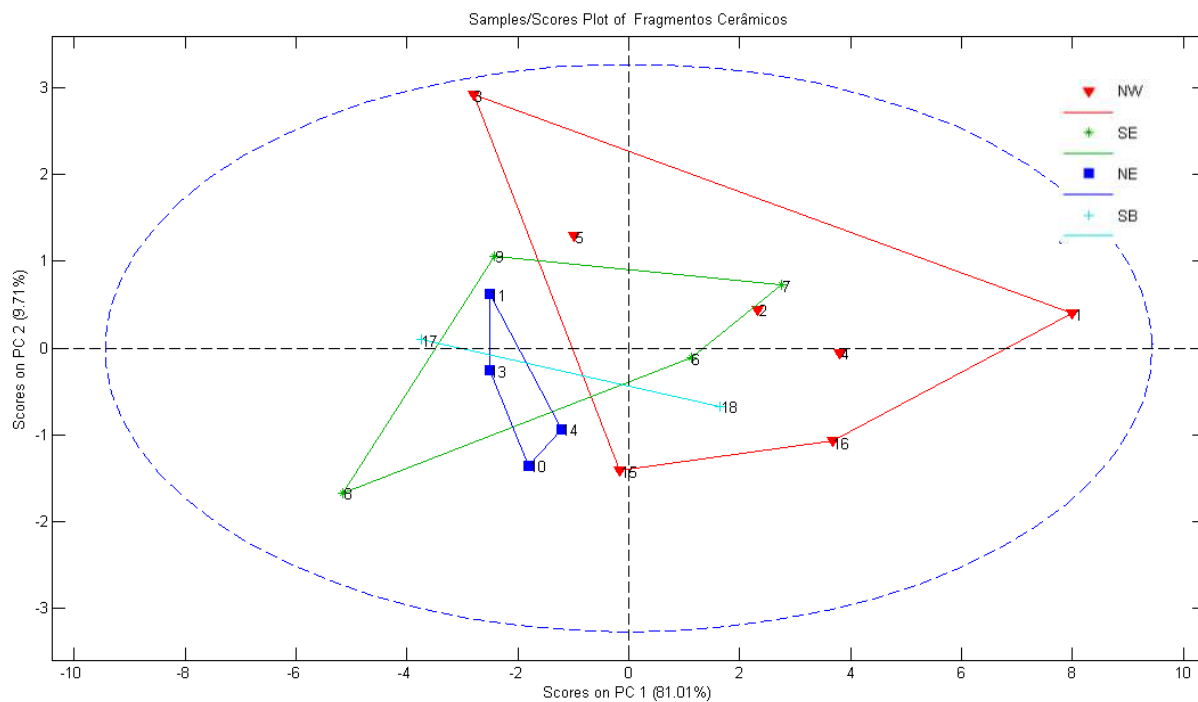
Nota-se a divisão em três grandes grupos: em verde, as amostras da fonte de argila SB; em azul, as amostras da fonte de argila SE e em vermelho as amostras das fontes de argila NW e NE. Dentro desse último grupo, há uma divisão em dois sub grupos, separando as amostras NW das amostras NE.

Percebe-se que o pré-processamento escalonamento de Pareto evidenciou a diferença das amostras da fonte de argila SB das demais, deixando-as em um único grupo. Isso não ocorreu na Figura 35 com o pré-processamento de dados centrados na média, onde as amostras da área SB ficou no mesmo grupo das amostras da área SE.

7.2.2 Fragmentos Cerâmicos

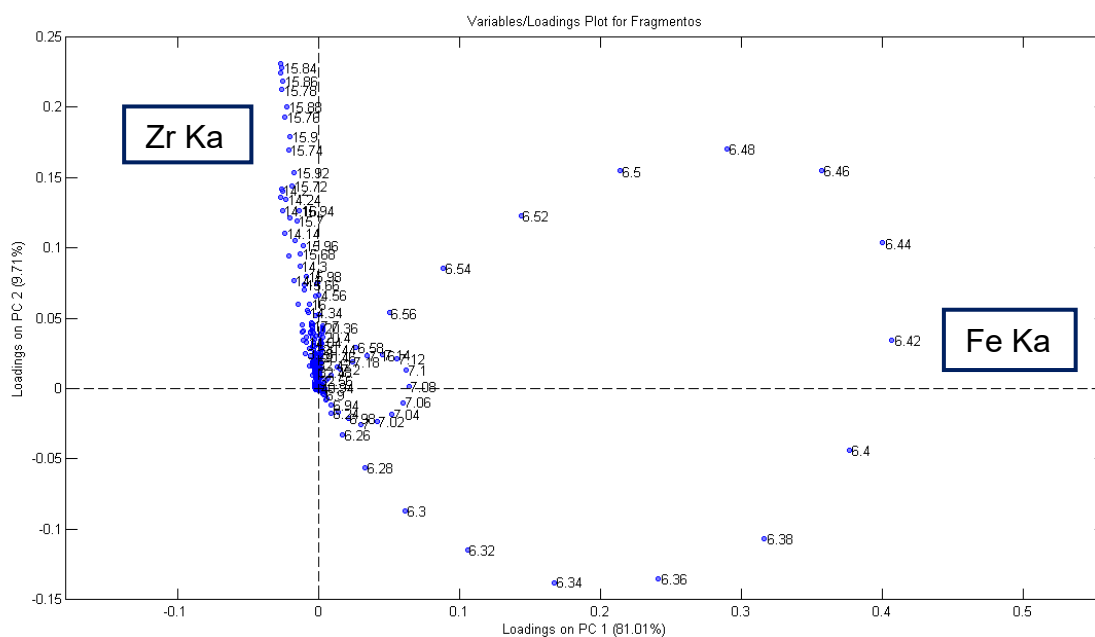
A Figura 40 mostra os Scores da análise por PCA dos fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e na fazenda de São Bento e seu Loadings na Figura 41. As análises são para os dados de espectro inteiro com pré-processamento de dados centrados na média. As duas componentes principais explicam 90,72% da variância.

Figura 40 – Scores com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Figura 41 – Loadings com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento. A análise com pré-processamento de dados centrados na média.



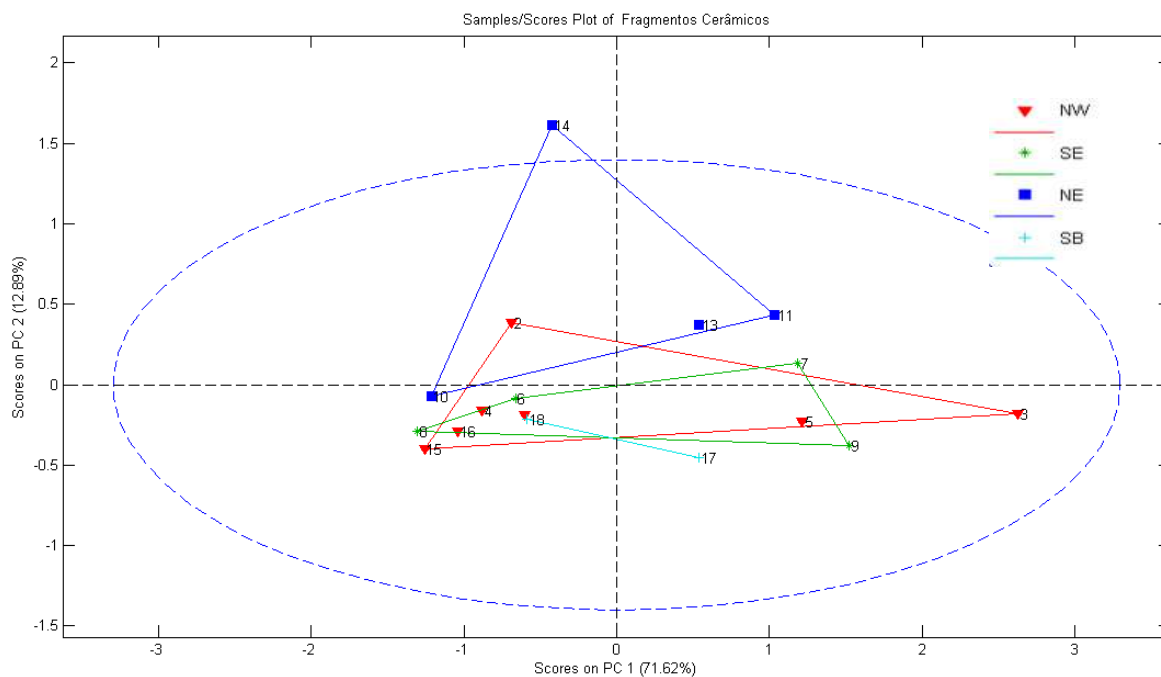
Fonte: do autor.

Nota-se que os fragmentos encontrados na senzala NW diferem entre si, pois estão espalhados entre os quatro quadrantes, assim como os fragmentos da senzala SE. Os fragmentos da fazenda de São Bento encontram-se em diferentes quadrantes, evidenciando uma dispersão entre a composição química dos fragmentos encontrados na mesma região. Destaca-se o compacto agrupamento dos fragmentos NE. Dada a sobreposições das quatro áreas escavadas, percebe-se que os fragmentos da região NE estão agrupadas separadamente dos fragmentos da região NW.

Ao comparar com a Figura 41, observa-se que a dispersão dos fragmentos é causada pelo comportamento da concentração dos elementos Fe e Zr, sendo a amostra 1 com maior intensidade de Fe e a amostra 3 com mais intensidade de Zr.

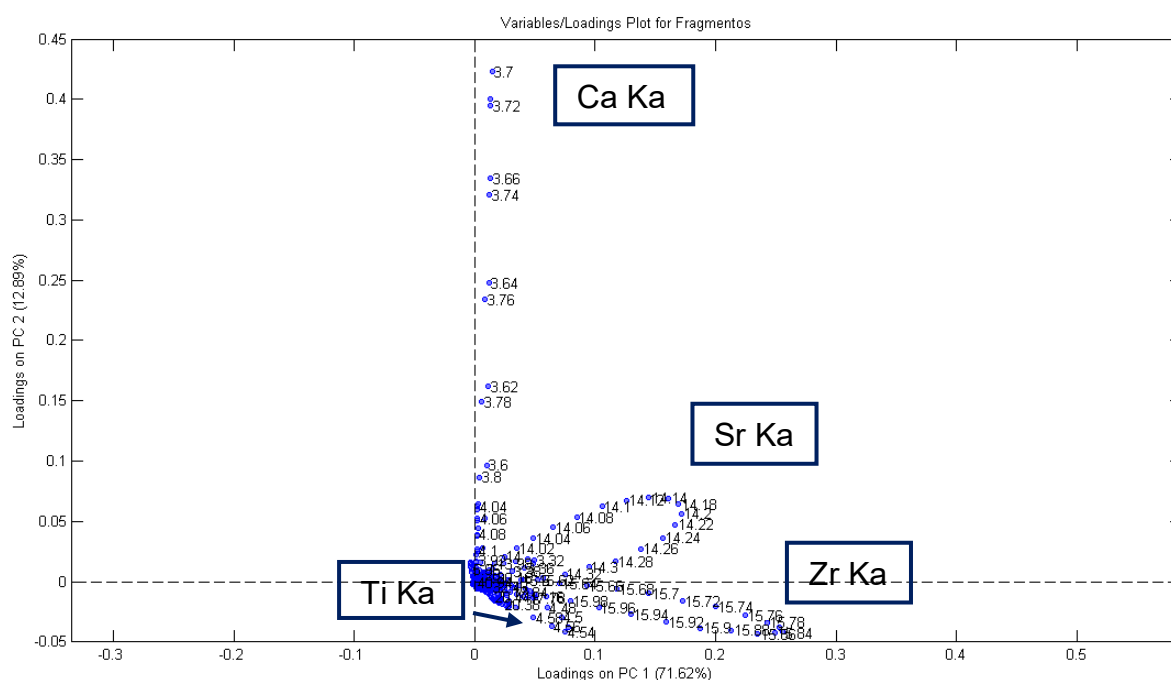
As Figuras 42 e 43 apresentam os Scores e Loadings dos fragmentos na análise sem a presença dos dados de Fe, onde as duas componentes principais explicam 84,51% da variância.

Figura 42 – Scores com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento. A análise sem os dados de Fe com pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Figura 43 - Scores com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe e com pré-processamento de dados centrados na média.



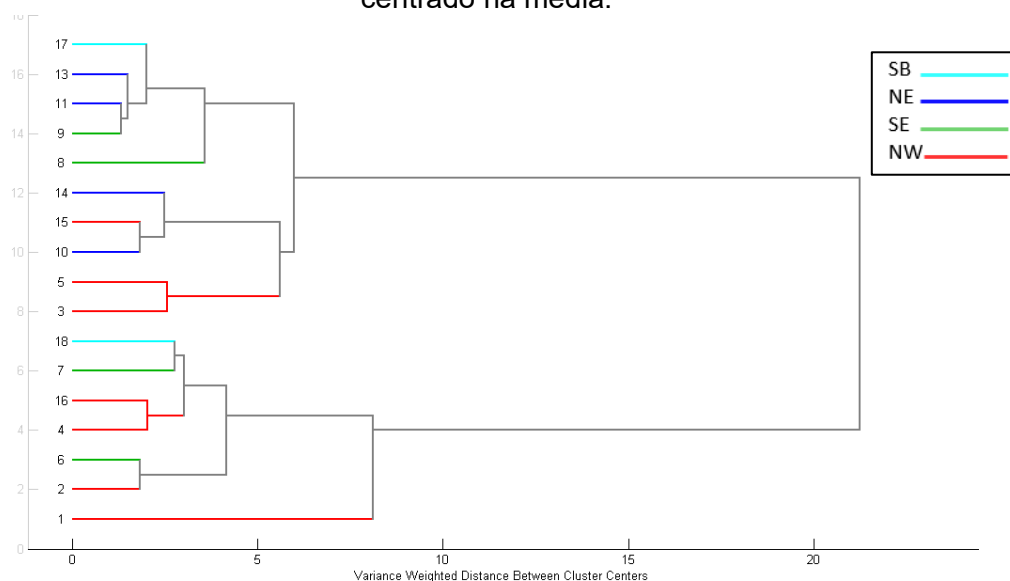
Fonte: do autor.

A separação dos fragmentos da área NE com as demais regiões fica ainda mais evidente, enquanto a sobreposição das áreas NW, SB e SE se torna mais compacta. Nota-se que o Fe é a causa da similaridade entre a região NE com as demais, pois quando se retira esse elemento, há uma clara separação desse grupo em relação aos outros. Quando retirado o Fe, nota-se que a linha Ka dos elementos Ca, Sr, Zr e Ti são responsáveis por esse resultado. Constata-se que a amostra 14 da área NE, tem a maior intensidade de Ca, distanciando-a das demais desse grupo. Já a amostra 3 da área NW, é caracterizada pela maior intensidade de Zr.

A

Figura 44 e a Figura 45 apresentam os dendrogramas dos fragmentos cerâmicos, analisados com e sem os dados de Fe, respectivamente.

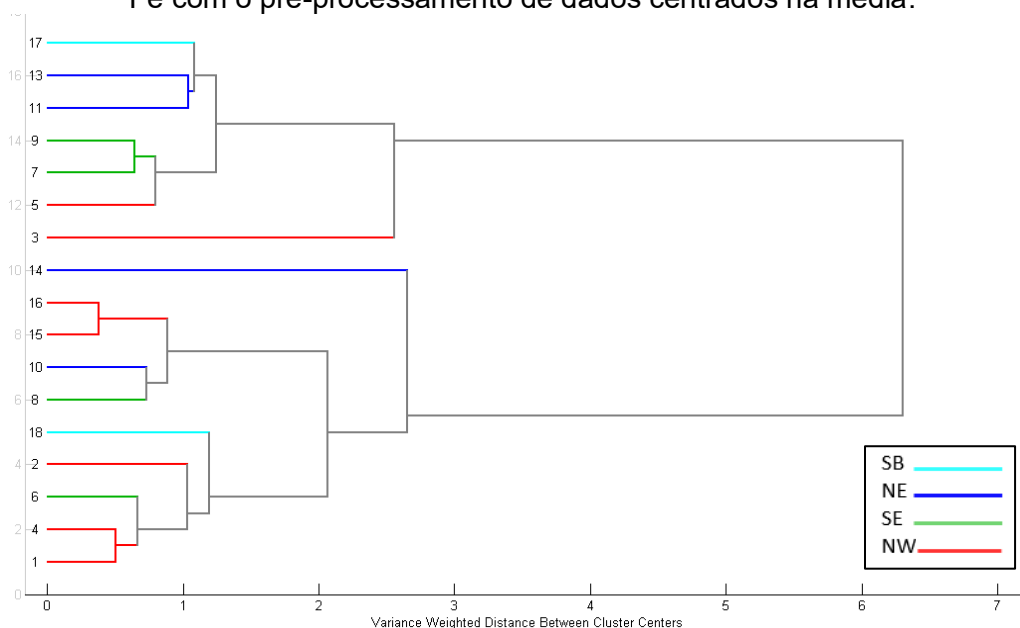
Figura 44 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrado na média.



Fonte: do autor.

Observa-se uma separação em dois grandes grupos, mas também a divisão dos fragmentos cerâmicos da mesma área indicando que fragmentos encontrados na mesma região são diferentes entre si. Diferentemente do PCA que mostrou uma leve separação entre os grupos, com o HCA não foi possível observar essa diferença entre o grupo NE e NW, como mostra a Figura 40.

Figura 45 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de dados centrados na média.



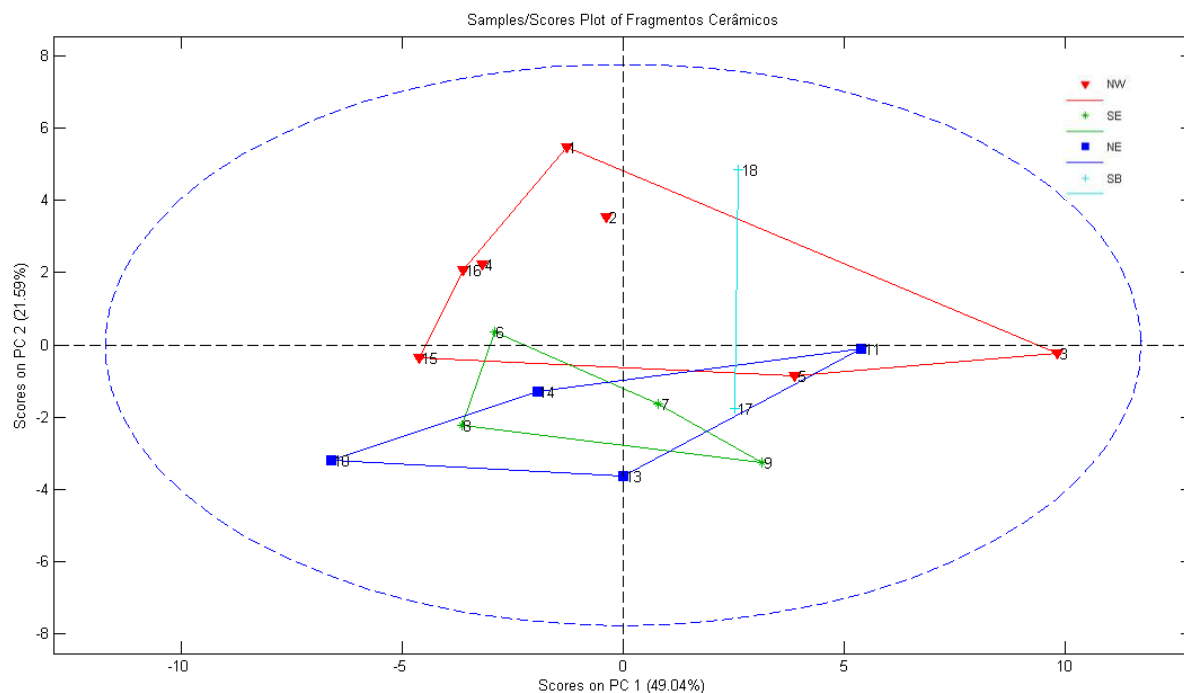
Fonte: do autor.

Analisando a Figura 45, nota-se a divisão em dois grupos sem uma relação com a origem do fragmento, tendo os fragmentos de diferentes regiões misturados no mesmo grupo, ou seja, os fragmentos da mesma região são diferentes entre si, assim como na

Figura 44.

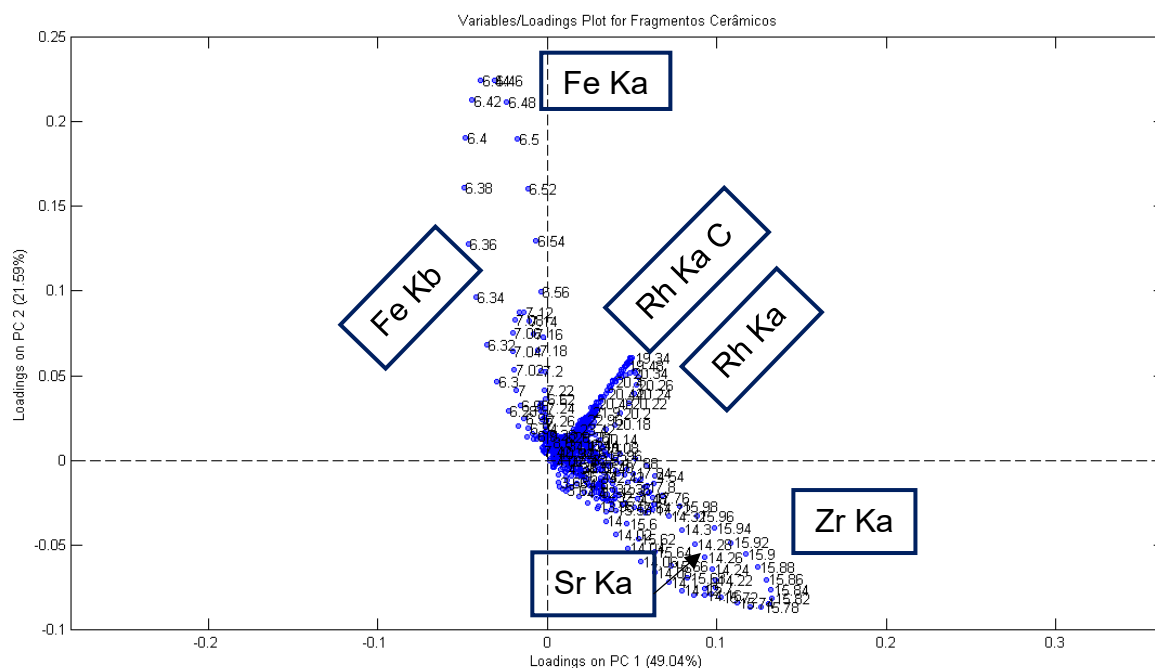
As Figuras 46 e 47 mostram o resultado da análise exploratória por PCA dos fragmentos cerâmicos arqueológicos, utilizando os dados de espectro inteiro e pré-processamento escalamento de Pareto. As duas componentes principais explicam 70,63% da variância.

Figura 46 – Scores com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, com o pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

Figura 47 – Loadings com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento escalamento de Pareto.



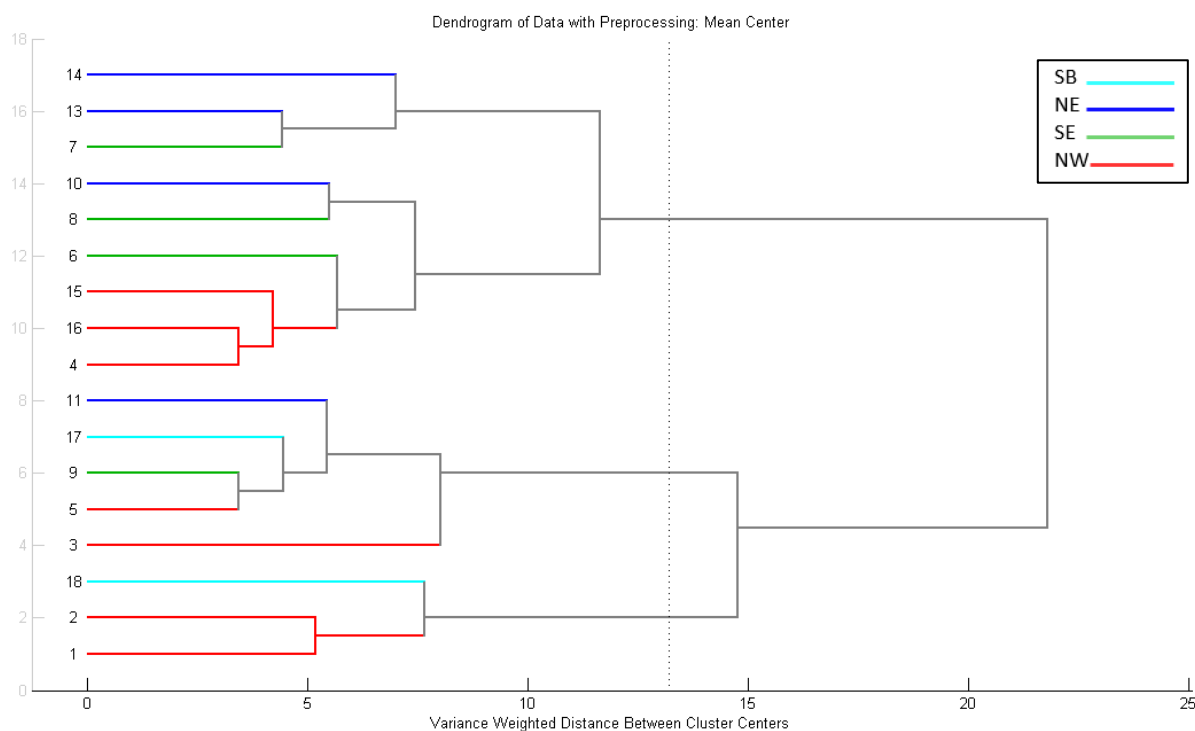
Fonte: do autor.

Nota-se que os fragmentos diferem entre si, pois estão espalhados entre os quatro quadrantes, evidenciando uma dispersão entre a composição química dos fragmentos encontrados na mesma região. Quando se compara a Figura 46 com a Figura 47, percebe-se que esse resultado se dá pelo peso maior nas linhas Ka dos elementos Zr, Sr, Fe, Rh e Rh Ka C.

Ao comparar com a Figura 40, nota-se que os resultados são equivalentes para diferentes os métodos de pré-processamento, escalamento de Pareto e dados centrados na média.

A Figura 48 mostra o dendrograma resultante da análise exploratória por HCA das amostras de fragmentos cerâmicos para a análise com espectro inteiro com o pré-processamento escalamento de Pareto.

Figura 48 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.



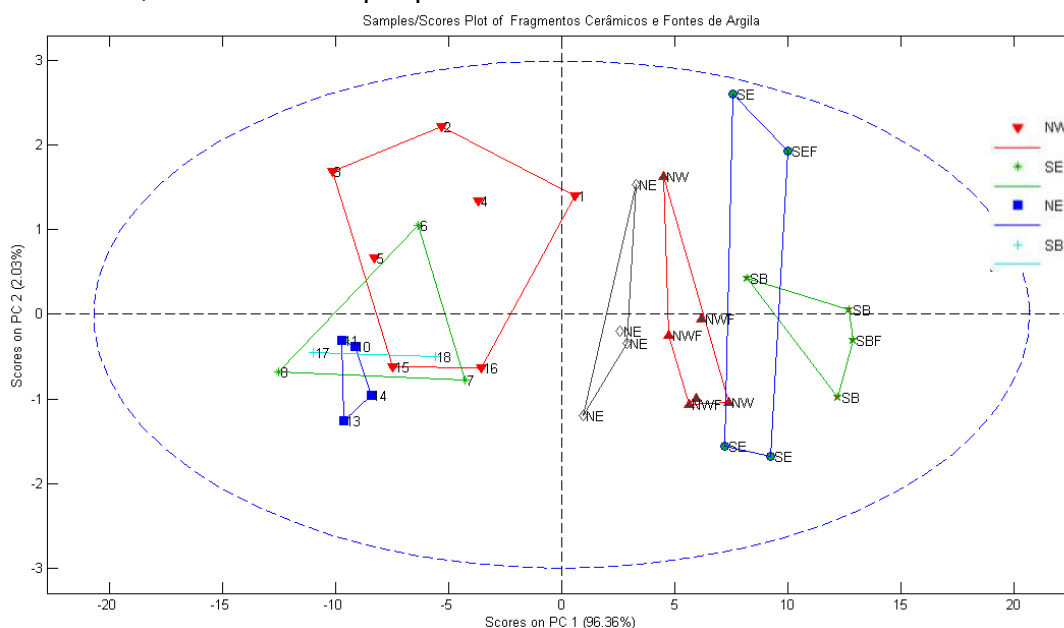
Fonte: do autor.

Analisando a Figura 48, nota-se uma divisão em dois grandes grupos, mas sem relação aparente com a origem dos fragmentos. Fragmentos de diferentes áreas estão misturados, não há uma separação clara em relação aos fragmentos e o local de escavação em que foram encontrados. Esses resultados são equivalentes aos encontrados na Figura 44 na análise com espectro inteiro utilizando o pré-processamento de dados centrados na média.

7.2.3 Fragmentos Cerâmicos e Fontes de Argila

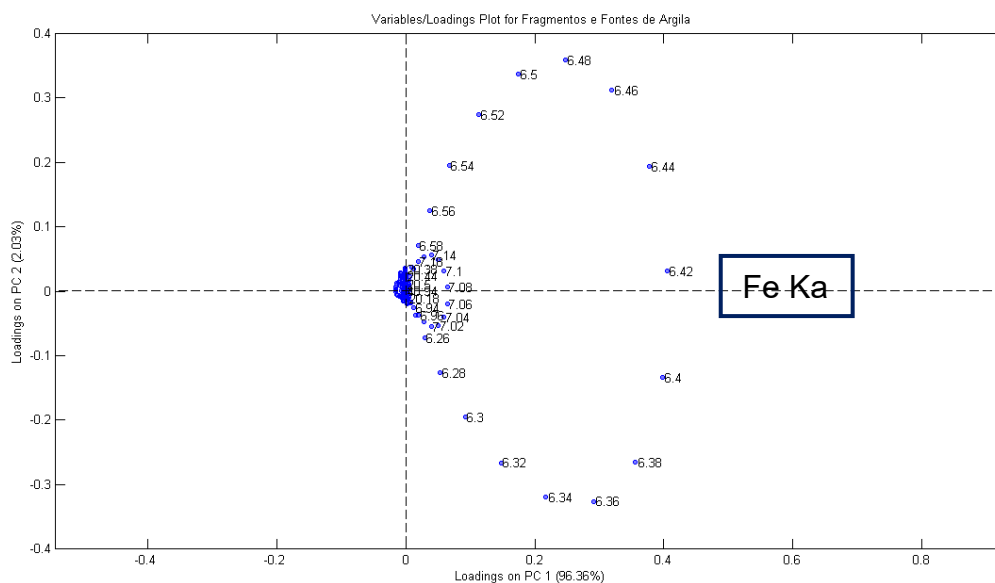
As Figuras 49 e 50 mostram os resultados da análise exploratória por PCA para os fragmentos e as fontes de argila na análise com a presença dos dados de do Fe, para os dados de espectro inteiro. As duas componentes principais explicam 98,39% da variância.

Figura 49 – Scores com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Figura 50 – Loadings com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.

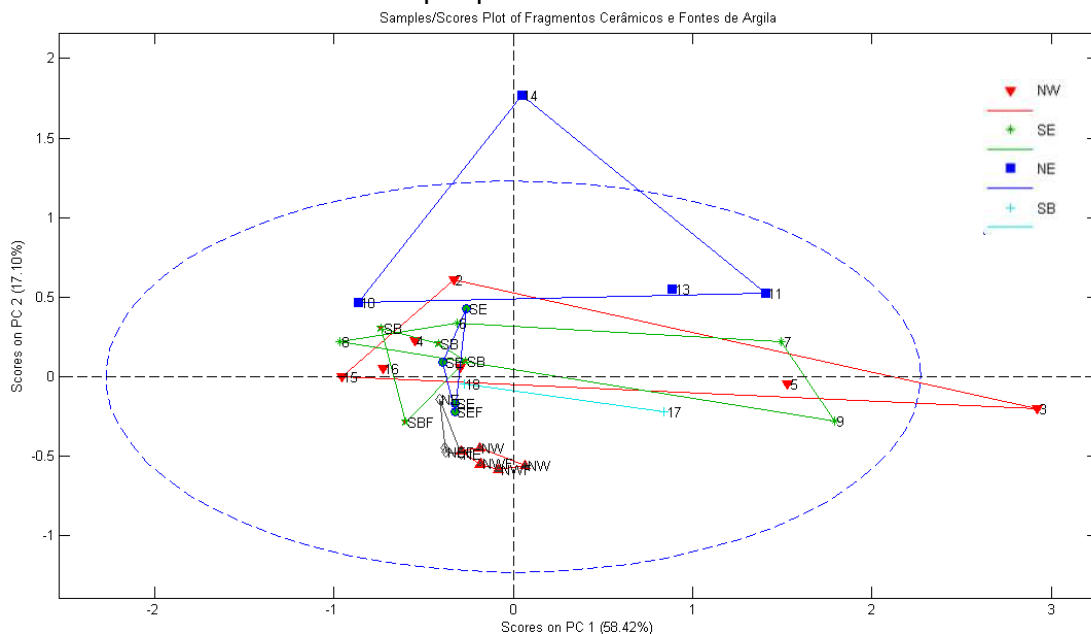


Fonte: do autor.

Observa-se uma separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, com exceção do fragmento 1 que está no lado direito com as fontes de argila. Essa separação é explicada pela maior intensidade de Fe presente nas amostras das fontes de argila, como mostra a Figura 50.

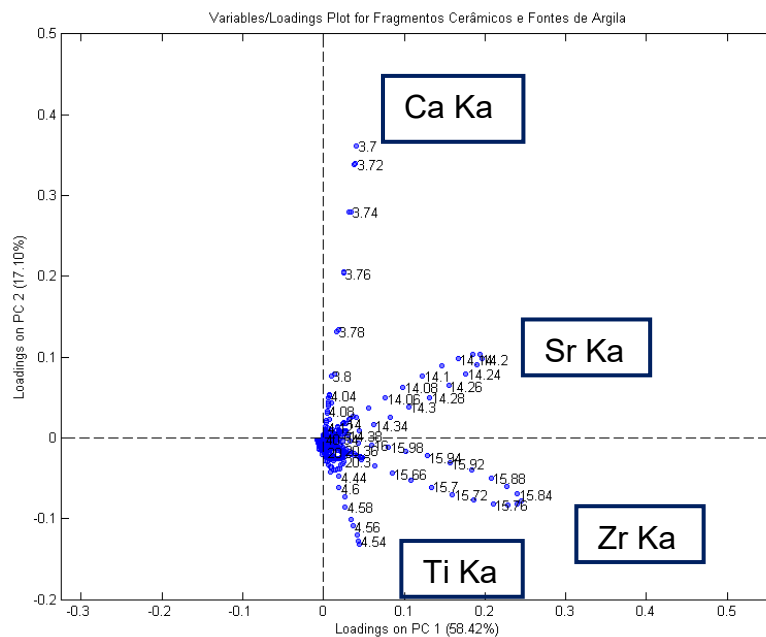
As Figuras 51 e 52 mostram os resultados da análise exploratória por PCA para os fragmentos e as fontes de argila na análise sem a presença dos dados de do Fe, onde as duas componentes principais explicam 75,52% da variância.

Figura 51 – Scores com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento sem os dados de Fe e pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Figura 52 – Loadings com os fragmentos e fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe e pré-processamento de dados centrados na média.

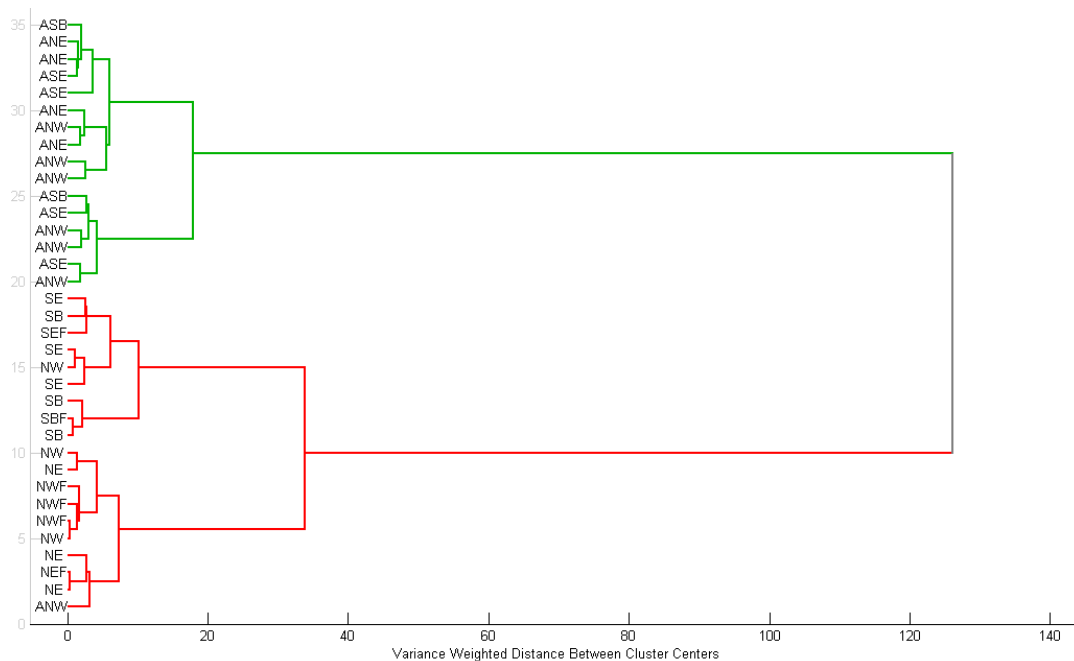


Fonte: do autor.

Devido ao fato de as fontes de argila terem a maior intensidade de Fe como visto na análise anterior, ao retirar esse elemento ocorre uma sobreposição maior entre as fontes de argila, enquanto que os fragmentos mantêm-se espalhados pelos quadrantes influenciados pelos elementos Zr, Sr e Ca. Há também uma sobreposição entre o grupo das fontes de argila SB e SE e os grupos dos fragmentos cerâmicos das áreas NW e SE.

As Figuras 53 e 54 mostram os dendrogramas da análise exploratória por HCA das fontes de argila e fragmentos cerâmicos com e sem os dados de Fe, respectivamente.

Figura 53 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos (verde) e fontes de argila (vermelho) encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de dados centrados na média.



Fonte: do autor.

Nota-se a separação entre as fontes de argila em dois grupos, sendo um deles as amostras SB e SE, e o outro grupo com as amostras NW e NE, com exceção de uma amostra NW que está no grupo SB e SE. Com relação aos fragmentos cerâmicos o dendrograma mostrou que não há similaridade entre os fragmentos cerâmicos encontrados na mesma região como observado em análises anteriores. Ao comparar com a Figura 49, vê-se uma boa correspondência entre os resultados, constatando a diferença entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila.

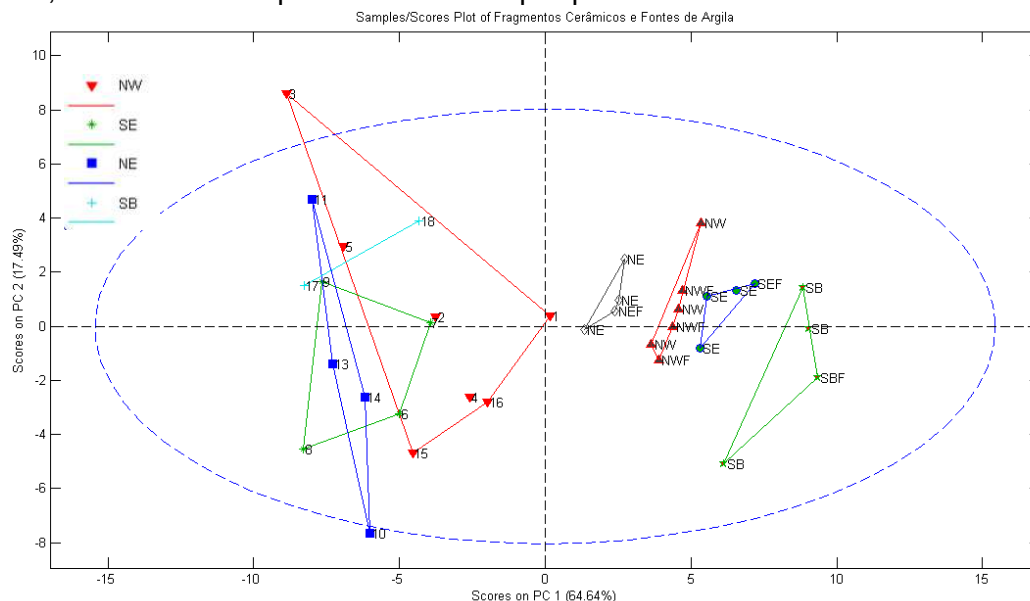
que são utilizados para separar os fragmentos e as fontes de argila não são os mesmos, com exceção do Ca e Zr.

Para a análise de ambos em conjunto sem o Fe, os elementos Ti, Zr, Sr e Ca são os responsáveis pela separação ou agrupamento das amostras. As fontes de argila se separam principalmente pelo Ca, sendo a área de NE com maior intensidade, o que é possível constatar ao observar a Figura 51 e compara-la com a Figura 33. O outro elemento que diferencia as fontes de argila é o Zr, porém em pouca intensidade ao comparar com a intensidade de Zr nos fragmentos cerâmicos, como é possível notar ao observar os espectros e o PCA. Sendo assim, o agrupamento das fontes de argila na Figura 51 se dá pela baixa intensidade dos elementos determinantes em comparação com a alta intensidade que esses elementos se apresentam nos fragmentos cerâmicos. Essa separação nos leva a concluir que os fragmentos cerâmicos não foram feitos com as argilas encontradas nas regiões NW, NE, SE da fazenda do Colégio dos Jesuítas e da área SB da fazenda de São Bento.

Através dessas duas análises com o espectro inteiro, constata-se que o Fe é um elemento importante para a separação das fontes de argila e os fragmentos cerâmicos, obtendo assim melhores resultados quando os dados desse elemento não são retirados. Nota-se esse fato devido à variância entre os casos com Fe e sem Fe utilizando apenas duas componentes principais. Nas análises com Fe para fragmentos cerâmicos, fontes de argila e para a análise conjunta, as duas componentes principais explicam acima de 90% da variância. Já para as análises sem Fe, tanto para fragmentos cerâmicos, fontes de argila e para a análise conjunta as duas componentes principais explicam de 75% a 90% da variância.

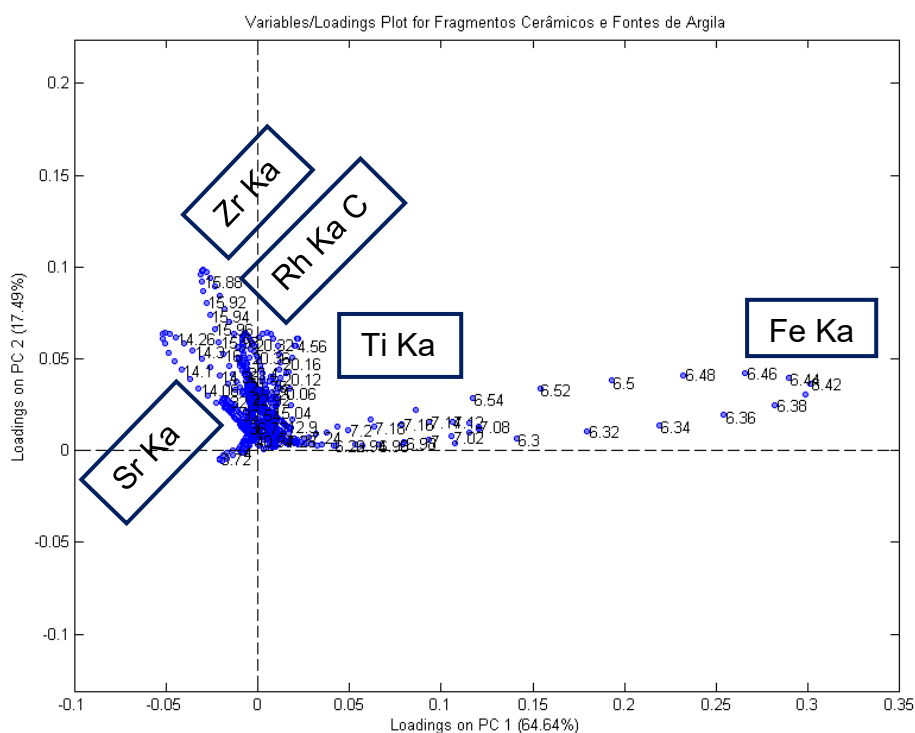
As Figuras 55 e 56 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das amostras de fontes de argila e dos fragmentos cerâmicos da fazenda de São Bento e da fazenda do Colégio dos Jesuítas utilizando os dados de espectro inteiro e pré-processamento escalamento de Pareto. As duas componentes principais explicam 82,13% da variância.

Figura 55 – Scores com fragmentos cerâmicos e amostras de fontes de argila, encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.²



Fonte: do autor.

Figura 56 – Loadings com fragmentos cerâmicos e as amostras de fontes de argila, encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.



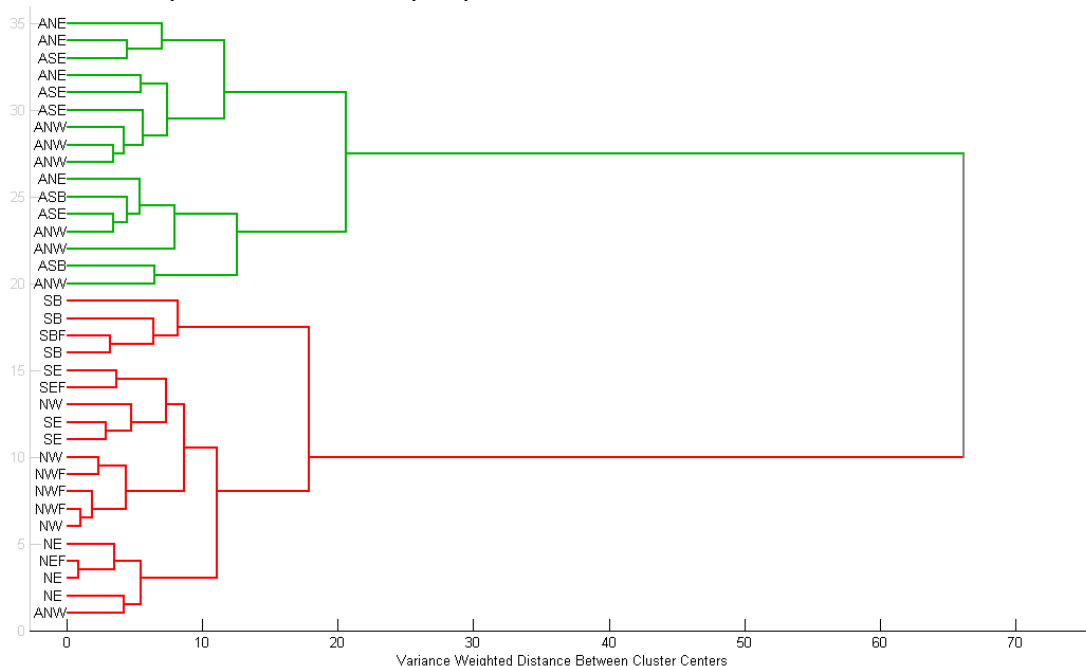
Fonte: do autor.

² Essa correlação dos elementos Sr e Zr aparece no gráfico do Apêndice B, Figura 113.

Observa-se a separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila. Essa separação é explicada pela maior intensidade de Fe presente nas amostras das fontes de argila, como mostra a Figura 56. Os elementos Sr, Zr, Ti e Rh Ka C também tiveram grande peso para esse resultado, tendo maior influência nos fragmentos cerâmicos arqueológicos. É possível observar, ao comparar com as Figuras 49 e 50, que o pré-processamento escalamento de Pareto evidenciou os elementos de menor intensidade tais como Sr, Zr e Ti. Esses elementos aparecem nas análises das Figuras 51 e 52, quando é retirado os dados de Fe.

A Figura 57 mostra o dendrograma resultante da análise exploratória por HCA das amostras de fontes de argila para a análise com espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.

Figura 57 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos e as amostras de fontes de argila, encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de espectro inteiro com pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

Observa-se a separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila. Os fragmentos cerâmicos de uma mesma região ficaram divididos entre os dois maiores grupos destacados em cor verde. As fontes de argila se separam em dois grupos maiores, um deles contendo as amostras da área SB e SE, enquanto que o outro grupo contém as amostras NE e NW. São resultados semelhantes ao encontrado na Figura 53 com o pré-processamento de dados centrado na média.

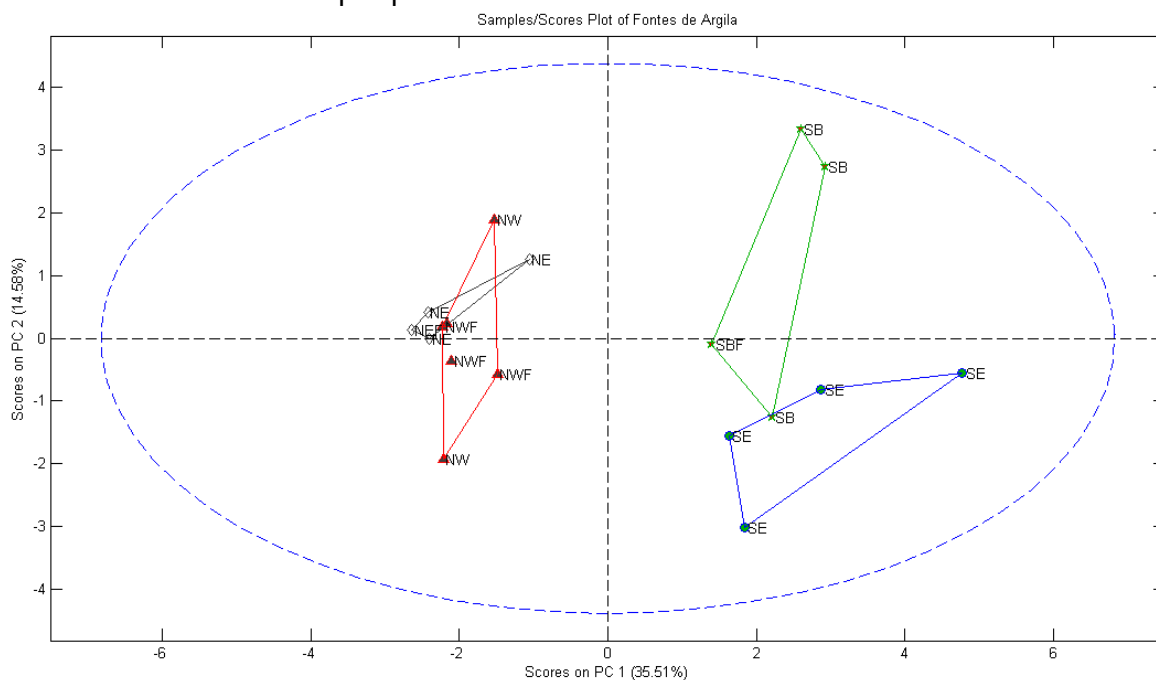
7.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA – ÁREAS LÍQUIDAS

Para essa análise foram utilizadas as áreas líquidas dos elementos encontrados: Al, Si, P, S, K, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, utilizando os dados da faixa Na-Sc para os elementos leves, e para os elementos pesados, os dados da faixa de Ti-U. O método utilizado para análise por intensidade de elementos no programa MATLAB foi auto escalamento e escalamento de Pareto.

7.3.1 Fontes de Argila

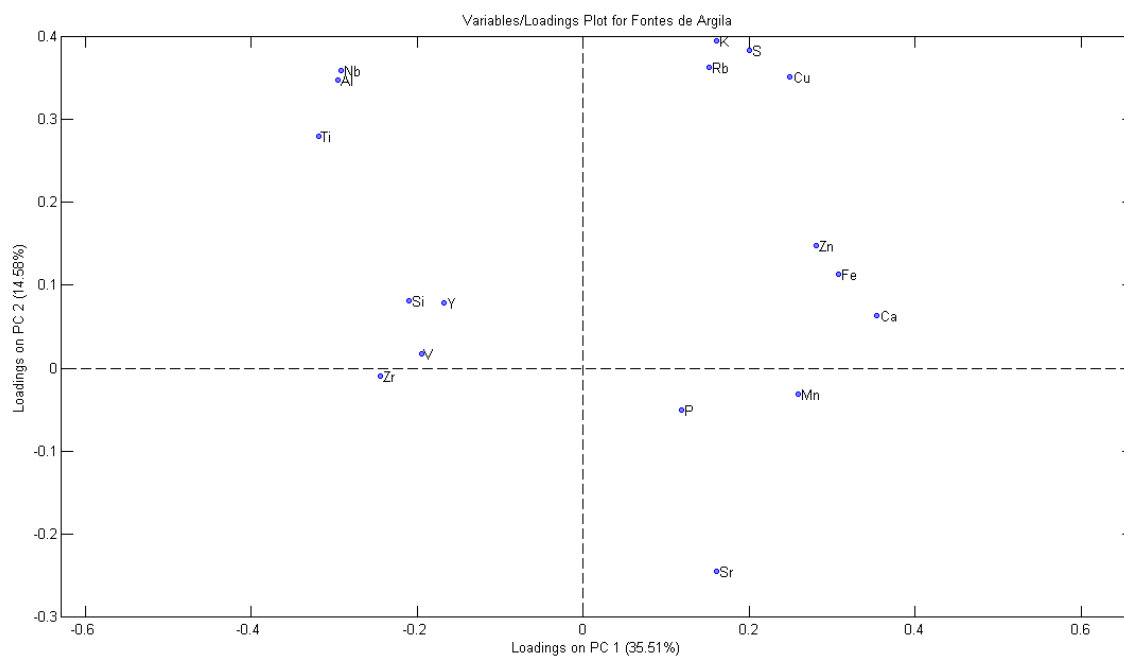
As Figuras 58 e 59 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das fontes de argilas da fazenda de São Bento e da fazenda do Colégio dos Jesuítas, onde as duas componentes principais explicam 50,09% da variância.

Figura 58 – Scores PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento na análise com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 59 – Loadings PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento auto escalamento.



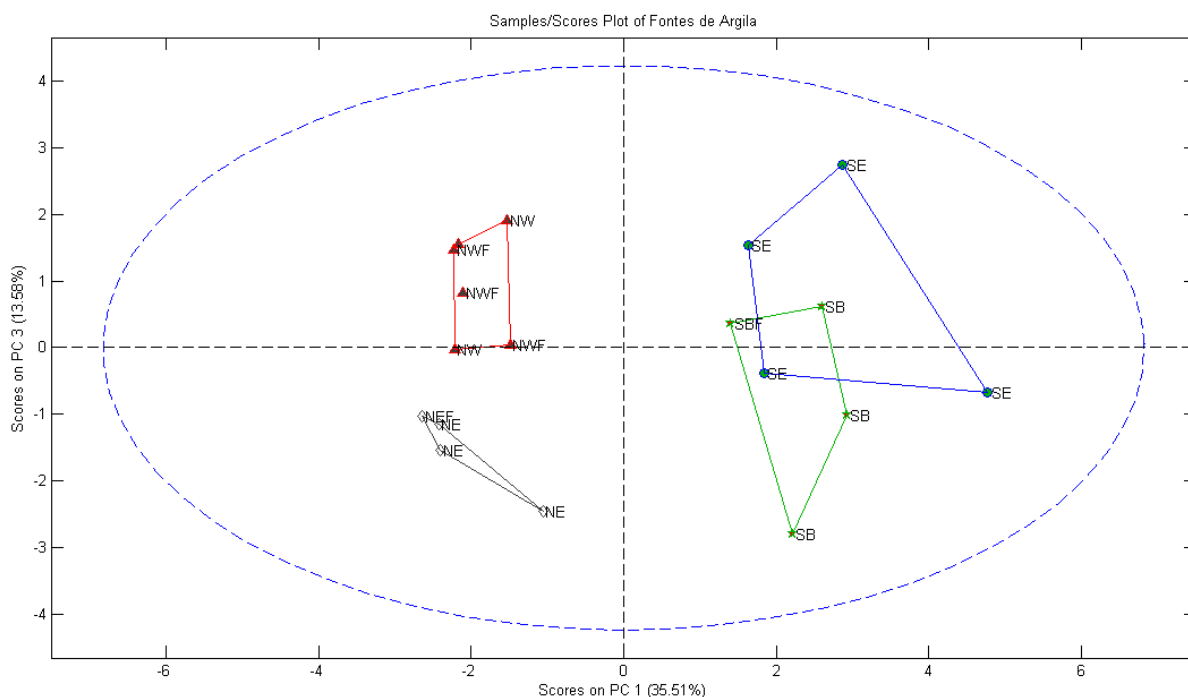
Fonte: do autor.

Na Figura 58 nota-se uma separação entre dois grupos, do lado esquerdo as fontes de NW e NE e do lado direito as fontes de SB e SE. As amostras das áreas NW e NE encontram-se bem próximas umas das outras com uma sobreposição dos grupos, indicando que há uma similaridade na composição, ao comparar com a Figura 59, nota-se que as amostras de NW e NE possuem maior intensidade nos elementos Si, Y, V e Zr. Já as amostras das áreas SB e SE encontram-se divididas em dois quadrantes, onde duas amostras de SB se distanciaram das demais e comparando com a Figura 59, observa-se que essa separação se dá pela maior intensidade nos elementos Cu, S, Rb, K.

Comparando-o com o resultado da análise de espectro inteiro, observa-se resultados similares, tendo separado os grupos SB e SE dos grupos NW e NE, sendo que as amostras das áreas SB e SE tem a maior intensidade de Fe, assim como mostra o PCA feito com a área líquidas dos elementos.

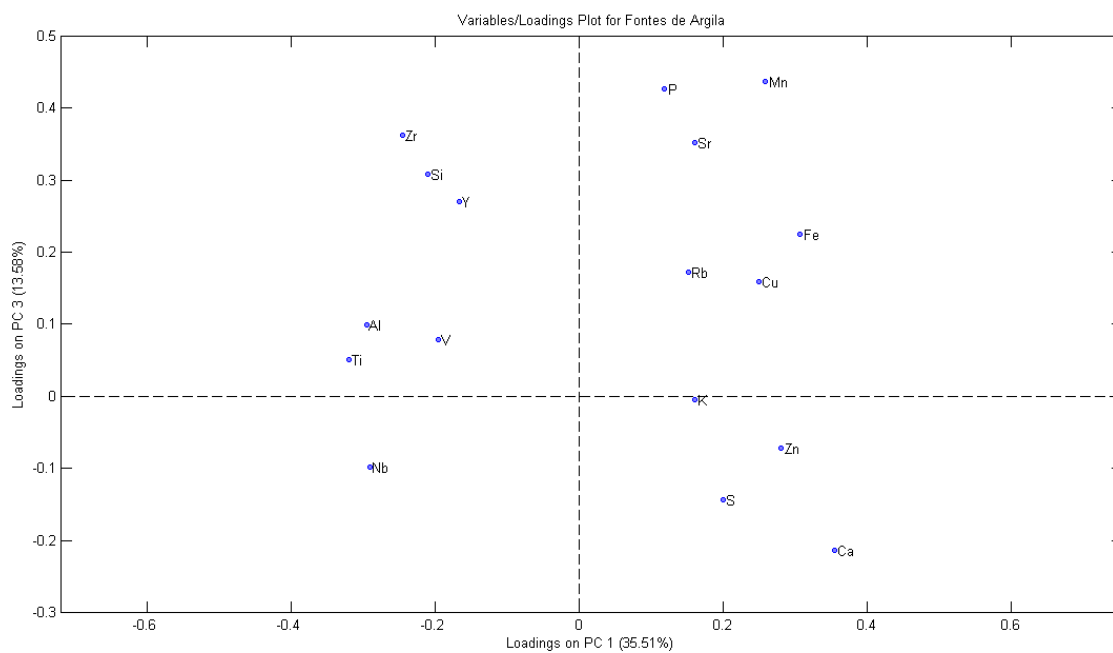
As Figuras 60 e 61 mostram o resultado da análise exploratória por PCA, com a PC 1 e PC 3 que explicam 49,09% da variância.

Figura 60 – Scores PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 61 – Loadings PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento de auto escalamento.

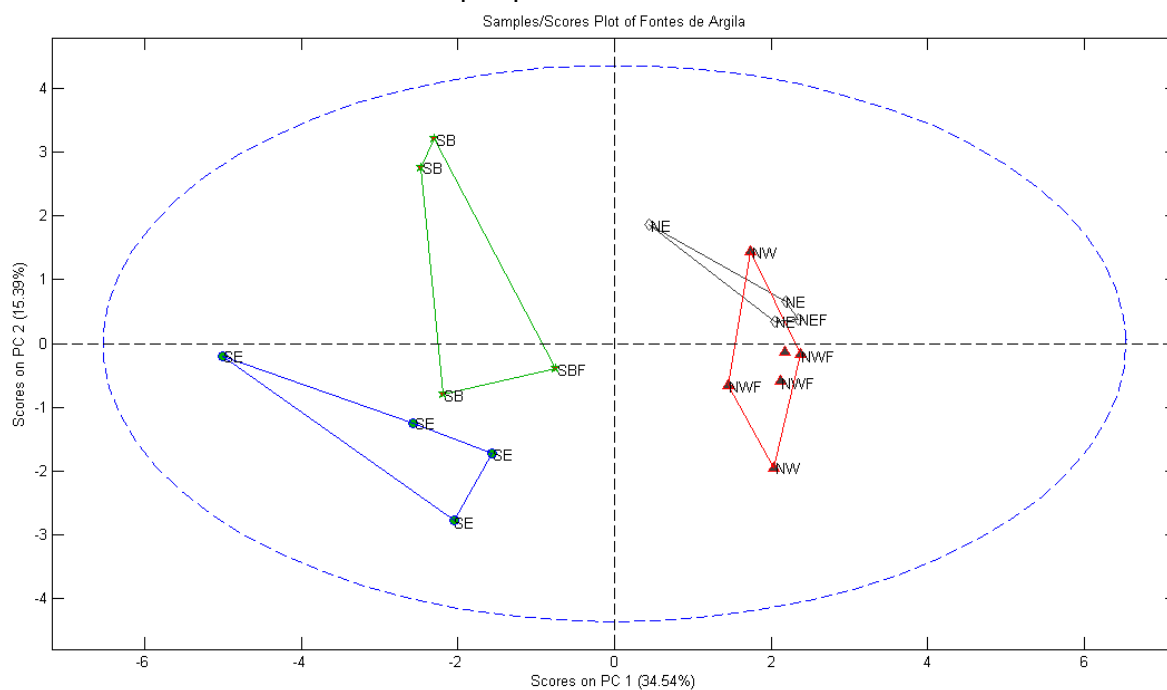


Fonte: do autor.

Nota-se na Figura 60 uma separação entre as áreas NW e NE que não aconteceu na Figura 58, essa separação ocorre, pois, nas amostras de fontes de argila da área NE, o elemento Nb possui maior peso, como mostrado na Figura 61. Vê-se também a separação entre as amostras das áreas SB e SE em relação a NE e NW, evidenciando a maior intensidade de Fe nas amostras das áreas SB e SE.

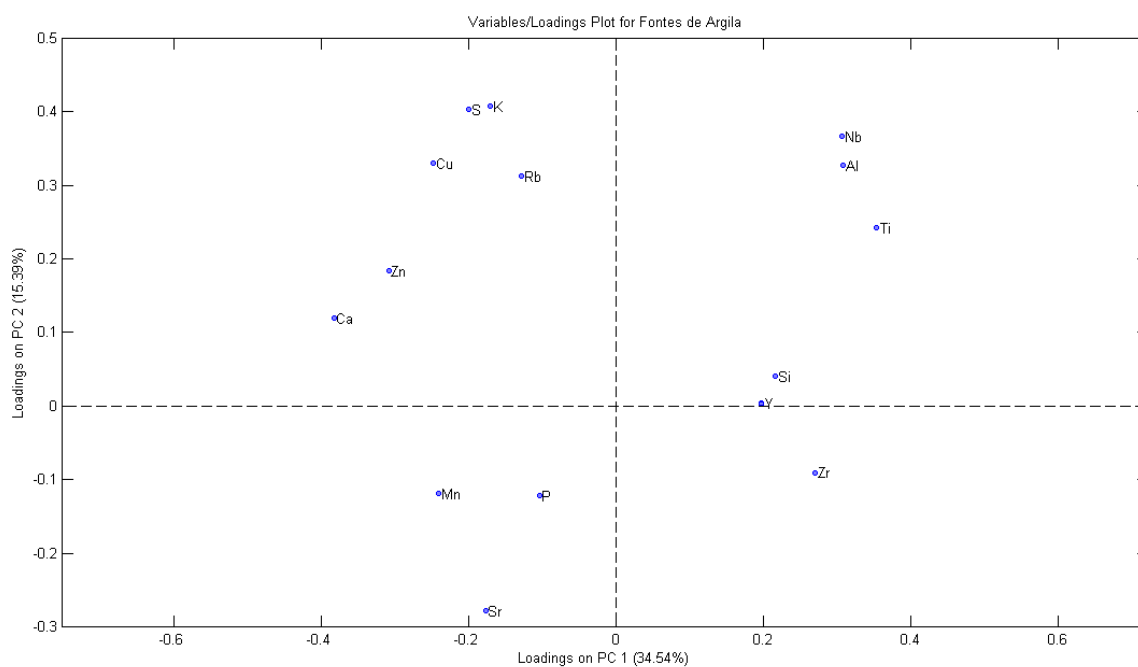
As Figuras 62 e 63 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das fontes de argilas na análise sem os dados de Fe, onde as duas componentes principais explicam 49,93% da variância.

Figura 62 – Scores PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento. A análise sem os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 63 – Loadings PC 1 e PC 2 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.



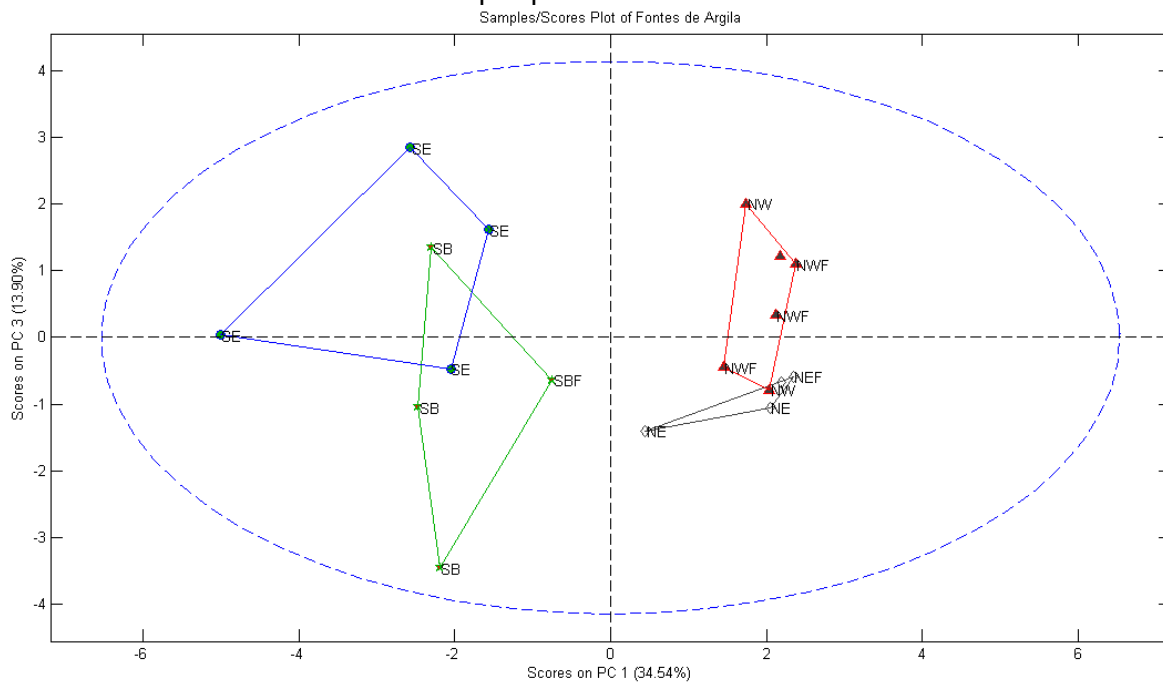
Fonte: do autor.

Sem o Fe nota-se uma separação similar, mas melhor, em relação à separação com o Fe, sendo do lado direito as amostras dos grupamentos NE e NW com maior intensidade de Si, Y, Zr e do lado esquerdo as amostras de SE e SB pela maior intensidade de Ca e Zn, separando SB pela maior intensidade em S, K, Cu e Rb com exceção de uma amostra, e tendo as amostras mais inferiores de SE com uma maior intensidade de Sr, Mn e P.

Comparando os resultados obtidos com as áreas dos elementos com os resultados obtidos pela análise com o espectro inteiro, nota-se uma correlação entre os resultados, sendo separados NW e NE com uma maior intensidade de Zr e SB e SE com maior intensidade de Ca.

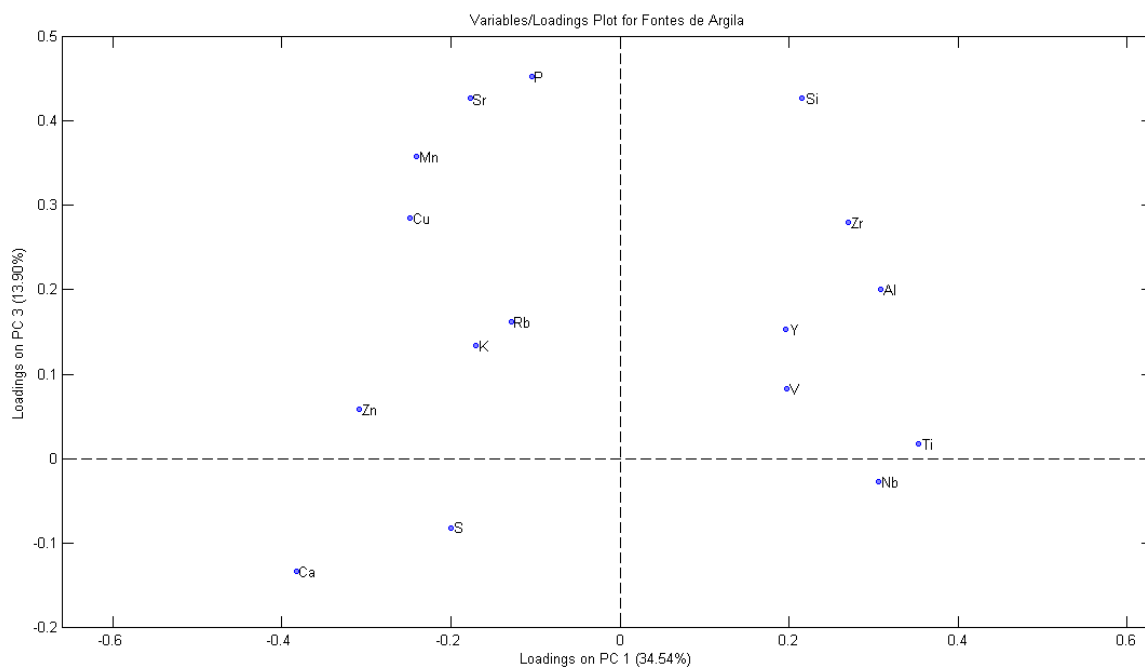
As Figuras 64 e 65 mostram o resultado da análise exploratória por PCA na análise sem a presença dos dados de Fe, com a PC 1 e PC 3 que explicam 48,44% da variância.

Figura 64 – Scores PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 65 – Loadings PC 1 e PC 3 com as fontes de argila encontradas nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com o pré-processamento de auto escalamento.

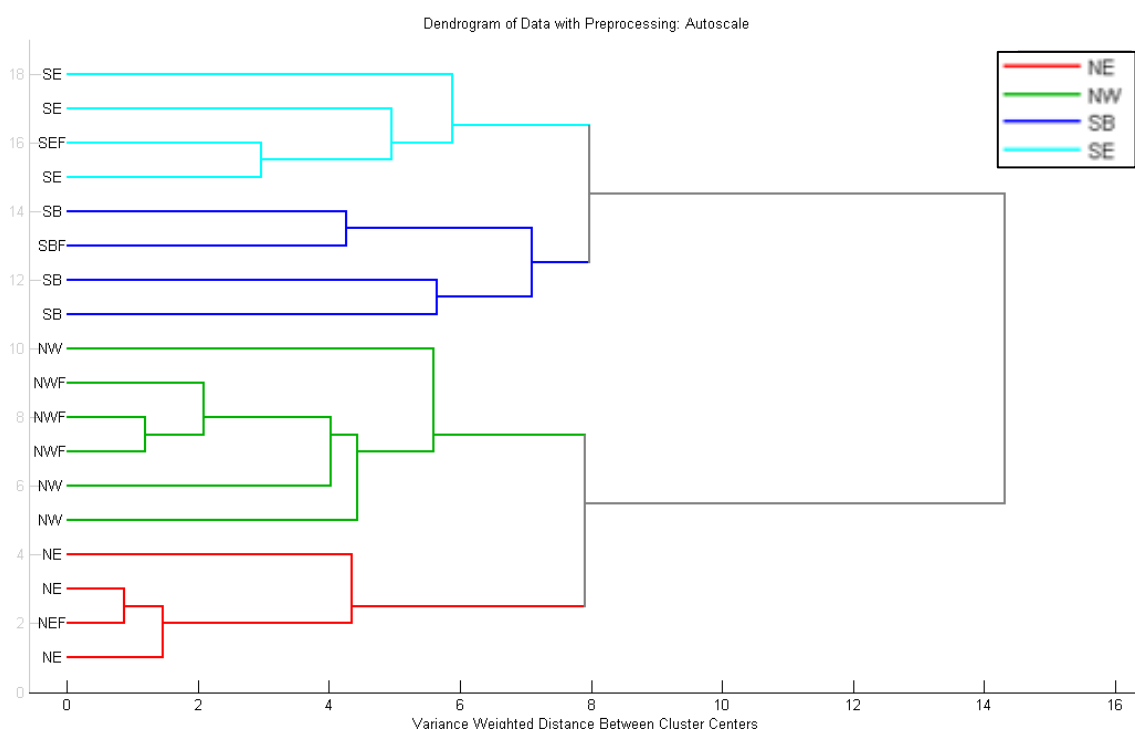


Fonte: do autor.

Observa-se a separação entre as amostras das fontes de argila das áreas NE, NW e as amostras das fontes de argila das áreas SB e SE, esse resultado é similar ao encontrado com as PC 1 e 2 e se dá basicamente pela maior intensidade dos elementos Nb, Ti, V, Y, Al, Zr, Si nas amostras NW e NE como mostrado no Loading da Figura 65.

As Figuras 66 e 67 mostram os dendrogramas resultantes da análise exploratória por HCA das fontes de argila, com e sem os dados do elemento Fe, respectivamente.

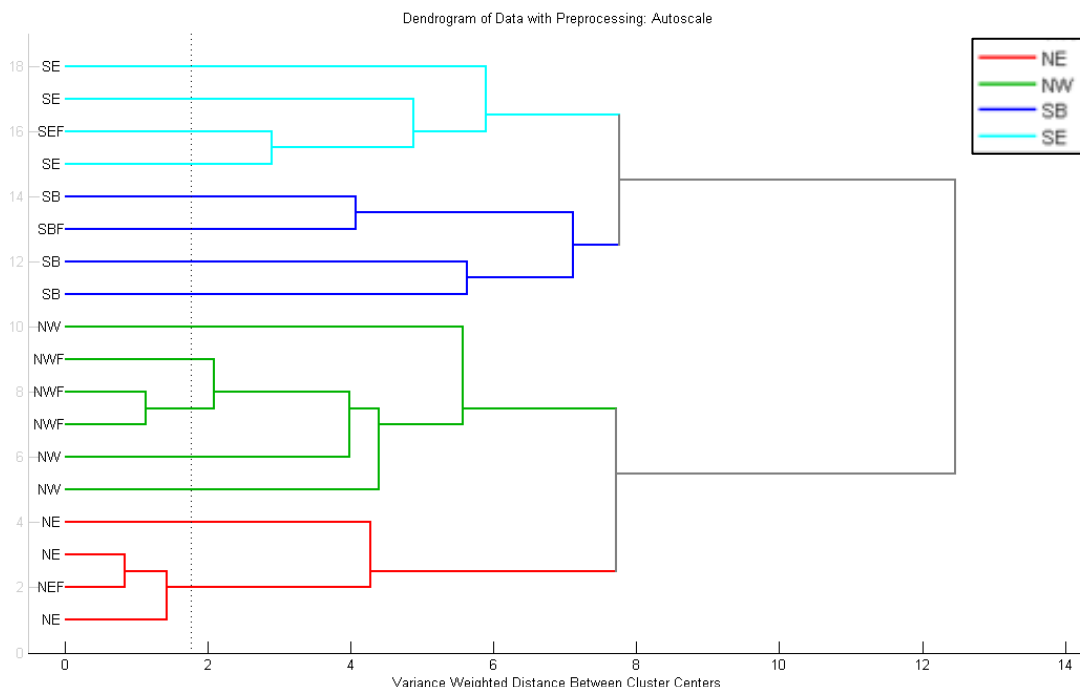
Figura 66 – Dendrograma com as fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.



Fonte: do autor.

Pelo dendrograma nota-se a separação em dois grupos maiores com NE e NW, e SB e SE como mostra o resultado por PCA, e em quatro grupos menores caracterizados pela área das fontes de argila, SE, SB, NW e NE. Vê-se também que as fontes de argila manufaturadas em forno elétrico estão no mesmo grupo que as fontes de argila feitas pela ceramista, mostrando que são similares.

Figura 67 – Dendrograma com as fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, sem os dados de Fe com pré-processamento de auto escalamento.



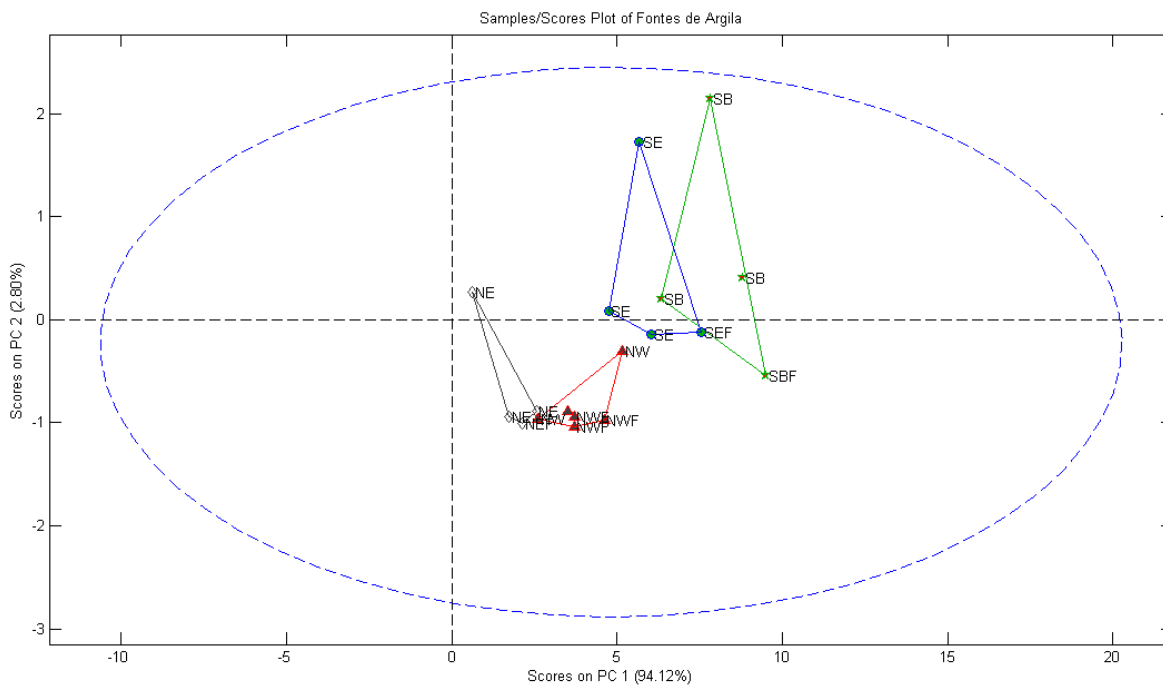
Fonte: do autor.

Pelo dendrograma obtido sem o Fe observa-se também a clara separação entre as quatro áreas das fontes de argila: SE, SB, NW e NE, assim como o resultado obtido com o Fe.

Esse resultado é similar ao resultado obtido utilizando o espectro inteiro e pré-processamento escalamento de Pareto, Figura 39, pois naquele há separação clara entre as quatro fontes. Ao contrário do que acontece na Figura 35, com o pré-processamento de dados centrados na média, onde a separação mostra apenas dois grandes grupos: NE e NW, SB e SE.

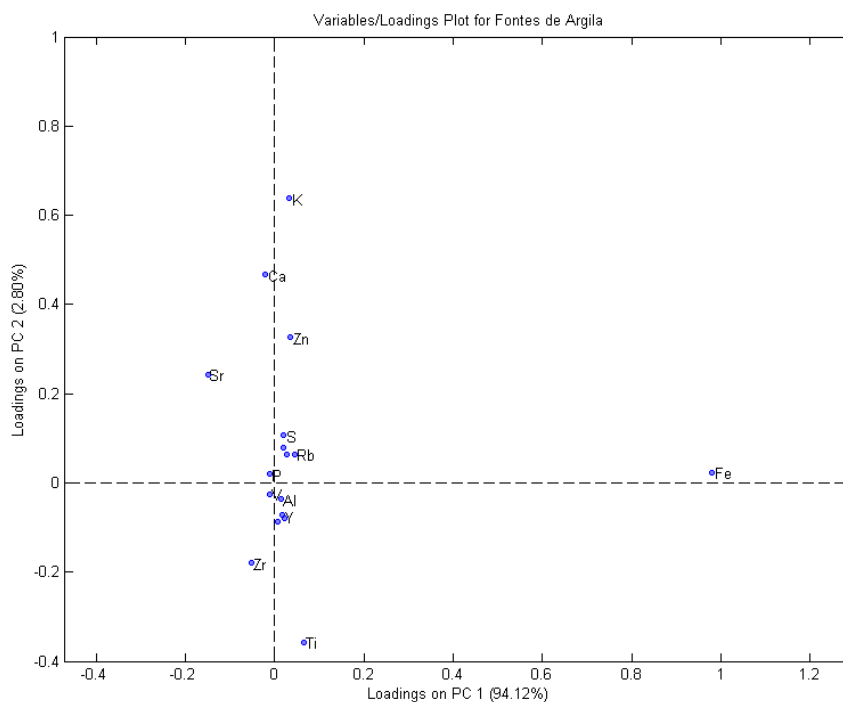
As Figuras 68 e 69 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das fontes de argilas da fazenda de São Bento e da fazenda do Colégio dos Jesuítas utilizando os dados de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto. As duas componentes principais explicam 96,92% da variância.

Figura 68 – Scores com as amostras de fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

Figura 69 – Loadings com as amostras de fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.

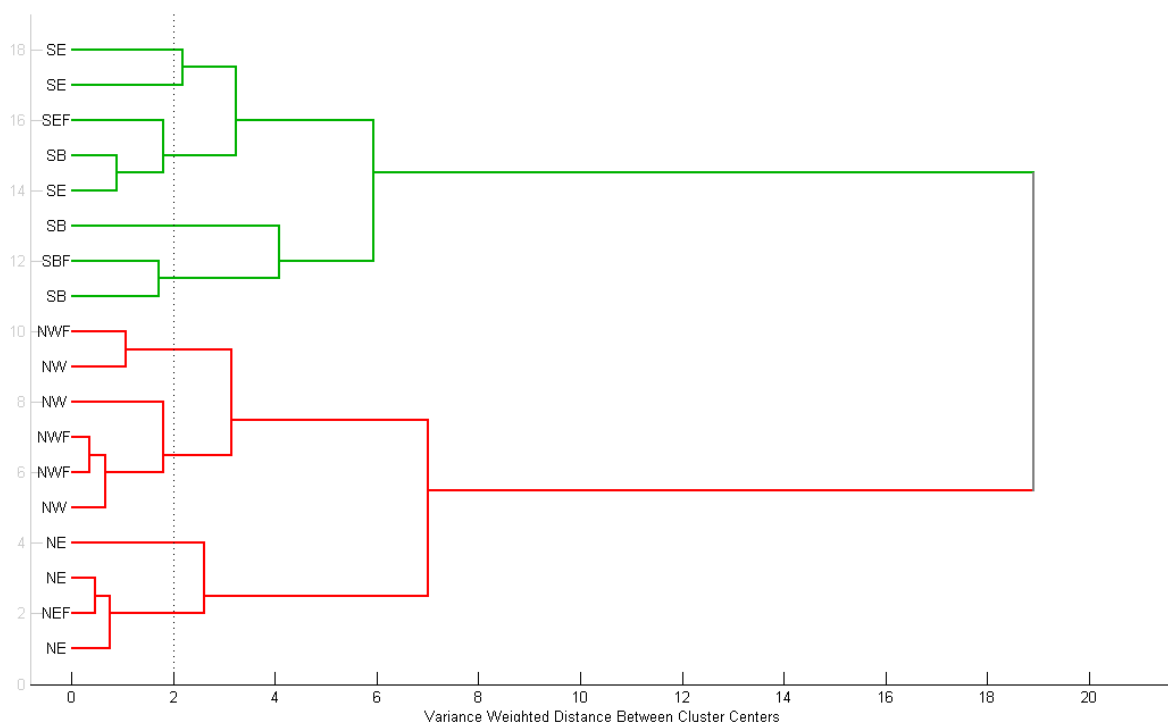


Fonte: do autor.

Nota-se na Figura 68 a separação entre os grupos NW e NE, e SB e SE, mostrando uma sobreposição entre os grupos, semelhante ao mostrado na Figura 58, na análise de intensidade dos elementos utilizando o pré-processamento auto escalamento. Ao comparar a Figura 68 com a Figura 69, observa-se que esse resultado se dá principalmente pelos elementos Fe, Ti, Zr, Sr, Ca, K e Zn.

A Figura 70 mostra o dendrograma resultante da análise exploratória por HCA das amostras de fontes de argila para a análise com a área líquida com o pré-processamento escalamento de Pareto.

Figura 70 – Dendrograma com as amostras de fontes de argila encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de área líquida.



Fonte: do autor.

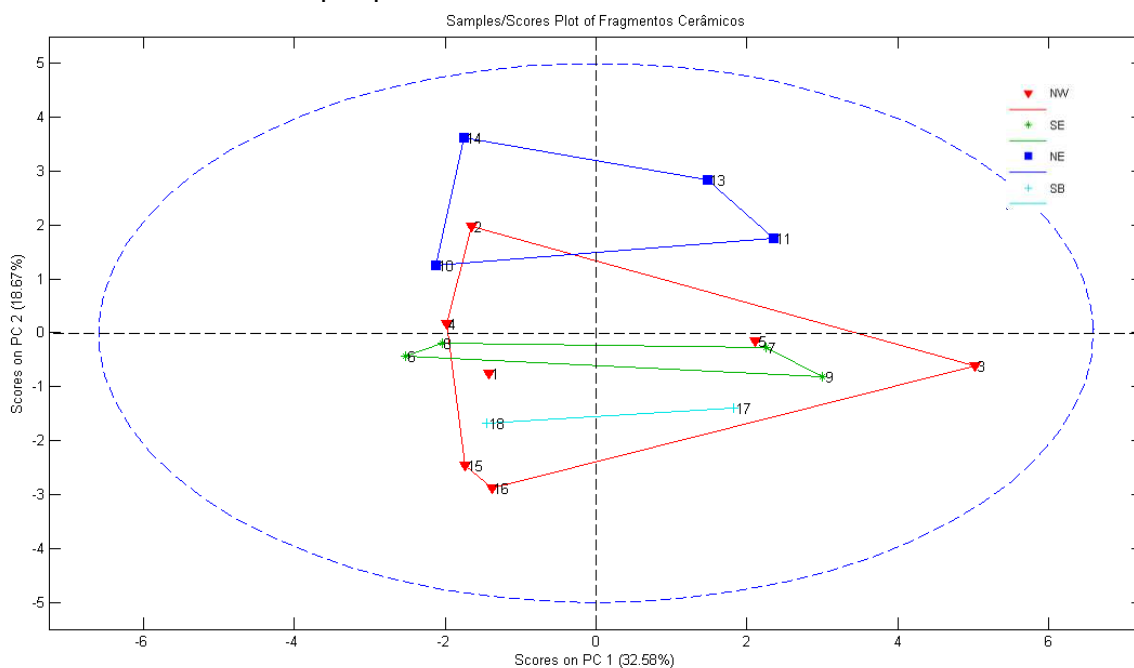
Observa-se a separação em dois grandes grupos: em verde as amostras das fontes de argila das áreas SE e SB, e em vermelho as amostras das fontes de argila das áreas NW e NE. Dentro do grupo verde há a divisão em dois subgrupos, de um lado as amostras da área SE e do outro as amostras da área SB. O mesmo ocorre para o grupo vermelho, há uma divisão em dois subgrupos, em um deles contém as amostras da área NW e no outro as amostras da área NE.

Quando comparado com a Figura 66, nota-se a equivalência entre os resultados.

7.3.2 Fragmentos Cerâmicos

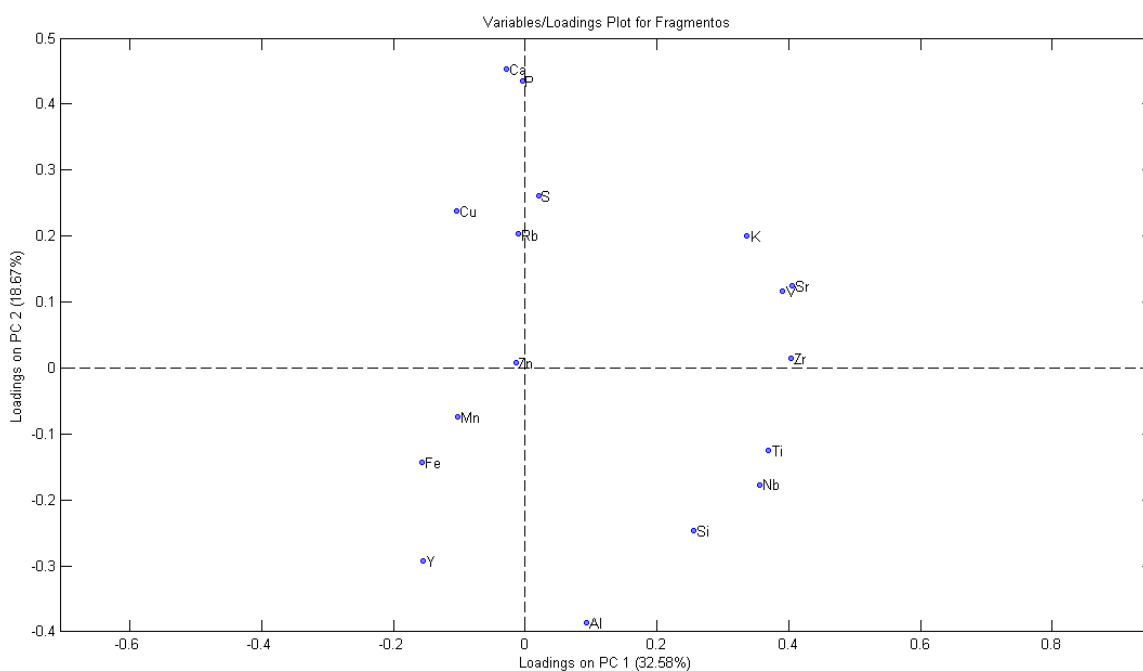
As Figuras 71 e 72 mostram os resultados da análise exploratória por PCA com as PC 1 e PC 2 dos fragmentos cerâmicos com a presença dos dados do Fe, com os dados de área líquida e pré-processamento auto escalamento. As duas componentes principais explicam 51,25% da variância.

Figura 71 – Scores PC 1 e PC 2 com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 72 – Loadings PC 1 e PC 2 com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com pré-processamento auto escalamento.

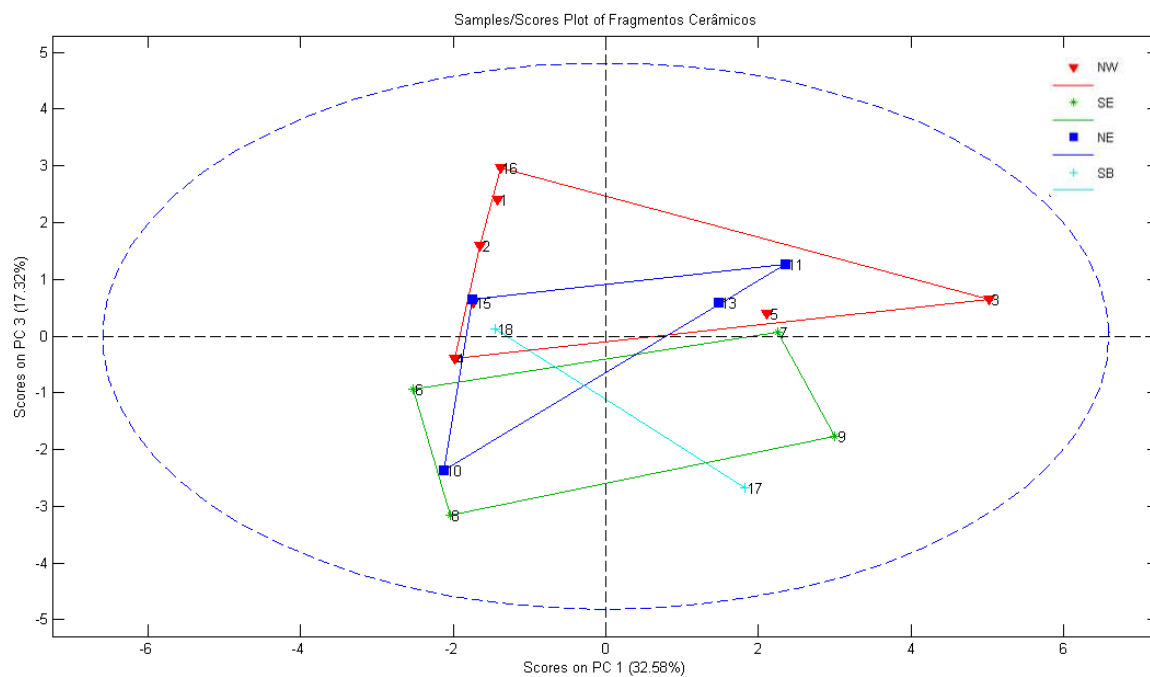


Fonte: do autor.

Nota-se uma dispersão entre os fragmentos de um mesmo grupo, os quais se espalham em todos os quadrantes. O agrupamento dos fragmentos da senzala NE se separa do agrupamento superposto das outras senzalas. Ao comparar a Figura 71 com a Figura 72, observa-se que os fragmentos da parte inferior esquerda têm maior intensidade em Fe, Y e Mn; os fragmentos da parte inferior direita têm maior intensidade em Ti, Nb e Si; os fragmentos da parte superior direita tem maior intensidade em K, Sr, Y e Zr.

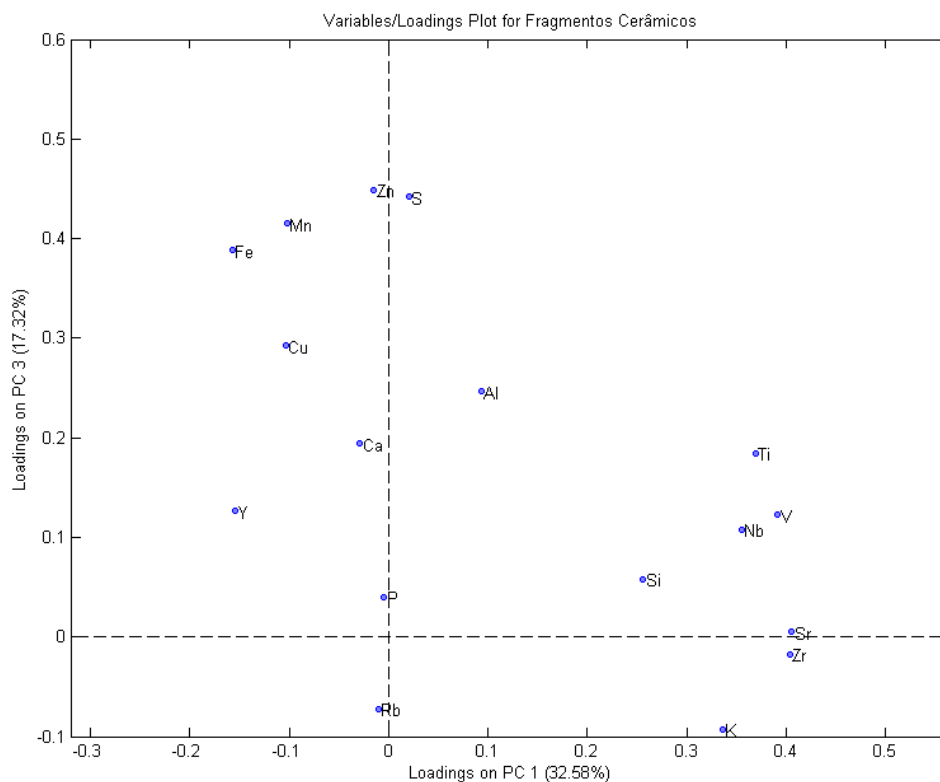
As Figuras 59 e 60 mostram os resultados da análise exploratória por PCA, com as PC 1 e PC 3 dos fragmentos cerâmicos com a presença dos dados de Fe, onde explicam 49,90% da variância.

Figura 73 – Scores PC 1 e PC 3 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com os dados de Fe.



Fonte: do autor.

Figura 74 – Loadings PC 1 e PC 3 com os fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com os dados de Fe.

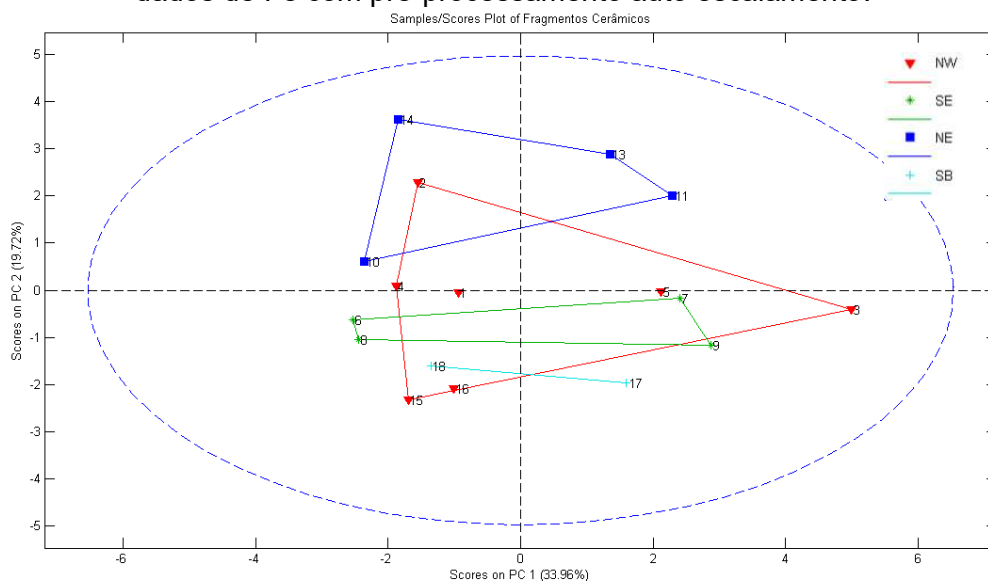


Fonte: do autor.

Observa-se que os fragmentos cerâmicos de diferentes áreas se dividiram entre os dois hemisférios, não havendo separação clara entre as áreas pois há uma sobreposição dos grupos das áreas escavadas.

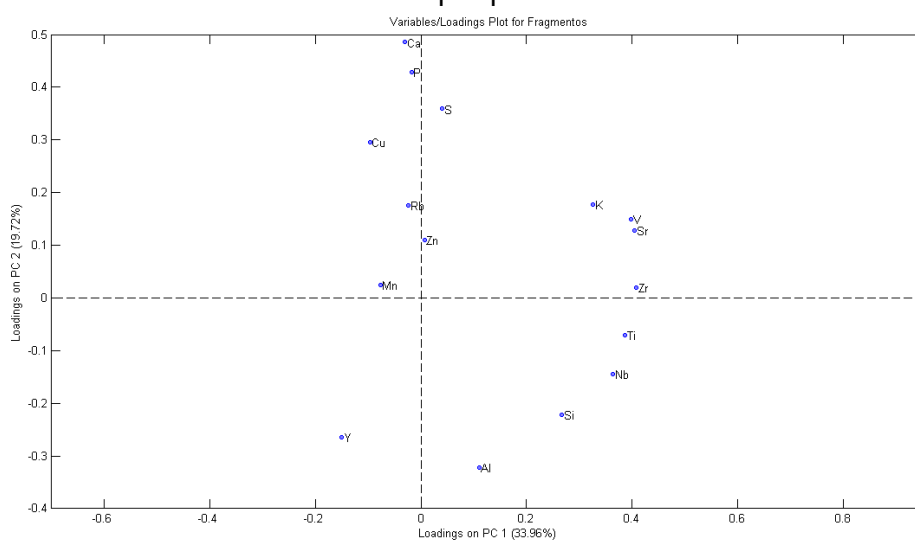
As Figuras 75 e 76 mostram os resultados da análise exploratória por PCA dos fragmentos cerâmicos com as PC 1 e PC 2, na análise sem a presença dos dados de Fe, onde as duas componentes principais explicam 53,68% da variância.

Figura 75 – Scores PC 1 e PC 2 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 76 – Loadings PC 1 e PC 2 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.

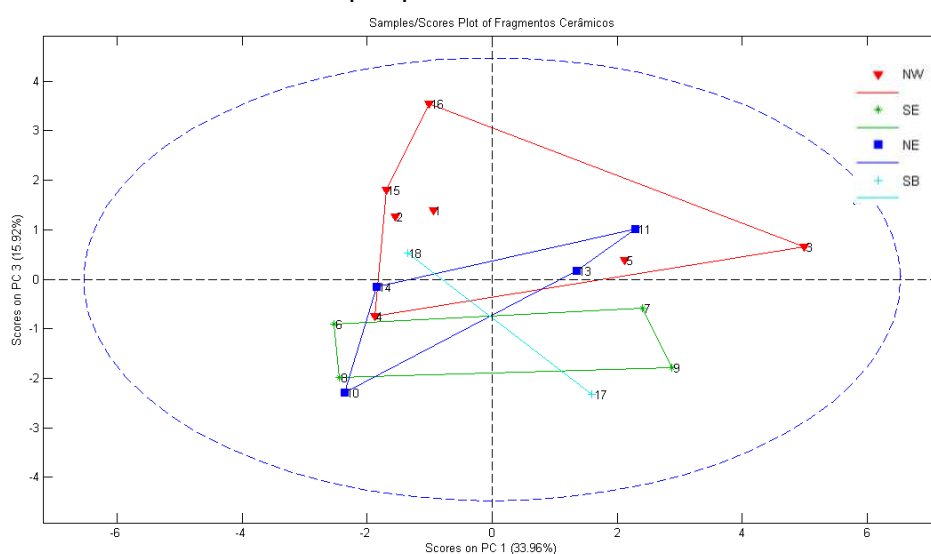


Fonte: do autor.

Nota-se que o comportamento do agrupamento das amostras de fragmentos cerâmicos sem a presença do Fe é muito similar com a separação que ocorre quando há a presença do Fe, com o grupo das amostras da senzala NE se destacando em relação aos outros.

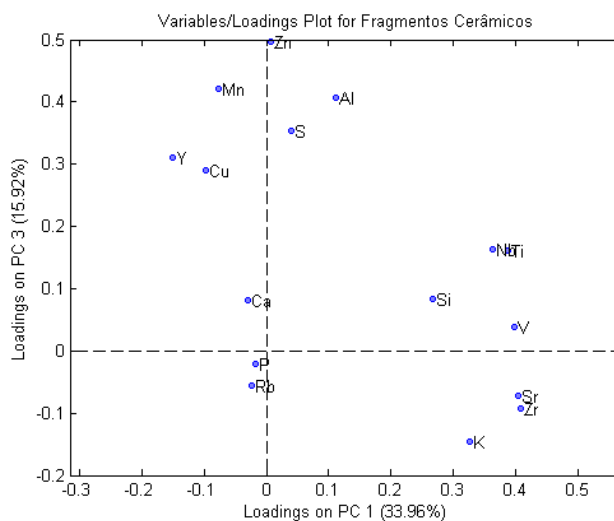
As Figuras 77 e 78 mostram os resultados da análise exploratória por PCA, com as PC 1 e PC 3 dos fragmentos cerâmicos na análise sem a presença do Fe, onde explicam 49,88% da variância.

Figura 77 – Scores PC 1 e PC 3 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 78 – Loadings PC 1 e PC 3 com os fragmentos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.

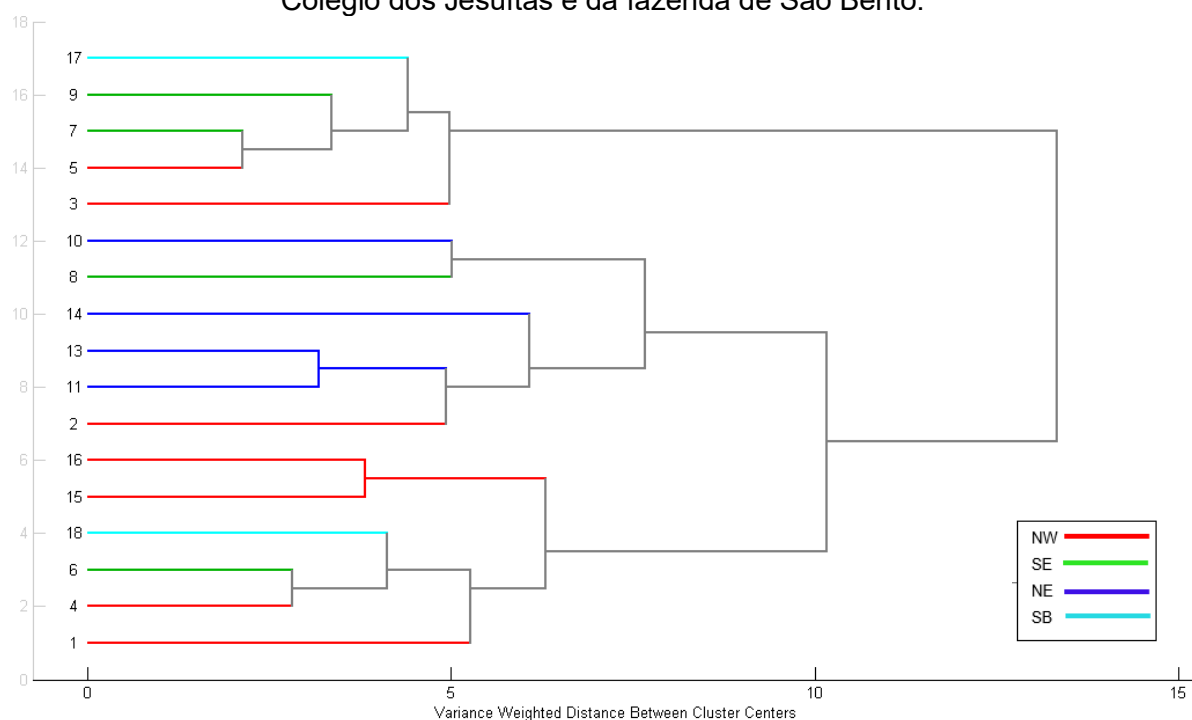


Fonte: do autor.

Observa-se uma mistura entre os fragmentos cerâmicos de diferentes áreas e nenhuma correlação entre a área de escavação e os fragmentos encontrados nela.

As Figuras 79 e 80 mostram os dendogramas resultantes da análise exploratória por HCA dos fragmentos cerâmicos, na análise com e sem os dados de Fe respectivamente com pré-processamento auto escalamento.

Figura 79 – Dendograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento.

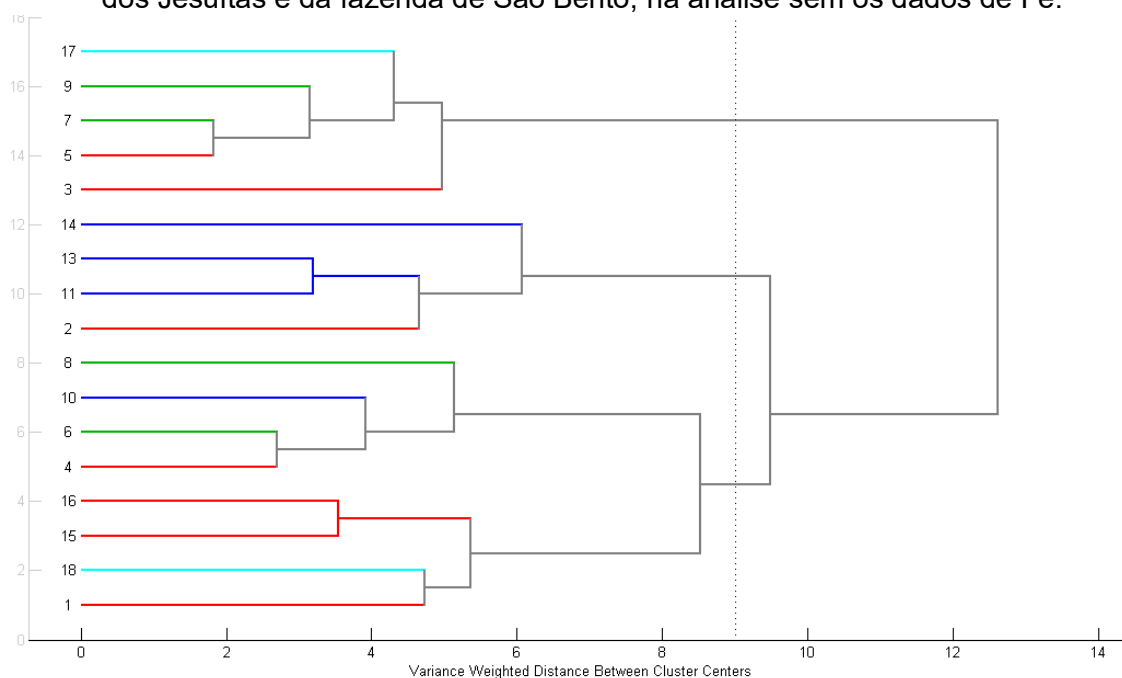


Fonte: do autor.

Não é possível observar nenhuma similaridade entre os fragmentos cerâmicos encontrados na mesma área de escavação, todos os fragmentos de áreas diferentes estão misturados entre si, esse resultado é bastante similar com o encontrado no HCA do espectro inteiro, como mostra a

Figura 44.

Figura 80 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe.



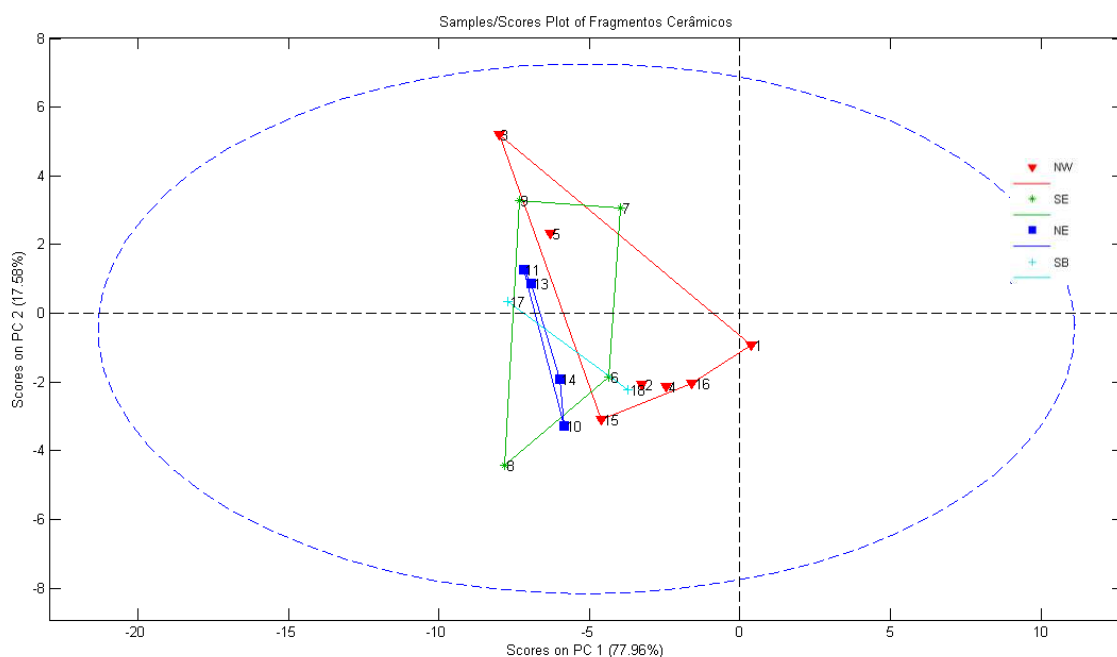
Fonte: do autor.

Na Figura 80, assim como na Figura 79, não foi possível obter nenhuma correlação entre os fragmentos cerâmicos provenientes da mesma área de escavação pois todos os fragmentos estão misturados entre si. Esse resultado é similar ao obtido com o espectro inteiro, na análise sem Fe, como mostra a Figura 45.

Nota-se que o HCA não conseguiu reproduzir minimamente os resultados obtidos com o PCA, pois no PCA há uma leve separação entre os fragmentos da área NE, como mostrado na Figura 71 e na Figura 75.

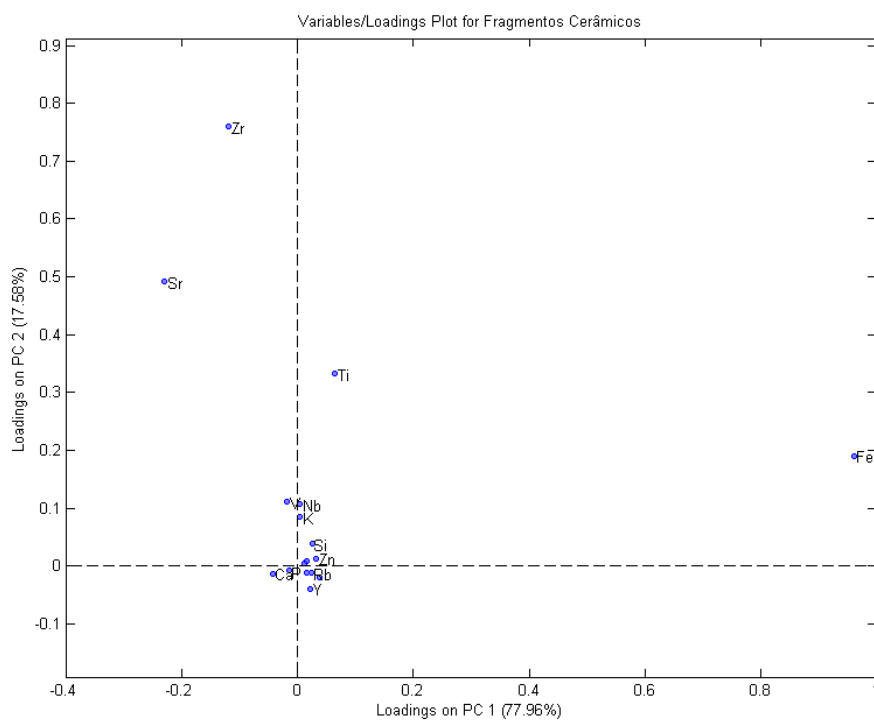
As Figuras 81 e 82 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das fontes de argilas da fazenda de São Bento e da fazenda do Colégio dos Jesuítas utilizando os dados de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto. As duas componentes principais explicam 95,54% da variância.

Figura 81 – Scores com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

Figura 82 – Loadings com fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.

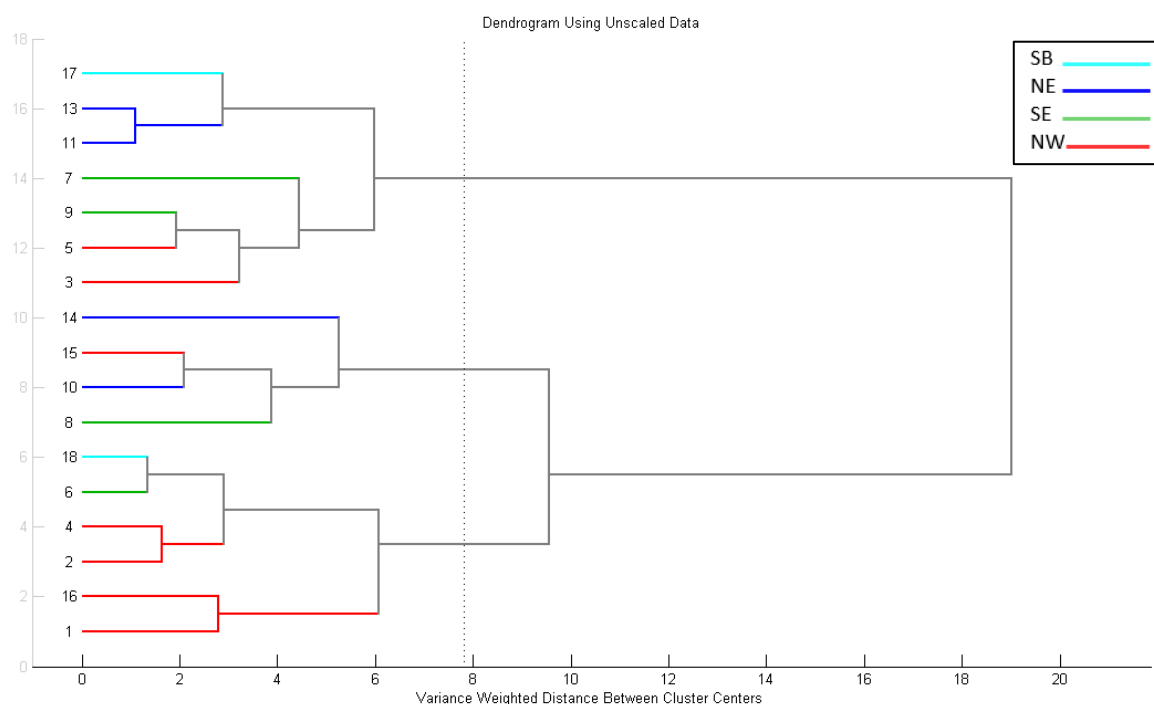


Fonte: do autor.

Observa-se que a sobreposição dos grupos de fragmentos cerâmicos ficou mais evidente que nas análises anteriores, como na análise feita com o pré-processamento auto escalamento mostrado na Figura 71.

A Figura 83 mostram os dendogramas resultantes da análise exploratória por HCA das amostras de fragmentos cerâmicos para a análise com pré-processamento escalamento de Pareto.

Figura 83 – Dendograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

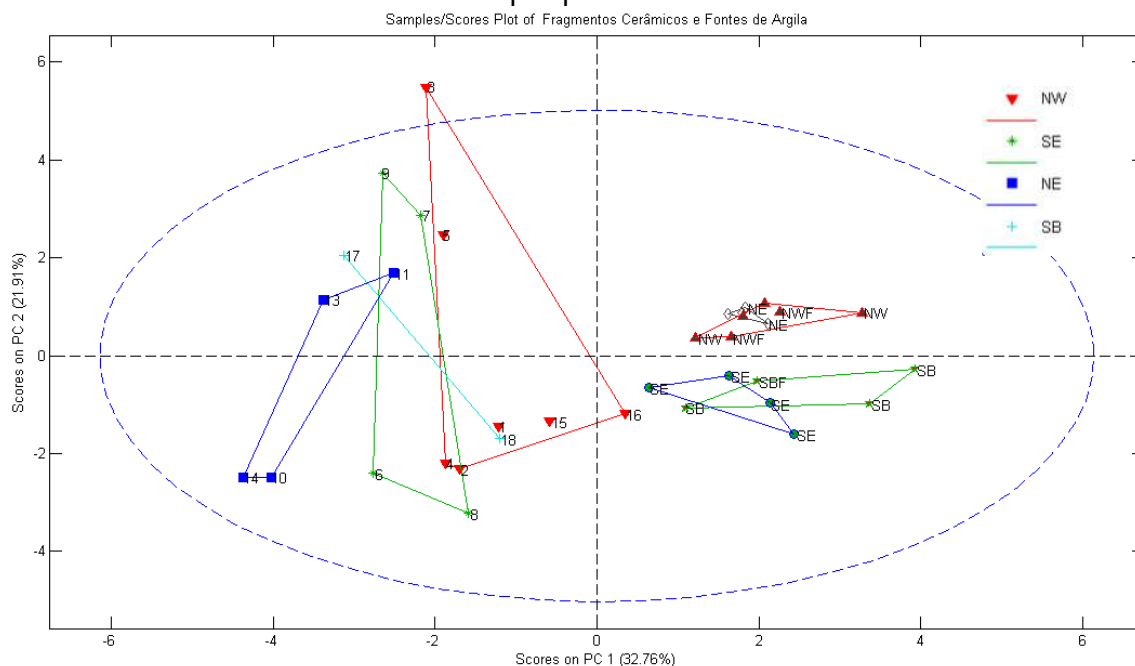
Nota-se uma divisão em dois grandes grupos, mas sem relação aparente com a origem dos fragmentos. Fragmentos de diferentes áreas estão misturados, não há uma separação clara em relação aos fragmentos e o local de escavação em que foram encontrados. Esses resultados são equivalentes aos encontrados na Figura 79, na análise de área líquida utilizando o pré-processamento auto escalamento.

7.3.3 Fragmentos Cerâmicos e Fontes de Argila

As Figuras 84 e 85 mostram os resultados da análise multivariada exploratória por PCA com as PC 1 e PC 2 dos fragmentos e das fontes de argilas, na

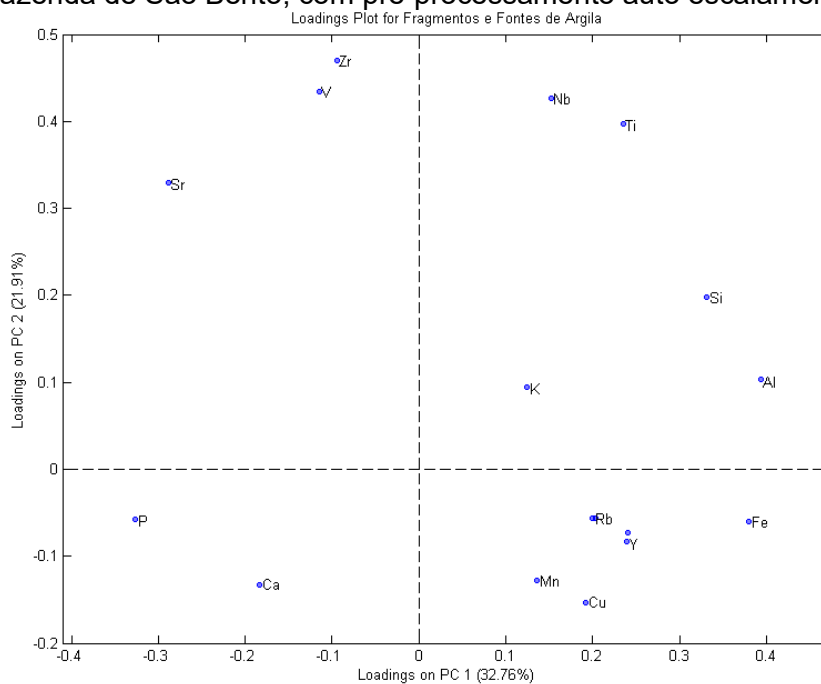
análise com a presença dos dados de Fe para os dados de área líquida. As duas componentes principais explicam 54,67% da variância.

Figura 84 – Scores PC 1 e PC 2 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 85 – Loadings PC 1 e PC 2 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, com pré-processamento auto escalamento.



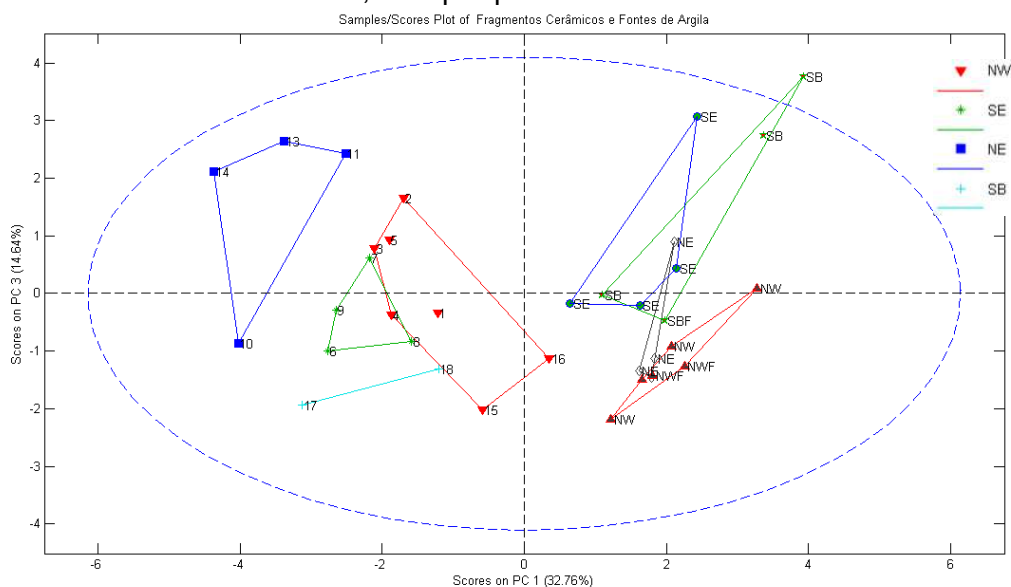
Fonte: do autor.

Nota-se uma clara separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, assim como ocorreu nas análises com o espectro inteiro. Essa separação mostra, ao comparar com a Figura 85, que as fontes de argila das áreas SB e SE possuem maior intensidade em Fe, Y, Cu, Mn e Rb. Já as fontes das áreas NW e NE possuem maior intensidade em Al, K, Si, Nb e Ti. As separações dos fragmentos cerâmicos se deram pelo P e Ca na parte inferior esquerda e pelo Zr, V e Sr na parte superior esquerda.

Observa-se também a separação entre as amostras das fontes de argila, dois conjuntos (NE e NW) se agruparam de forma compacta no hemisfério superior direito, enquanto dois conjuntos (SB e SE) se agruparam no hemisfério inferior direito, com exceção do fragmento cerâmico 16 que ficou próximo das fontes.

As Figuras 86 e 87 mostram os resultados da análise exploratória por PCA, com as PC 1 e PC 3 dos fragmentos cerâmicos, na análise com pré-processamento auto escalamento, onde explicam 47,40% da variância.

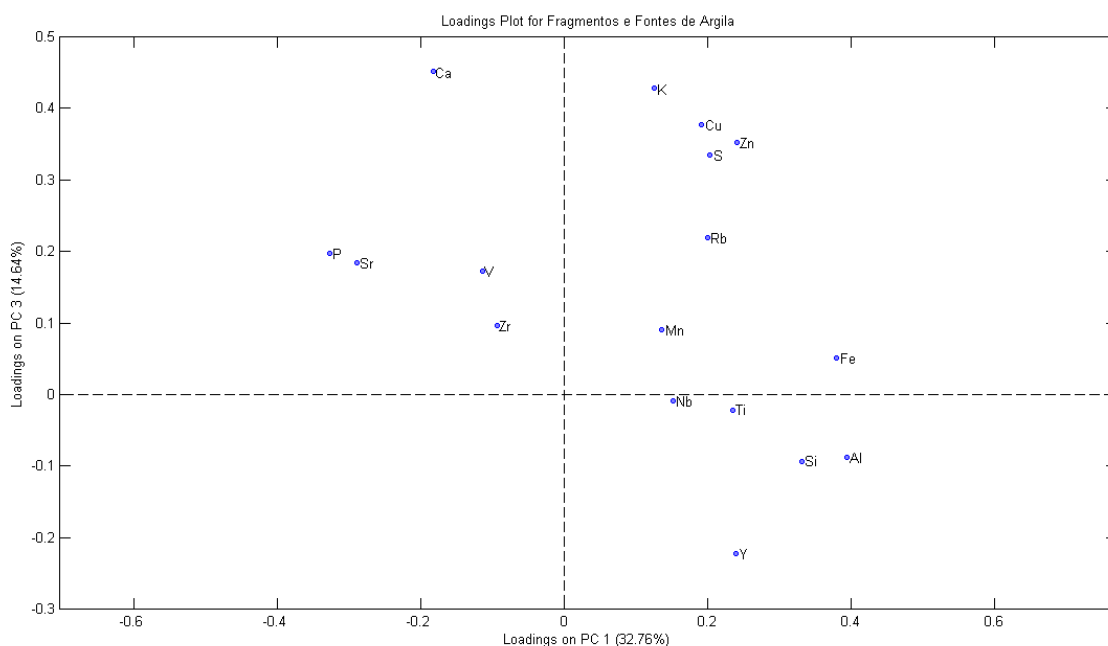
Figura 86 – Scores PC 1 e PC 3 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, com pré-processamento auto escalamento.³



Fonte: do autor.

³ Os fragmentos cerâmicos mais antigos, destacados em azul, referente a área NE, estão mais afastados para a esquerda mostrando um padrão de empobrecimento dos elementos como Fe, Si, Al, Ti, sendo esse comportamento típico do processo de lixiviação e intemperismo. E o fato de estarem mais para cima indicam um enriquecimento de Ca e P que ocorre quando o terreno os tenha em abundância, tendo em vista que nas escavações encontrou-se ossos de animais junto com os fragmentos, essa é uma possibilidade. Contudo, vale ressaltar que de acordo com as análises nos Apêndices A e B, as intensidades dos elementos são estatisticamente iguais dentro de dois desvios e não são capazes de mostrar padrões de diferenciação entre as amostras.

Figura 87 – Loadings PC 1 e PC 3 com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento auto escalamento.

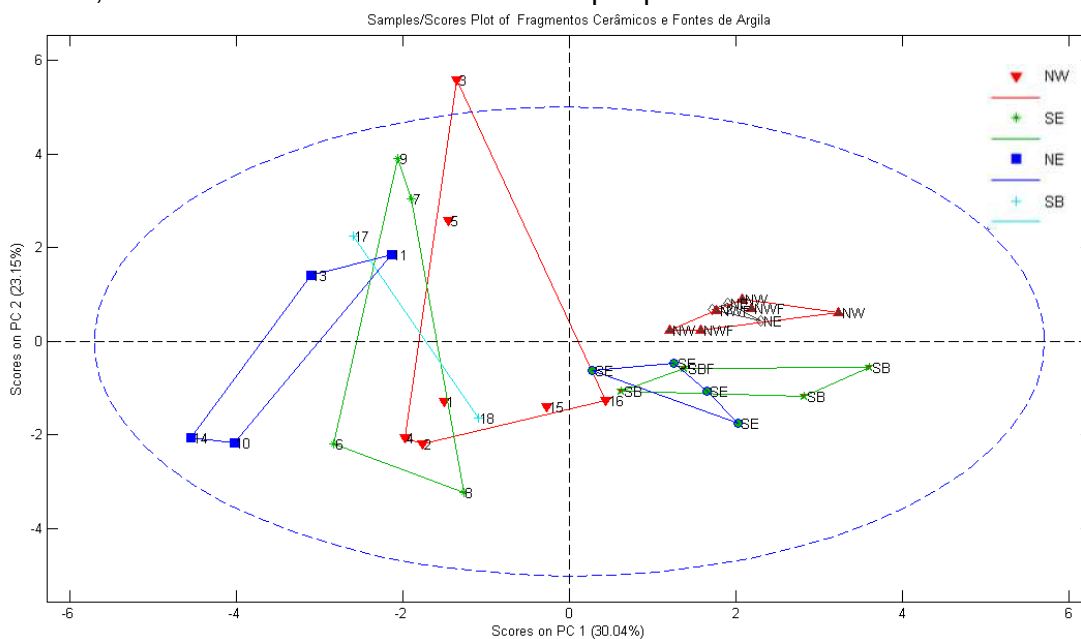


Fonte: do autor.

Observa-se na Figura 86 a separação entre as fontes de argila e os fragmentos cerâmicos, ao comparar com a Figura 87, nota-se que essa separação ocorre principalmente porque os fragmentos cerâmicos possuem maior intensidade nos elementos Zr, V, Sr, P e Ca. Também nota-se que os fragmentos cerâmicos da área NE se separam do restante dos fragmentos devido a maior intensidade de P, Sr, e Ca.

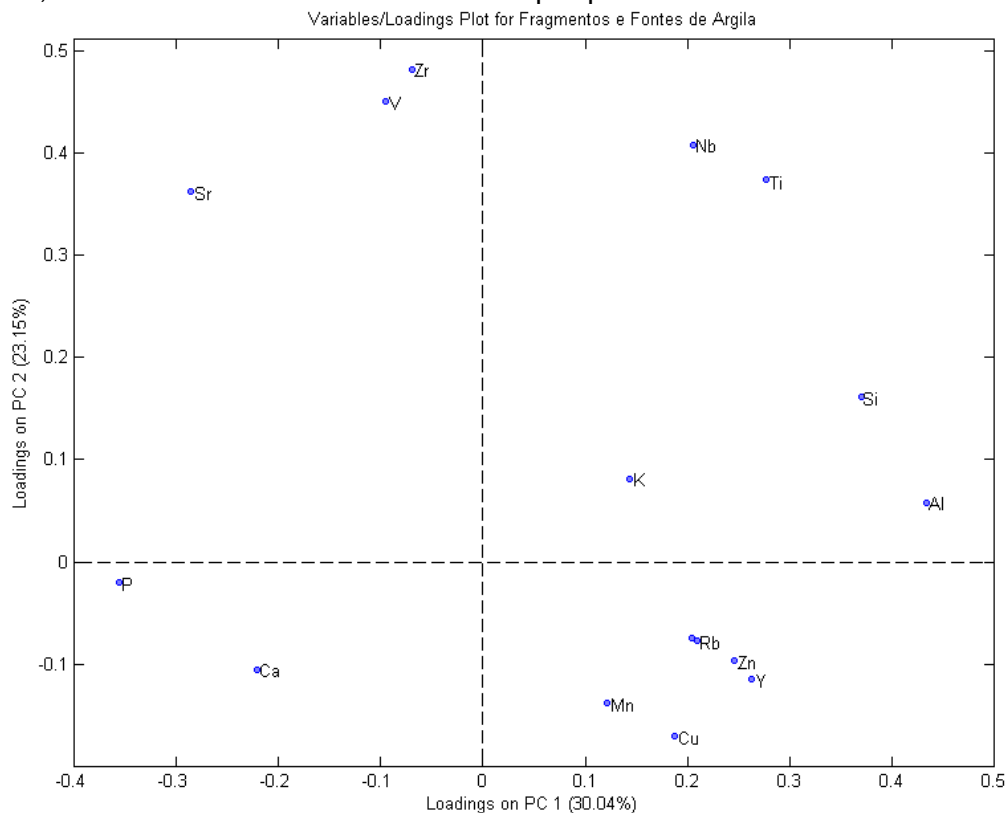
As Figuras 88 e 89 mostram os resultados da análise multivariada exploratória por PCA com as PC 1 e PC 2 dos fragmentos cerâmicos e das fontes de argila, na análise sem os dados de Fe, onde as duas componentes principais explicam 53,19% da variância.

Figura 88 – Scores com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

Figura 89 – Loadings com as fontes de argila e fragmentos cerâmicos encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.



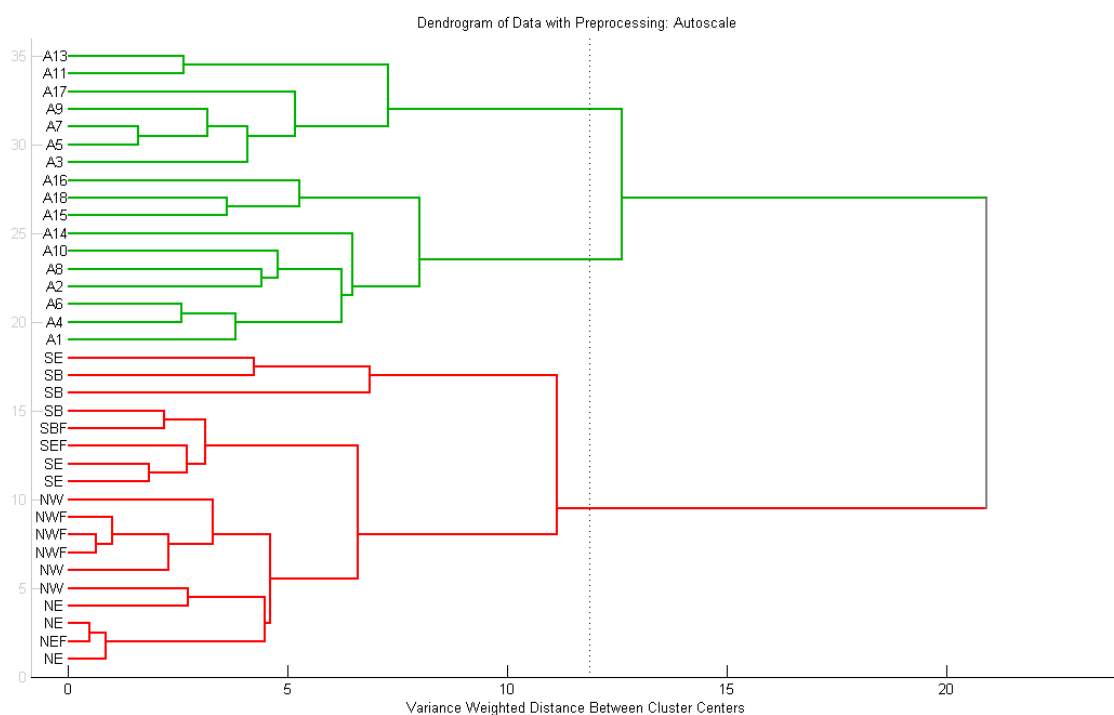
Fonte: do autor.

Obteve-se uma separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila ligeiramente inferior do que aquela da análise com o Fe, resultando que intensidade do Fe tem relativamente pouca influência na separação das amostras.

Todos os resultados das análises exploratórias multivariadas ficaram um pouco melhores quando a intensidade do Fe é levada em conta, ao contrário de trabalhos com cerâmicas arqueológicas (IKEOKA, 2009), onde a retirada do elemento Fe na análise multivariada mostrou melhor a influência dos outros elementos nas matrizes cerâmicas e resultou em melhores separações dos agrupamentos.

A Figura 90 mostra o dendrograma resultante da análise exploratória por HCA das fontes de argila e fragmentos cerâmicos.

Figura 90 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise com pré-processamento auto escalamento.



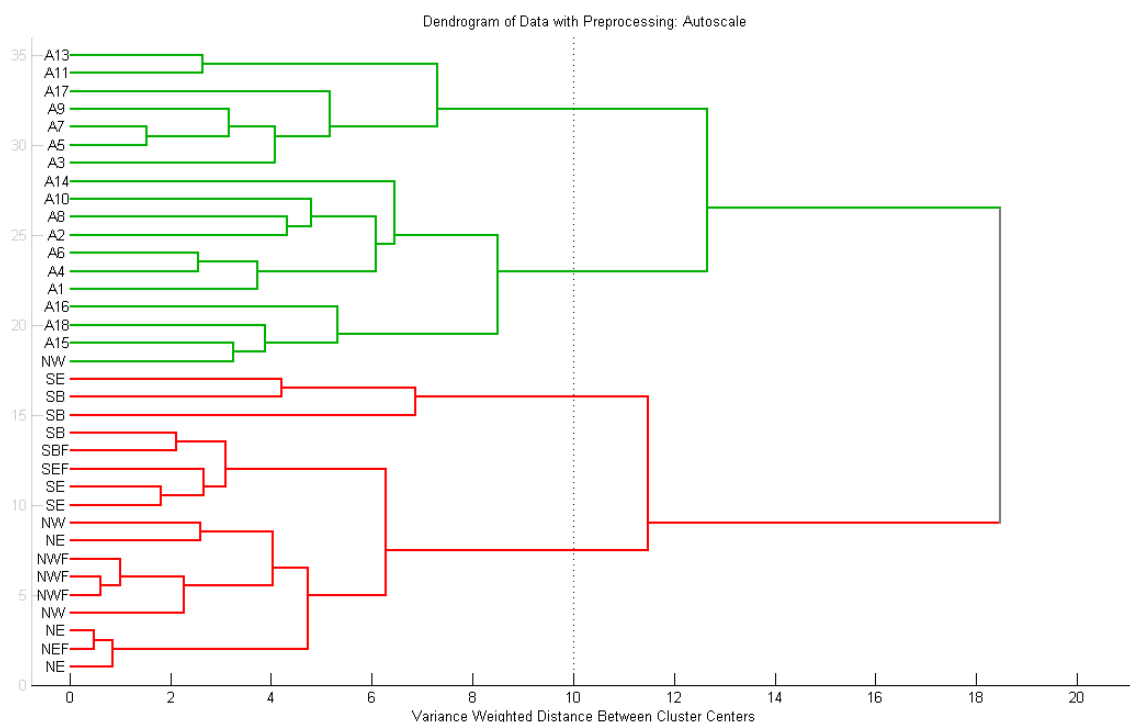
Fonte: do autor.

Verifica-se a clara separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, o que corrobora os resultados encontrados com o espectro inteiro como mostra a Figura 53. Comparando os resultados obtidos com HCA na Figura 53 com os resultados obtidos pelo PCA na Figura 84 é possível observar uma similaridade entre os resultados. Os fragmentos cerâmicos de uma mesma região ficaram divididos entre os dois maiores grupos destacados em cor verde, como mostra

a Figura 84 o espalhamento dos fragmentos cerâmicos entre os dois quadrantes do lado esquerdo. Já as fontes de argila, pelo HCA como mostra a figura acima, as amostras de fontes de argila se separam em dois grupos maiores, um deles contendo apenas duas amostras da área SB e uma da área SE, enquanto que o outro grupo contém a maior parte das amostras de fontes de argila, o que não coincide com o resultado do PCA da Figura 84, pois há uma clara separação entre as fontes de argila da área SB e SE com as fontes das áreas NW e NE.

A Figura 91 mostra o dendrograma resultante da análise exploratória por HCA para os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.

Figura 91 – Dendrograma com os fragmentos cerâmicos encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise sem os dados de Fe com pré-processamento auto escalamento.



Fonte: do autor.

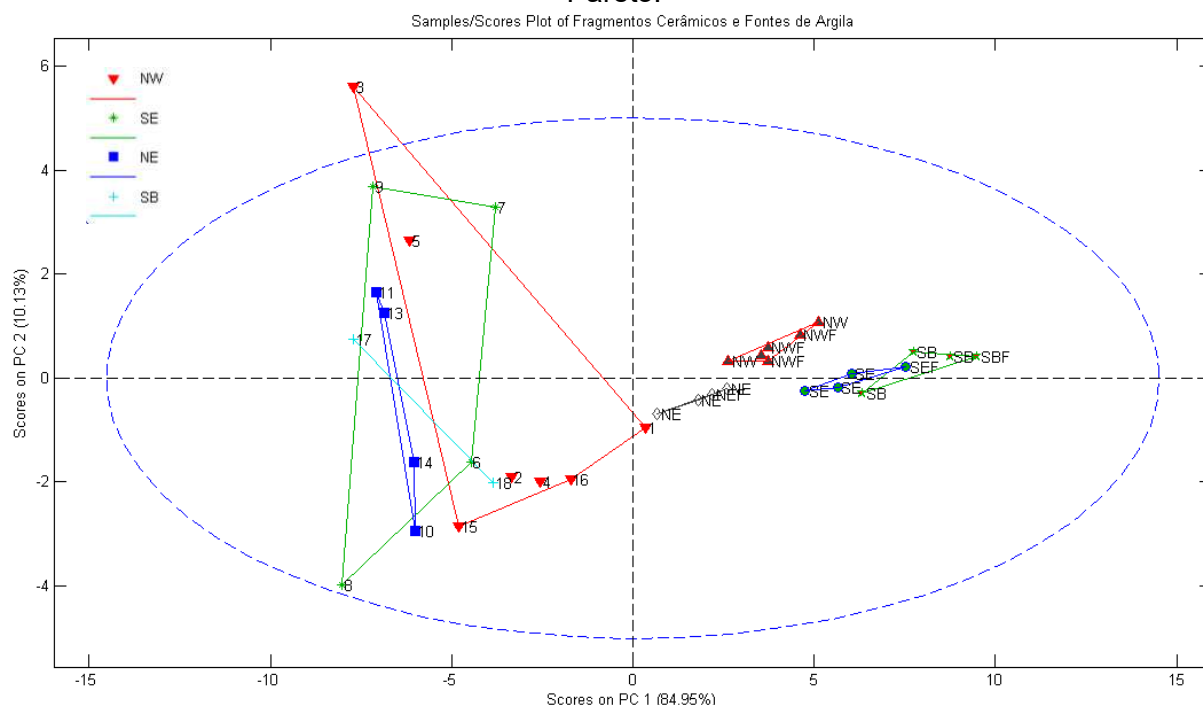
Observa-se uma separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, com exceção de uma amostra da fonte de argila da área NW que ficou no grupo dos fragmentos cerâmicos. Esse resultado não é similar ao resultado encontrado com o espectro inteiro mostrado na Figura 54, pois na figura acima há uma clara separação entre fragmentos cerâmicos e fontes de argila, mas na Figura 54 o HCA mostra uma separação em dois grupos maiores, um somente com

fragmentos cerâmicos, e o outro grupo se divide em dois sub grupos com as fontes de argila e alguns fragmentos cerâmicos. Essa diferença se dá pela eliminação dos dados de Fe nas análises, dando enfoque para os elementos com intensidade menores que ficam escondidos sob a alta intensidade do Fe.

A separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila na análise feita com a área dos elementos, mostra correspondência com o resultado final obtido com a análise do espectro inteiro. Essa separação evidente mostra que a matéria prima dos fragmentos cerâmicos não é proveniente das fontes de argilas estudadas, indicando que as cerâmicas não foram confeccionadas nas senzalas.

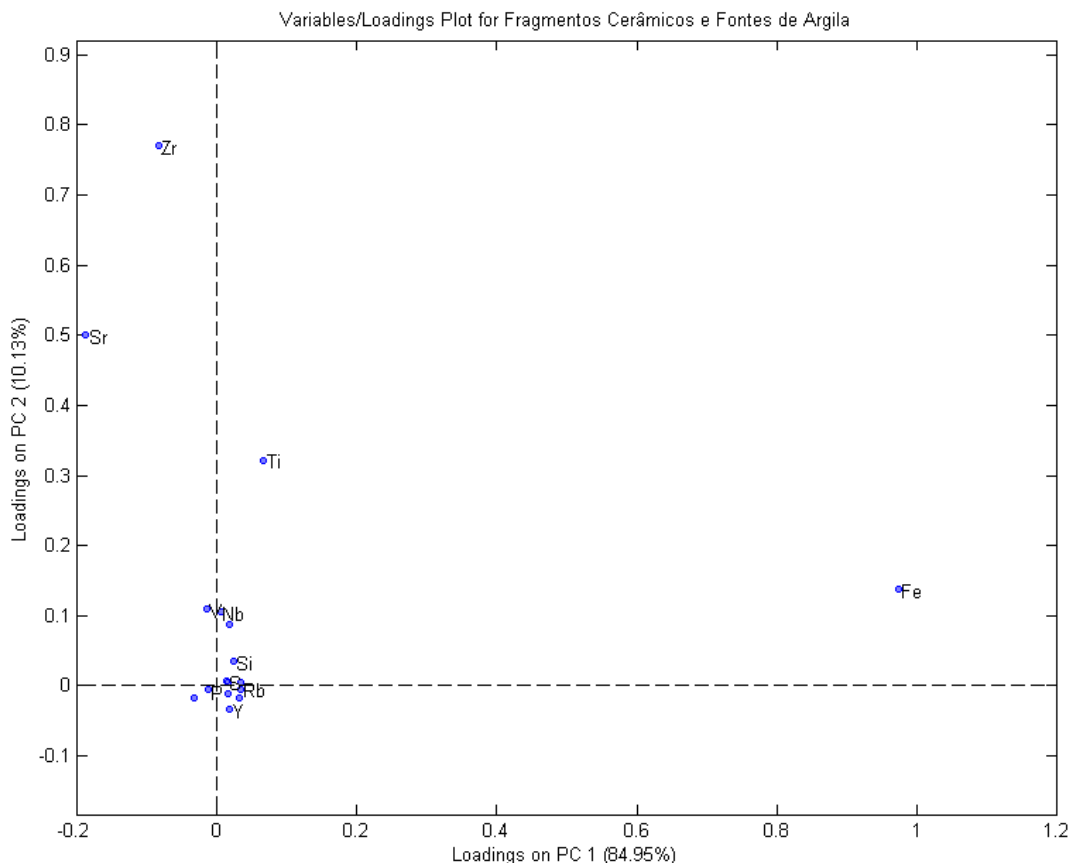
As Figuras 92 e 93 mostram o resultado da análise exploratória por PCA das fontes de argilas da fazenda de São Bento e da fazenda do Colégio dos Jesuítas utilizando os dados de área líquida e pré-processamento escalamento de Pareto. As duas componentes principais explicam 95,08% da variância.

Figura 92 – Scores com fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila, encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.



Fonte: do autor.

Figura 93 – Loadings com fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila, encontrados nas senzalas NW, NE, e SE na fazenda do Colégio dos Jesuítas e as SB da fazenda de São Bento, na análise de área líquida com pré-processamento escalamento de Pareto.

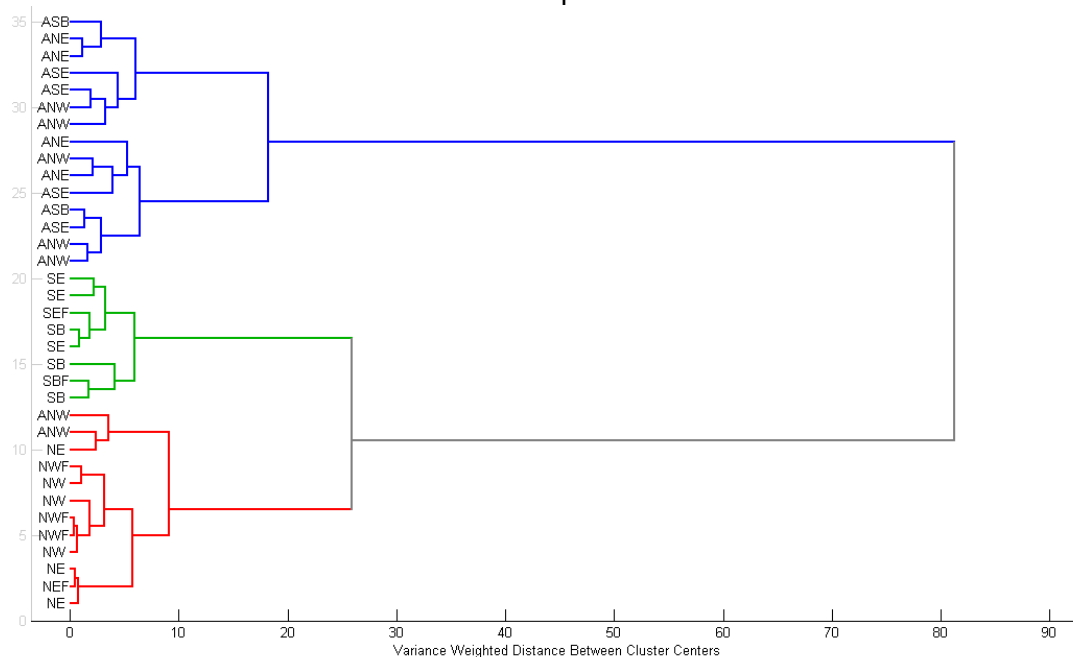


Fonte: do autor.

Nota-se uma clara separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, assim como ocorreu nas análises com o espectro inteiro e com os outros pré-processamento. Essa separação mostra, ao comparar com a Figura 93, que as fontes de argila das áreas possuem maior intensidade de Fe. Os elementos Ti, Sr, Zr também tiveram grande peso nesse resultado.

A Figura 94 mostra o dendograma resultante da análise exploratória por HCA das amostras de fontes de argila para a análise com área líquida e pré-processamento escalamento de Pareto.

Figura 94 – Dendograma com os fragmentos cerâmicos e nas amostras de fontes de argila, encontrados na fazenda do Colégio dos Jesuítas e da fazenda de São Bento, na análise de área líquida.



Fonte: do autor.

Verifica-se a clara separação entre os fragmentos cerâmicos e as fontes de argila, o que corrobora os resultados encontrados com o PCA, como mostra a Figura 92. Os fragmentos cerâmicos de uma mesma região ficaram divididos entre os dois maiores grupos destacados em cor azul. As fontes de argila se separam em dois grupos maiores, um deles contendo as amostras da área SB e SE, enquanto que o outro grupo contém as amostras NE e NW.

8. CONCLUSÕES

Esse trabalho foi feito com o intuito de contribuir para questões abertas sobre a procedência das cerâmicas arqueológicas. Através da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia e a análise multivariada exploratória foi possível obter relevantes informações sobre os fragmentos cerâmicos arqueológicos e as amostras de fontes de argila.

Na análise de espectro inteiro, com o pré-processamento escalamento de Pareto a variância é explicada entre 70% e 80% utilizando as duas componentes principais. Já para o pré-processamento de dados centrados na média mais de 90% da variância era explicada com as duas primeiras componentes principais. Ao contrário da análise de área líquida, com intensidade dos elementos e pré-processamento de auto escalamento, cuja porcentagem ficou em torno de 50% utilizando as duas primeiras componentes principais, neste caso foi necessário o uso de mais componentes. Já para o pré-processamento de escalamento de Pareto, em média 95% da variância era explicada com as duas primeiras componentes principais.

Dentro dessas análises, observou-se melhores respostas nas análises de espectro inteiro com o pré-processamento escalamento de Pareto. O escalamento de Pareto mostrou que além do Fe, como mostrado nos dados com pré-processamento de dados centrados na média, outros elementos tiveram influência no resultado final. Esses elementos são os mesmos elementos responsáveis pelos resultados nas análises quando é retirado os picos de Fe da análise com pré-processamento de dados centrados na média. Isso mostra que o escalamento de Pareto favorece os picos de menor intensidade de forma mais eficiente que o pré-processamento de dados centrados na média.

Os fragmentos cerâmicos arqueológicos, mesmo que encontrados em regiões diferentes e até mesmo fazendas diferentes, não diferenciam entre si.

Já para as amostras de fontes de argila, os grupos se mantêm distantes, havendo uma clara diferença entre as fontes, dadas principalmente pela intensidade de Fe, mostrando que o Fe é um elemento importante para a separação dessas amostras. As amostras das fontes de argila da área SE e SB têm, em média, 12,0 cps/uA de intensidade para o elemento Fe, já as amostras das áreas NE e NW, têm 9,6 cps/uA em média.

As amostras de fontes de argila queimadas em forno elétrico e em fogueira não apresentaram diferenças significativas quanto ao estudo de proveniência. Nas análises com PCA e HCA essas amostras ficaram próximas, mostrando uma similaridade química e indicando que o método de manufatura não tem grande influência no resultado final. Assim, não houve diferença na composição química entre as amostras feitas em queima oxidante no forno elétrico daquelas feitas queima artesanal.

Na análise em conjunto, fragmento cerâmicos e amostras de fontes de argilas, ficou clara a separação entre os fragmentos cerâmicos arqueológicos e as fontes de argila, essa separação evidente indica que a matéria prima dos fragmentos cerâmicos arqueológicos não é proveniente das fontes de argilas estudadas, mostrando que as cerâmicas não foram confeccionadas nas senzalas. A separação dos fragmentos cerâmicos e das amostras de fonte de argila se deu principalmente pelo Fe, tendo maiores valores de intensidade encontrados nas amostras de fontes de argila, sendo em média 10,7 cps/uA enquanto que para os fragmentos cerâmicos arqueológicos é em média 5,5 cps/uA.

Também se evidencia dois elementos com maior intensidade nos fragmentos cerâmicos em comparação com as fontes de argila, são eles os elementos Sr e Zr. As intensidades de Sr e Zr para os fragmentos cerâmicos são em média 4,4 cps/uA e 3,5 cps/uA enquanto que para as fontes de argila, os valores de intensidade são em média 3,6 cps/uA e 0,7 cps/uA, respectivamente.

A próxima etapa desse projeto será analisar as cerâmicas torneadas encontradas na casa grande para o estudo de proveniência e comparação com as cerâmicas encontradas nas senzalas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRUDA, Walter Oleschko. Wilhelm Conrad Röntgen: 100 years of x-rays discovery. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 525-531, set. 1996. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0004-282x1996000300027>.

APPOLONI, C. R., *et al.* Estudo de cerâmicas arqueológicas do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. **Rev. Do Museu de Arqueológica e Etnologia**, São Paulo, Suplemento 2; 135-149, 1997.

APPOLONI, C. R.; Espinoza Quiñones, F. R.; Araga, P. H. A.; Dos Santos, A. O.; da Silva, L. M.; Barbieri, P. F.; Do Nascimento Filho, V. F.; Coimbra, M. M. EDXRF Study of Tupi-Guarani. **Archaeological Ceramics. Radiat. Phys. Chem.** 2001, 61, 711–712. DOI: 10.1016/S0969-806X(01)00383-8.

AKYUZ, Sevim *et al.* Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 48, n. 2, p. 276-280, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.011>.

AZEVEDO, Paula de Aguiar Silva. **Do barro às panelas de cozer: variabilidade das cerâmicas artesanais na senzala da Fazenda do Colégio dos Jesuítas, Campos dos Goytacazes - RJ**. 2019. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Antropologia e Habilitação em Arqueologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

BONA, Irene Akemy Tomiyoshi *et al.* Análise arqueométrica de cerâmica Tupiguarani da região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 785-790, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000400006>.

CALPARSORO, E.; MAGUREGUI, Maite; MORILLAS, Hector; ARANA, Gorka; IÑÁÑEZ, J.G. Non-destructive screening methodology based on ED-XRF for the classification of medieval and post-medieval archaeological ceramics. **Ceramics**

International, [S.L.], v. 45, n. 8, p. 10672-10683, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.138>.

CALZA, Cristiane; GASPAR, Maria Dulce; DIAS, Danielle; COELHO, Filipe; FREITAS, Renato Pereira; LOPES, Ricardo Tadeu. Análise de peroleiras e cachimbos cerâmicos provenientes de escavações arqueológicas. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**. Ciências Humanas, v. 8, n. 3, p. 621-638, set.-dez. 2013.

COLIBRI INFO (Denée). **Diagnostic Habitat: Diagnostic des ondes électromagnétiques près d'angers, la solution pour se préserver contre la pollution**. Disponível em: <https://www.colibri-info.com/diagnostic-ondes-electromagnetiques-3.html>. Acesso em: 06 out. 2020.

DONAIS, Mary Kate; GEORGE, David B. **X-Ray Fluorescence Spectrometry and Its Applications to Archaeology: an illustrated guide**. New York: Momentum Press, Llc, 2018. 178 p.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 17^a ed. Rio de Janeiro, RJ, Campos LTDA, 1979.

ESLAMI, Moein; WICKE, Dirk; RAJABI, Nowrooz. Geochemical analyses result of prehistoric pottery from the site of Tol-e Kamin (Fars, Iran) by pXRF. Star: **Science & Technology of Archaeological Research**, [S.L.], p. 1-11, 13 maio 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/20548923.2020.1759912>.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas, Sp: Editora da Unicamp, 2015.

FREITAS, Renato P.; CALZA, Cristiane; LIMA, Tania A.; RABELLO, Angela; LOPES, Ricardo Tadeu. EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics. **X-Ray Spectrometry**, [S.L.], v. 39, n. 5, p. 307-310, 13 jul. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1200>.

FREITAS, Renato P.; COELHO, Filipe A.; FELIX, Valter S.; PEREIRA, Marcelo O.; SOUZA, Marcos André Torres de; ANJOS, Marcelino J.. Analysis of 19th century

ceramic fragments excavated from Pirenópolis (Goiás, Brazil) using FT-IR, Raman, XRF and SEM. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 193, p. 432-439, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.047>.

GAJIC-KVASCEV *et al.*: Non-destructive characterization and classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition. **Chemistry Central Journal** 2012 6:102.

GILAT, A. **MATLAB: An Introduction with Applications** (John Wiley & Sons), 4th ed, 2011.

HAIR, JOSEPH F.; TATHAM, RONALD L.; ANDERSON, ROLPH E.; BLACK, WILIAM *et al.* **Análise Multivariada de Dados**, pp. 25 – 33, 5ª ed. - Porto Alegre: Bookman, 2005.

HALIM, M. EI; DAOUDI, L.; FELS, A. EI Alaoui EI; REBBOUH, L.; OUAHABI, M. EI; FAGEL, N. Non-destructive portable X-ray Fluorescence (pXRF) method for the characterization of Islamic architectural ceramic: example of saadian tombs and el badi palace ceramics (marrakech, morocco). **Journal Of Archaeological Science: Reports**, [S.L.], v. 32, p. 102422-102429, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102422>.

IKEOKA, Renato A.; APPOLONI, Carlos R.; RIZZUTTO, Marcia A.; BANDEIRA, Arkley M. Computed Radiography, PIXE and XRF analysis of pre-colonial pottery from Maranhão, Brazil. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 138, p. 384-389, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.020>.

IKEOKA, Renato Akio. **Análise de cerâmicas arqueológicas do Sambaqui do Bacanga (São Luís, MA) por EDXRF portátil**. 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

IKEOKA, Renato Akio, *et al.* Preliminary analysis of Brazilian archaeological ceramics by non-destructive analytical technique. In: XXXIII BRAZILIAN WORKSHOP ON

NUCLEAR PHYSICS, 33., 2011, Campos do Jordão, Sp. **Conference Proceedings**. Campos do Jordão, Sp: Aip, 2011. v. 1351, p. 326-331.

JENKINS, Ron; GOULD, Robert William; GEDCKE, Dale. **Quantitative X-ray spectrometry**: practical spectroscopy. 2. ed. New York: Crc Press, 1995. 504 p.

KAPLAN, Irving. **Física Nuclear**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 3 ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC. 2000.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. Ed. Second Revised, 1994.

LIMA, Rodrigo da Silva; AFONSO, Júlio Carlos; PIMENTEL, Luiz Cláudio Ferreira. Raios-x: fascinação, medo e ciência. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100044>.

LIRITZIS, I., LASKARIS, N., VAFIADOU, A., KARAPANAGIOTIS, I., VOLONAKIS, P., PAPAGEOGOPOULOU, C., & BRATITSI, M. (2020). **ARCHAEOMETRY: AN OVERVIEW**. <http://doi.org/10.5281/zenodo.3625220>.

LOPONTE, D.; MORALES, J.; GOGICHAISHVILI, A.; ACOSTA, A.. Chemical characterization of archaeological pottery of the Lower Paraná River. **Cerâmica**, [S.L.], v. 65, n. 374, p. 319-326, jun. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653742612>.

LYRA, Wellington da Silva; SILVA, Edvan Cirino da; ARAÚJO, Mario Cesar Ugulino de; FRAGOSO, Wallace Duarte; VERAS, Germano. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000700030>.

SYMANSKI, Luís Cláudio; GOMES, Flávio. Arqueologia da escravidão em fazendas jesuíticas: primeiras notícias da pesquisa. **História, Ciências Saúde – Manguinhos**, Rio de Janeiro, v.19, supl., dez. 2012, p.309-317.

SYMANSKI, Luís Cláudio; GOMES, Flávio. Da cultura material da escravidão e do pós-emancipação: perspectivas comparadas em arqueologia e história. **Revista de história comparada**, Rio de Janeiro, 7, 1: 293-338, 2013.

SYMANSKI, L. C., GOMES, F. S., SUGUIMATSU, I. C. Práticas de descarte de refugio em uma plantation escravista: O caso da fazenda do colégio dos Jesuítas de Campos dos Goytacazes. **Revista de Arqueologia**. v. 28. no. 1. 2015. 93-122.

SUGUIMATSU, I. C., SYMANSKI, L. C. P. Atividades cotidianas, deposição de refugio e ação do arado: processos de formação do registro arqueológico no espaço de uma senzala de Campos dos Goytacazes (RJ). **Clio Arqueológica**, 2015, V30N1, pp. 38-76.

SEETHA, D.; VELRAJ, G. FT-IR, XRD, SEM-EDS, EDXRF and chemometric analyses of archaeological artifacts recently excavated from Chandravalli in Karnataka State, South India. **Radiation Physics And Chemistry**, [S.L.], v. 162, p. 114-120, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.03.017>

SILVA, Bricio & Pedroza, Elaine & Oliveira, Vicente. (2009). **Caracterização química do solo das cavas de argila no Baixo Paraíba visando a restauração das áreas de reserva legal**. 625-632. 10.4136/serhidro.81.

SILVA, Fabiola A. et al. A Arqueometria e a Análise de Artefatos Cerâmicos. **Revista de Arqueologia**, [S.I.], v. 17, n. 1, p. 41-61, dez. 2004. ISSN 1982-1999. Disponível em: <<https://revista.sabnet.com.br/revista/index.php/SAB/article/view/191>>. Acesso em: 08 ago. 2019. doi: <https://doi.org/10.24885/sab.v17i1.191>.

SYMANSKI, Luís Cláudio; GOMES, Flávio. Arqueologia da escravidão em fazendas jesuíticas: primeiras notícias da pesquisa. **História, Ciências Saúde – Manguinhos**, Rio de Janeiro, v.19, supl., dez. 2012, p.309-317.

SYMANSKI, Luís Cláudio; GOMES, Flávio. Da cultura material da escravidão e do pós-emancipação: perspectivas comparadas em arqueologia e história. **Revista de história comparada**, Rio de Janeiro, 7, 1: 293-338, 2013.

SHIMADZU. **Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer** – EDX-720/800HS. Disponível em <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/XRAY/C142-E030E.pdf>>. Acesso em: 09 de ago. de 2020.

MATLAB, 2009. versão 7.8.0.347 (R2009a), Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.

NUSSENZVEIGH, Hersh M. **Curso de Física Básica 4: ótica, relatividade e física quântica**. 1ª ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1998.

OLIVEIRA, L.s.s.; ABREU, C.M.; FERREIRA, F.C.L.; LOPES, R.C.A.; ALMEIDA, F.O.; TAMANAHA, E.K.; BELLETTI, J.s.; MACHADO, R.; RIZZUTTO, M.A.; SOUZA, D.N. Archeometric study of pottery shards from Conjunto Vilas and São João, Amazon. **Radiation Physics And Chemistry**, [S.L.], v. 167, p. 108303-108313, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.053>.

ROSADO, Lúcia; VAN PEVENAGE, Jolien; VANDENABEELE, Peter; CANDEIAS, António; LOPES, Maria da Conceição; TAVARES, Deolinda; ALFENIM, Rafael; SCHIAVON, Nick; MIRÃO, José. Multi-analytical study of ceramic pigments application in the study of Iron Age decorated pottery from SW Iberia. **Measurement**, [S.L.], v. 118, p. 262-274, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2017.05.016>.

ROSINA, Pierluigi *et al.* Archeometric studies in pre-colonial guarani ceramic production (Taquari, Brazil). **Materials And Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 35, n. 13, p. 1461-1467, 10 set. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2020.1729988>.

TAUHATA, L., **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**, 3^ov., Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 2001.

TAUHATA, L. *et al*, **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, CNEN, Rio de Janeiro, 2013.

VAN GRIEKEN, R. E. MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry** Second Edition Revised and Expanded. Nova York-Basel: Marcel Dekker Inc., 2002.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 3, n. 1, p. 57-67, 2009.

APÊNDICE A - INTENSIDADES DOS ELEMENTOS EM CADA AMOSTRA, AGRUPADAS PELAS ÁREAS DE ESCAVAÇÃO

Gráficos das intensidades dos elementos em cada amostra, agrupadas pelas áreas de escavação. Os gráficos são dos seguintes elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr e Nb. A barra de erro é referente a um desvio padrão da média.

Figura 95 – Gráfico da intensidade do elemento Al nas amostras de fragmentos cerâmicos.

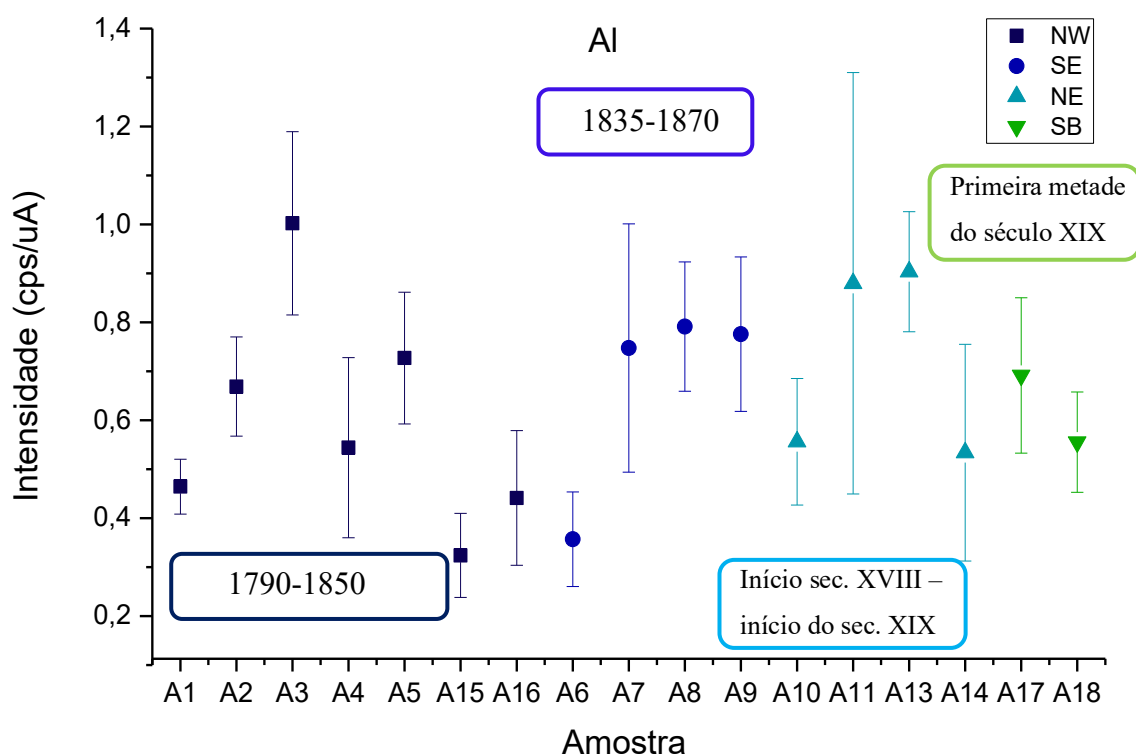


Figura 96 – Gráfico da intensidade do elemento Si nas amostras de fragmentos cerâmicos.

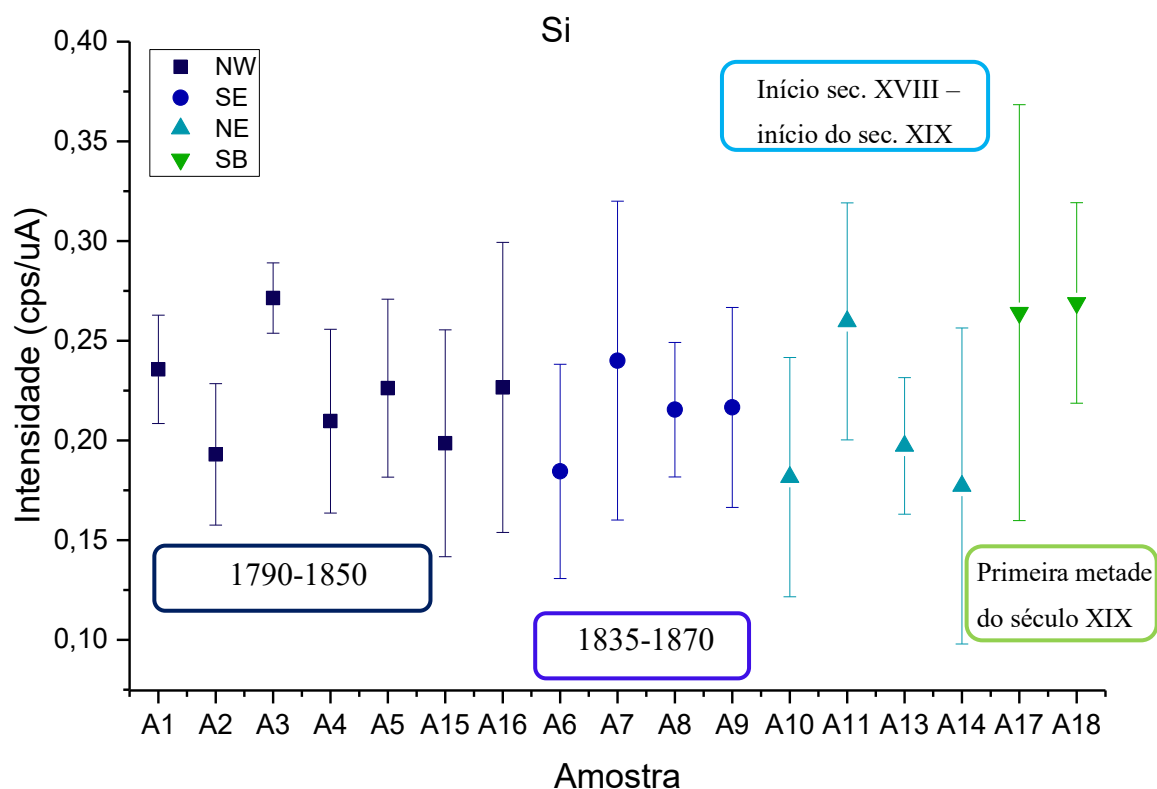


Figura 97 – Gráfico da intensidade do elemento P nas amostras de fragmentos cerâmicos.

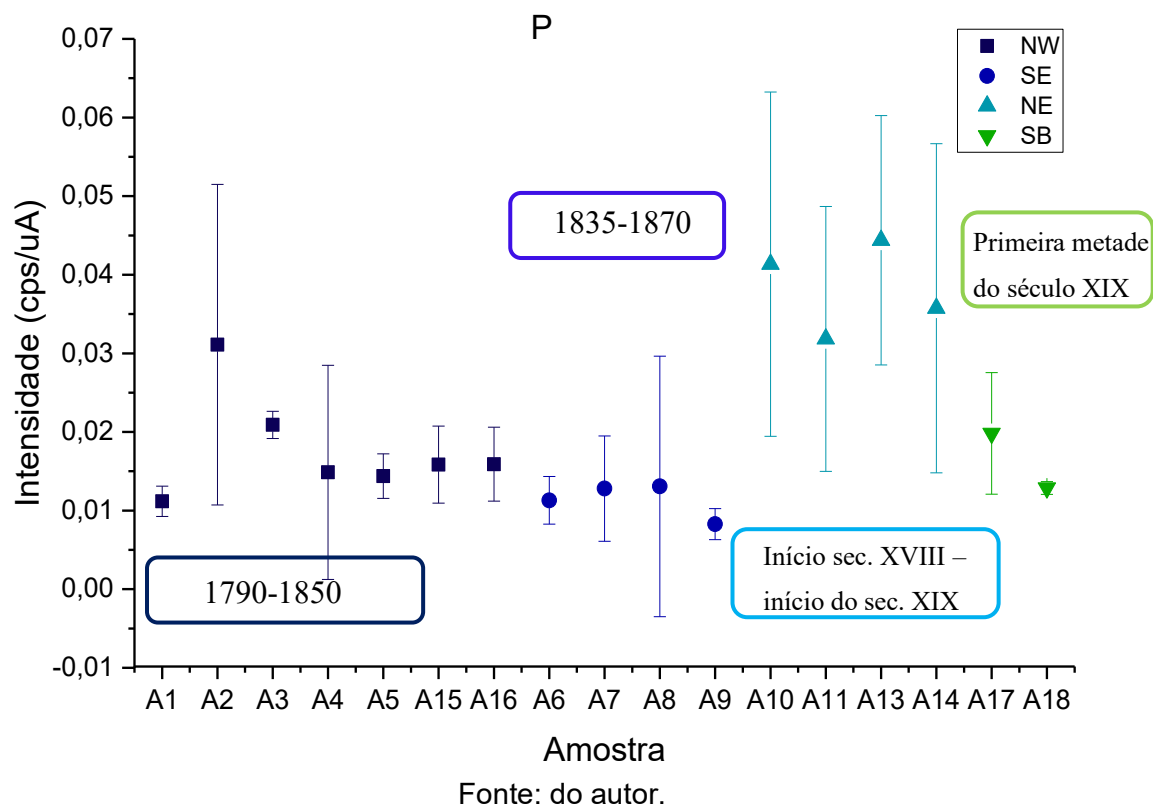
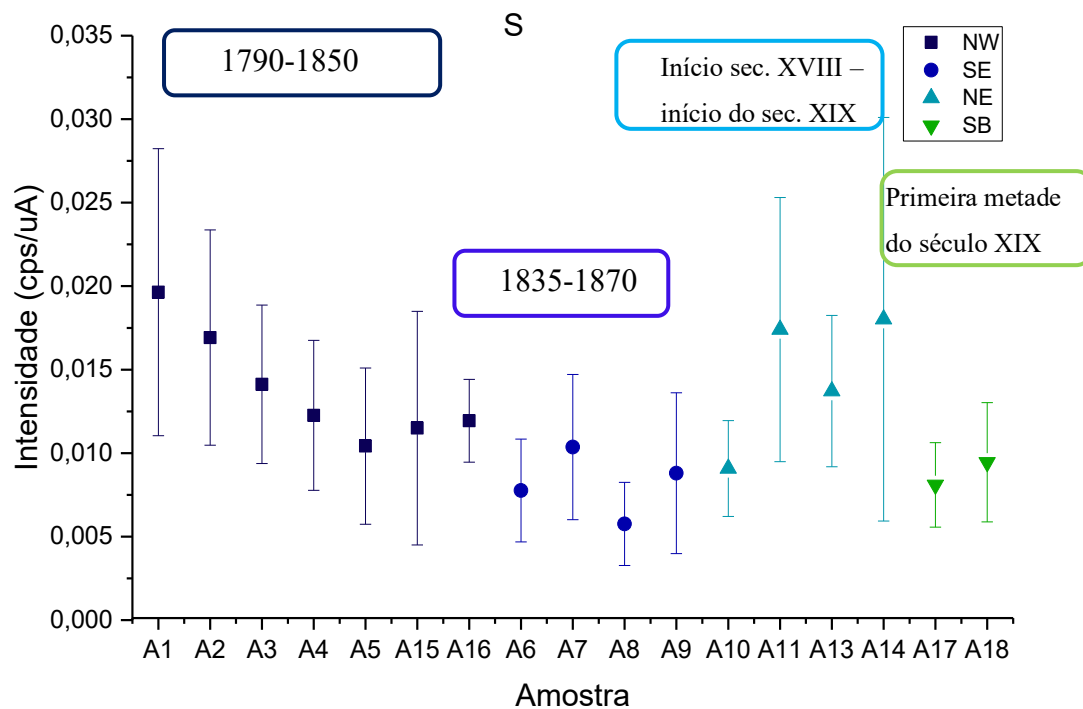


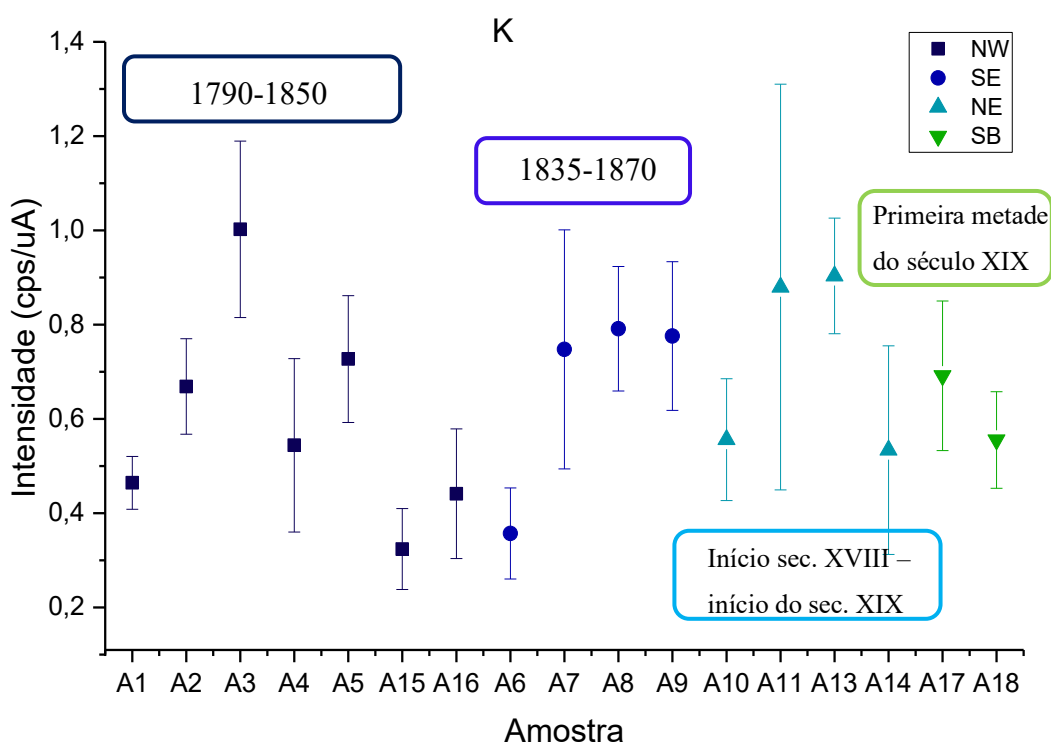
Figura 98 – Gráfico da intensidade do elemento S nas amostras de fragmentos cerâmicos.



Fonte: do autor.

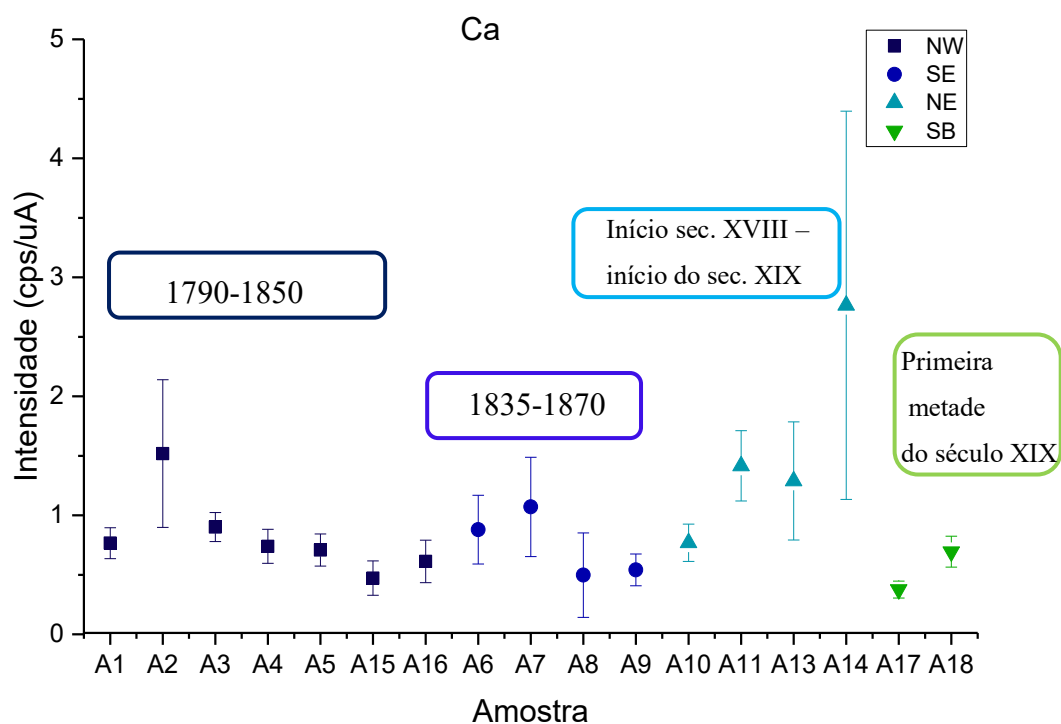
Figura 99 – Gráfico da intensidade do elemento K nas amostras de fragmentos cerâmicos.

Fonte: do autor.



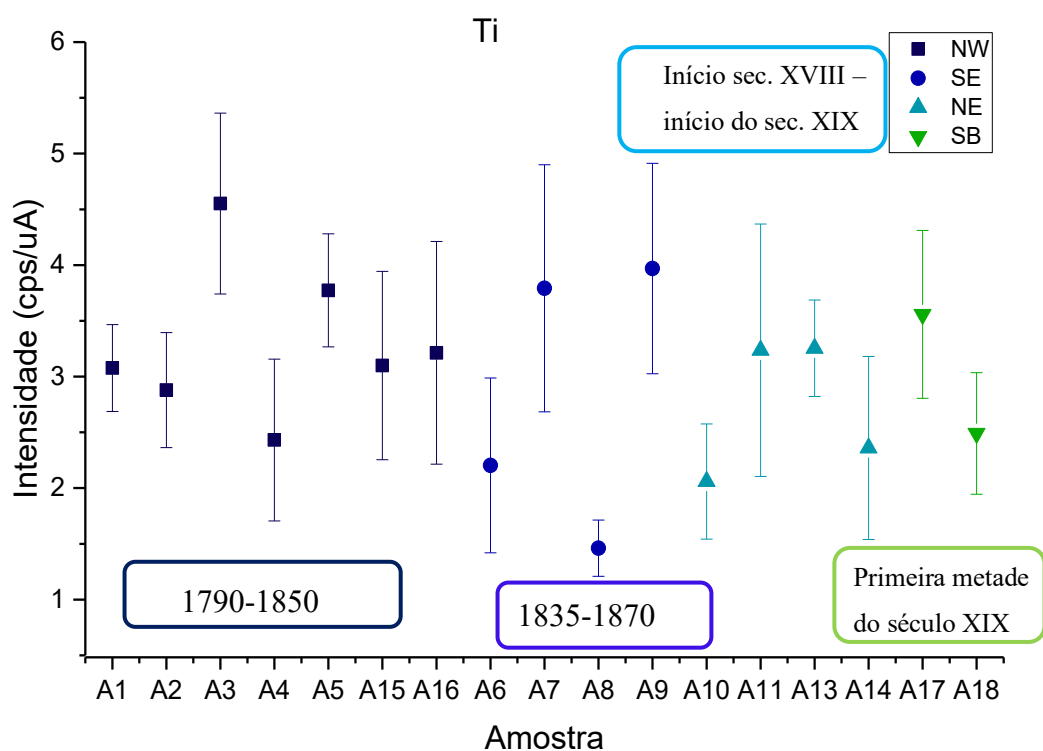
Fonte: do autor.

Figura 100 – Gráfico da intensidade do elemento Ca nas amostras de fragmentos cerâmicos.



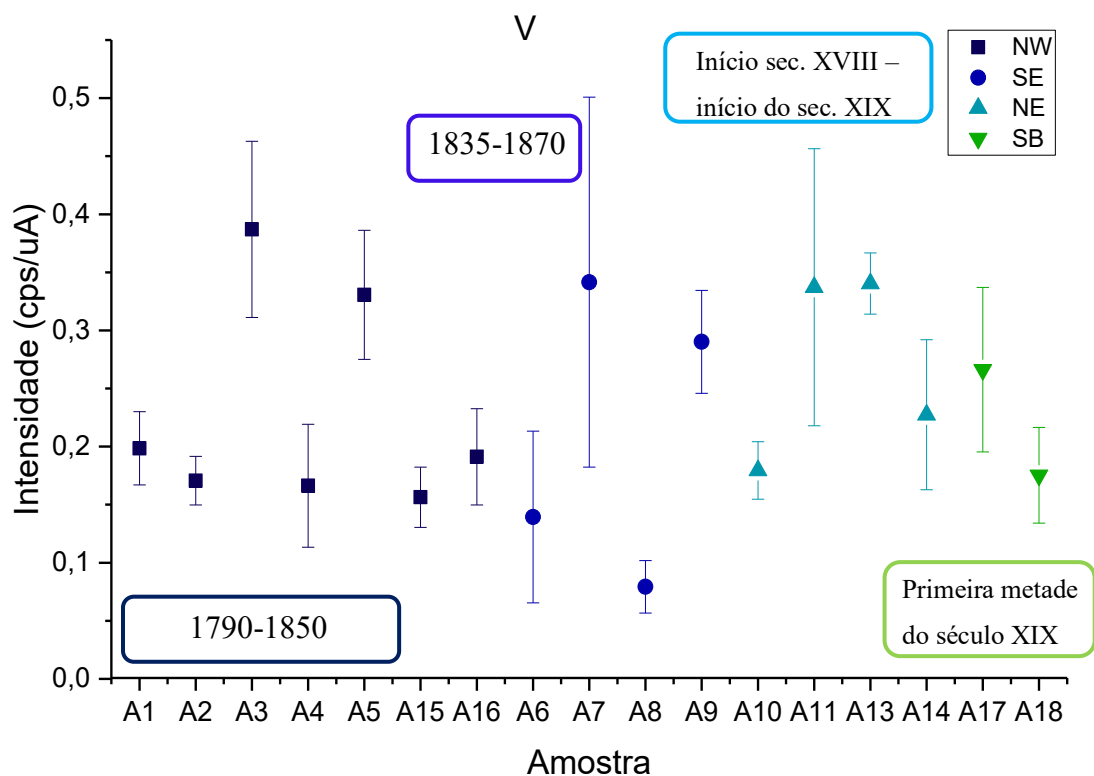
Fonte: do autor.

Figura 101 – Gráfico da intensidade do elemento Ti nas amostras de fragmentos cerâmicos.



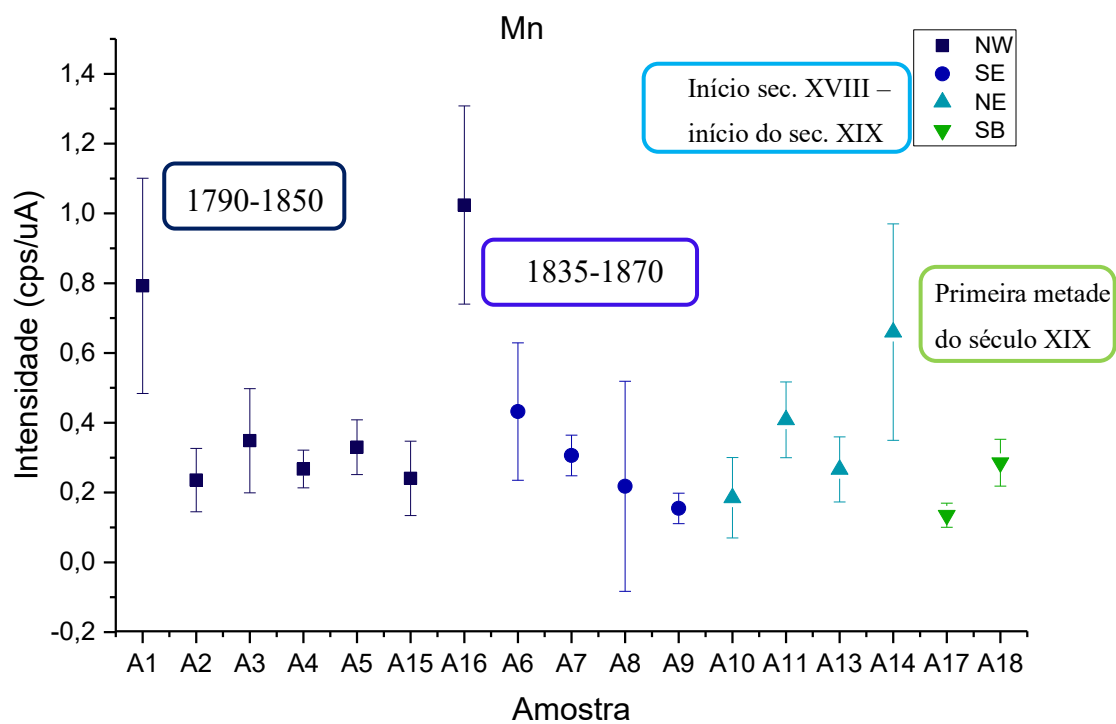
Fonte: do autor.

Figura 102 – Gráfico da intensidade do elemento V nas amostras de fragmentos cerâmicos.



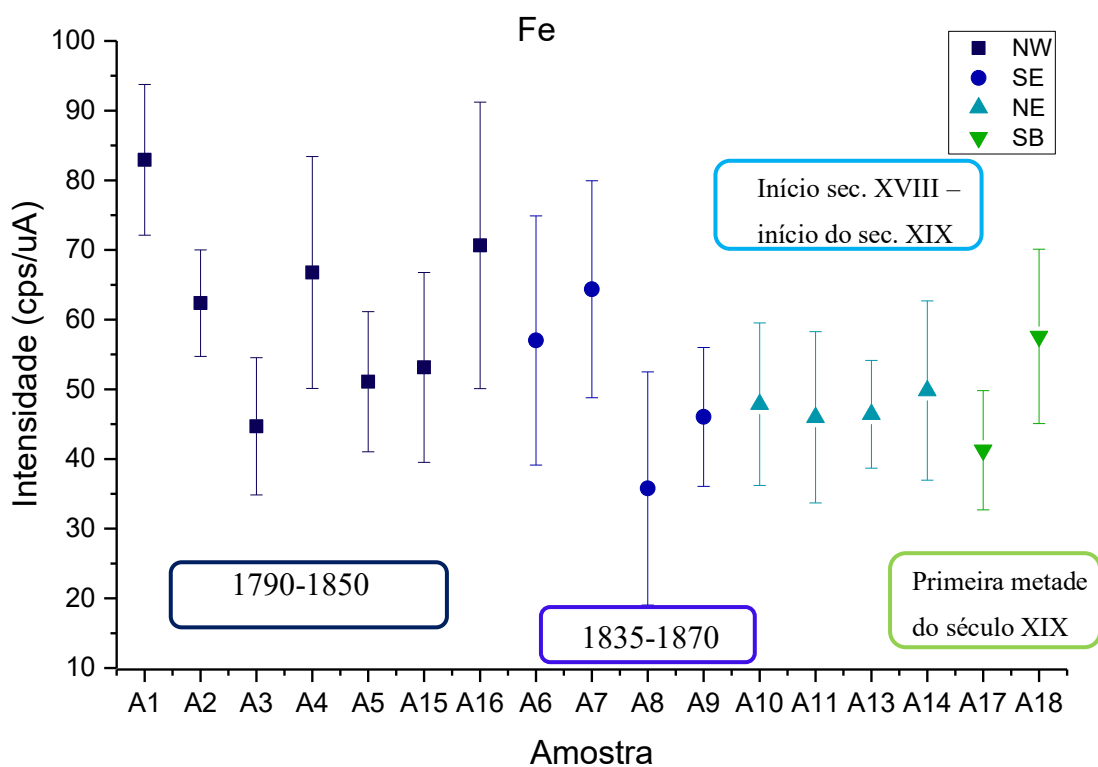
Fonte: do autor.

Figura 103 – Gráfico da intensidade do elemento Mn nas amostras de fragmentos cerâmicos.



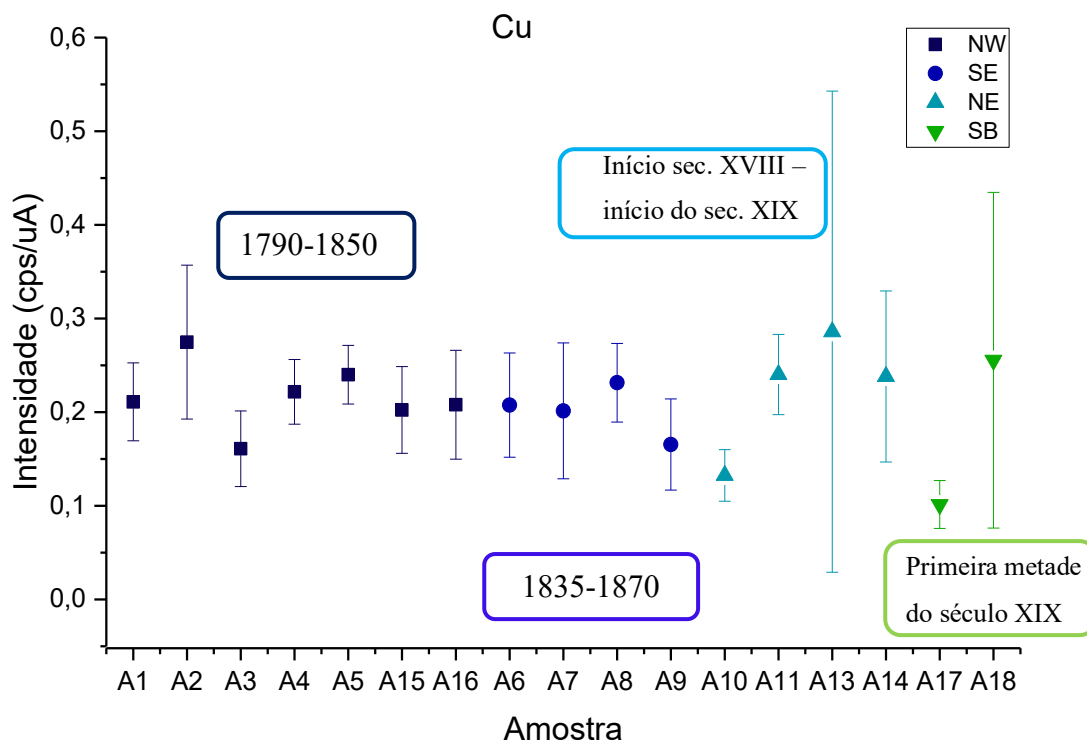
Fonte: do autor.

Figura 104 – Gráfico da intensidade do elemento Fe nas amostras de fragmentos cerâmicos.



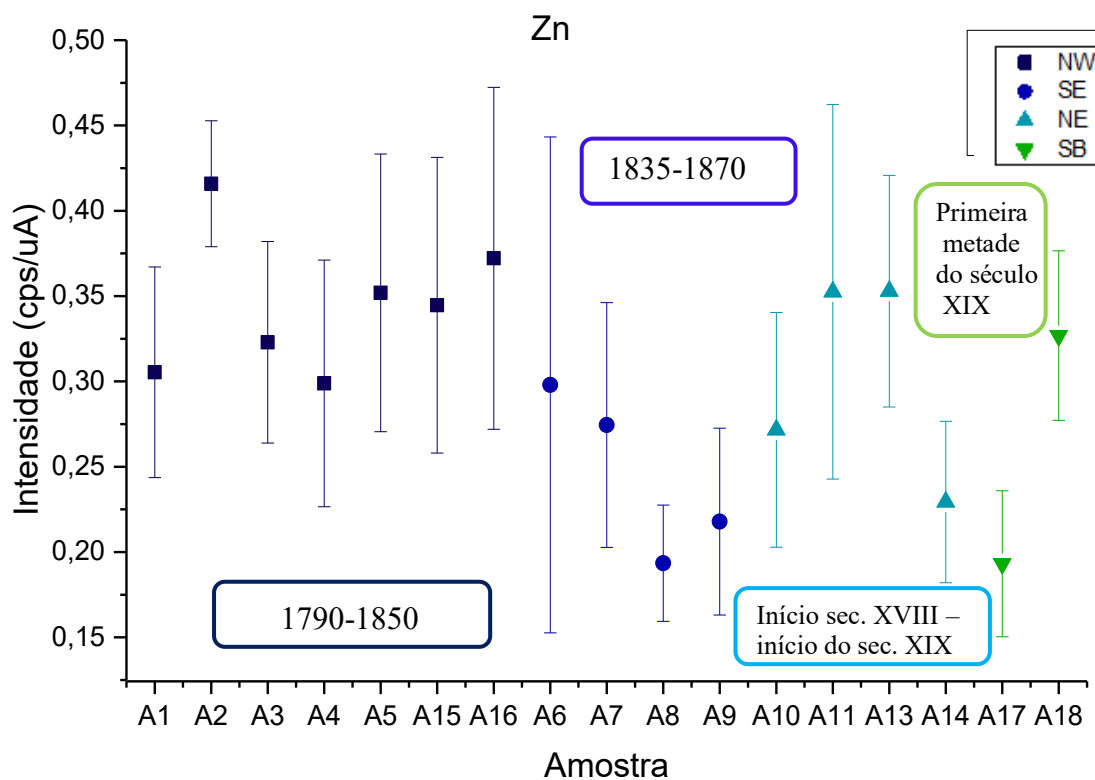
Fonte: do autor.

Figura 105 – Gráfico da intensidade do elemento Cu nas amostras de fragmentos cerâmicos.



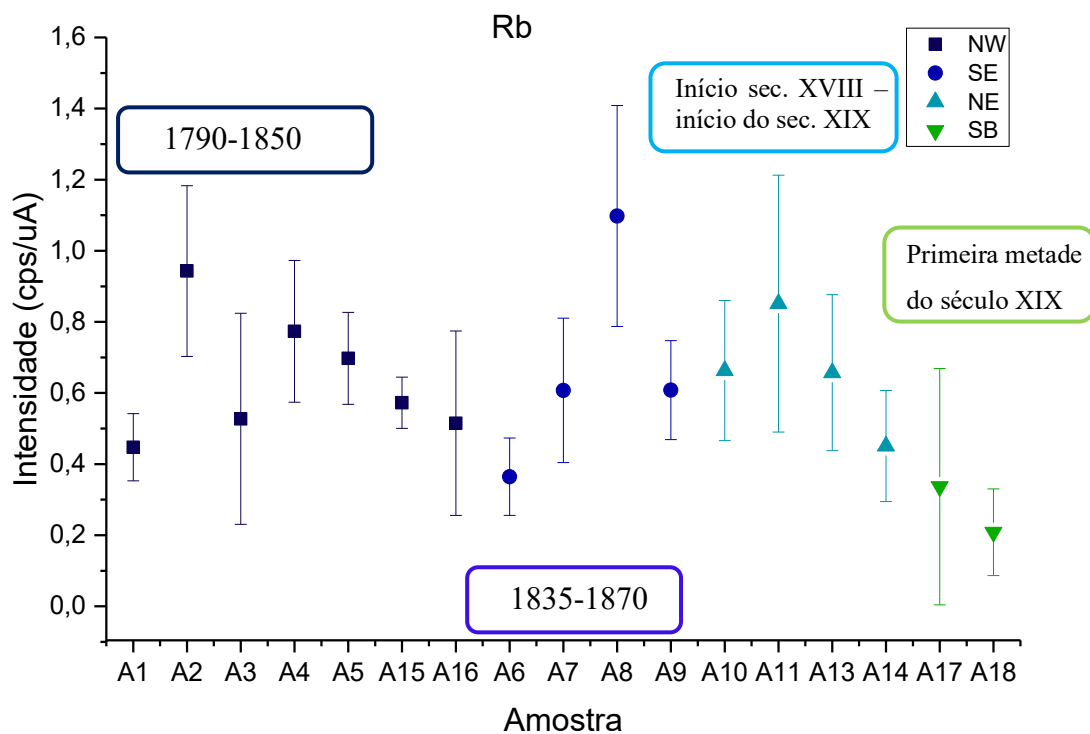
Fonte: do autor.

Figura 106 – Gráfico da intensidade do elemento Zn nas amostras de fragmentos cerâmicos.



Fonte: do autor.

Figura 107 – Gráfico da intensidade do elemento Rb nas amostras de fragmentos cerâmicos.



Fonte: do autor.

Figura 108 – Gráfico da intensidade do elemento Sr nas amostras de fragmentos cerâmicos.

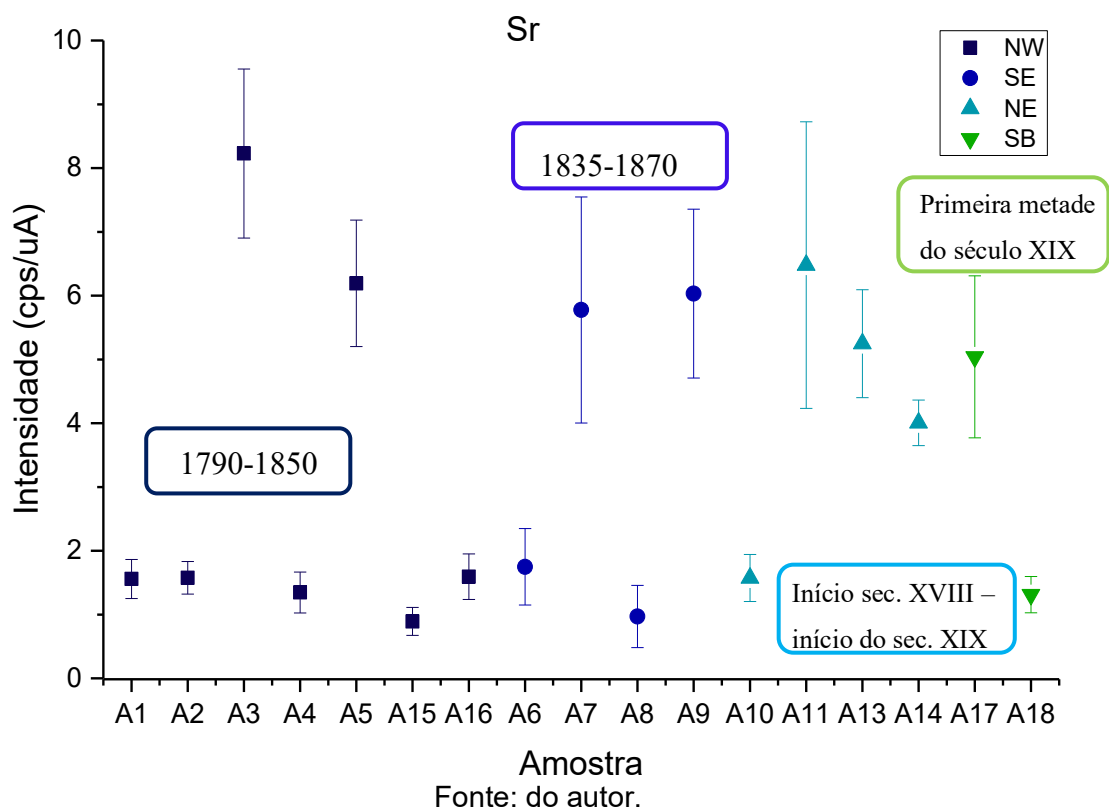


Figura 109 – Gráfico da intensidade do elemento Y nas amostras de fragmentos cerâmicos.

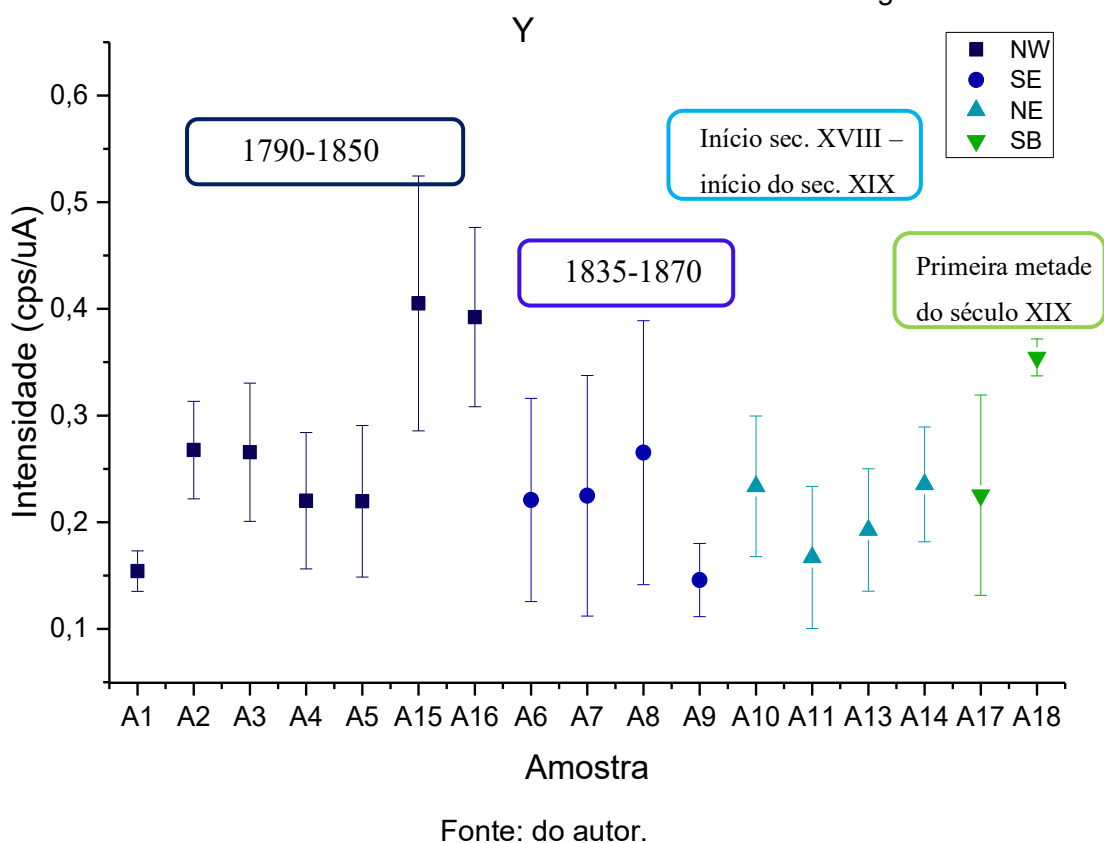
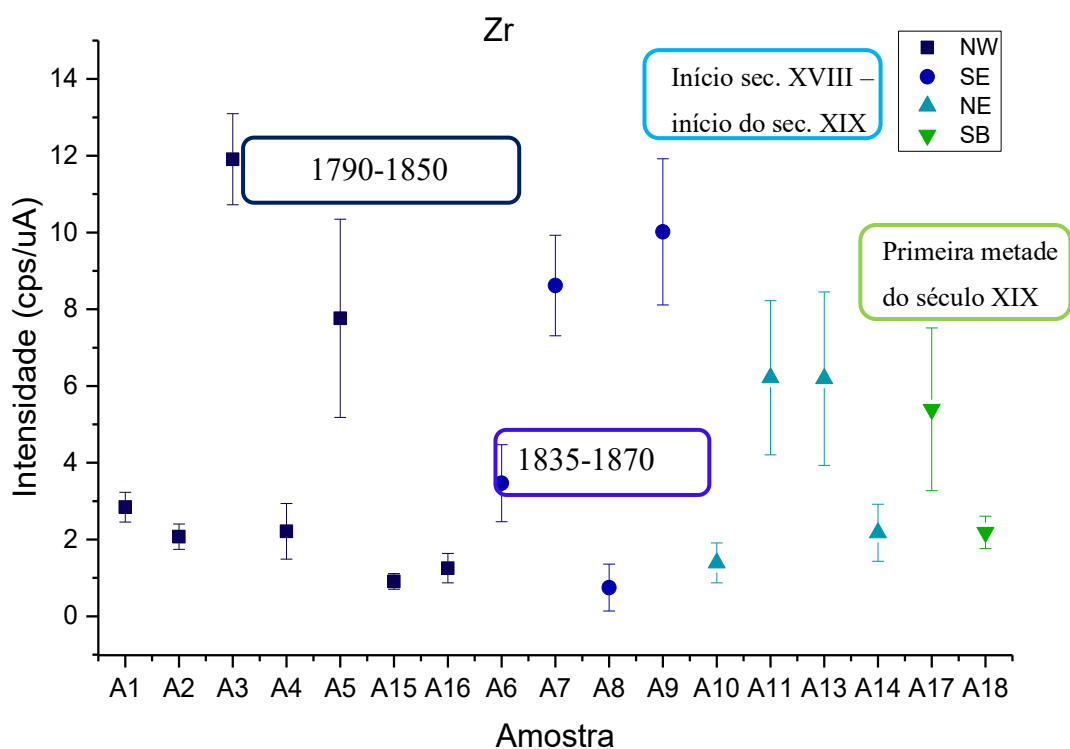
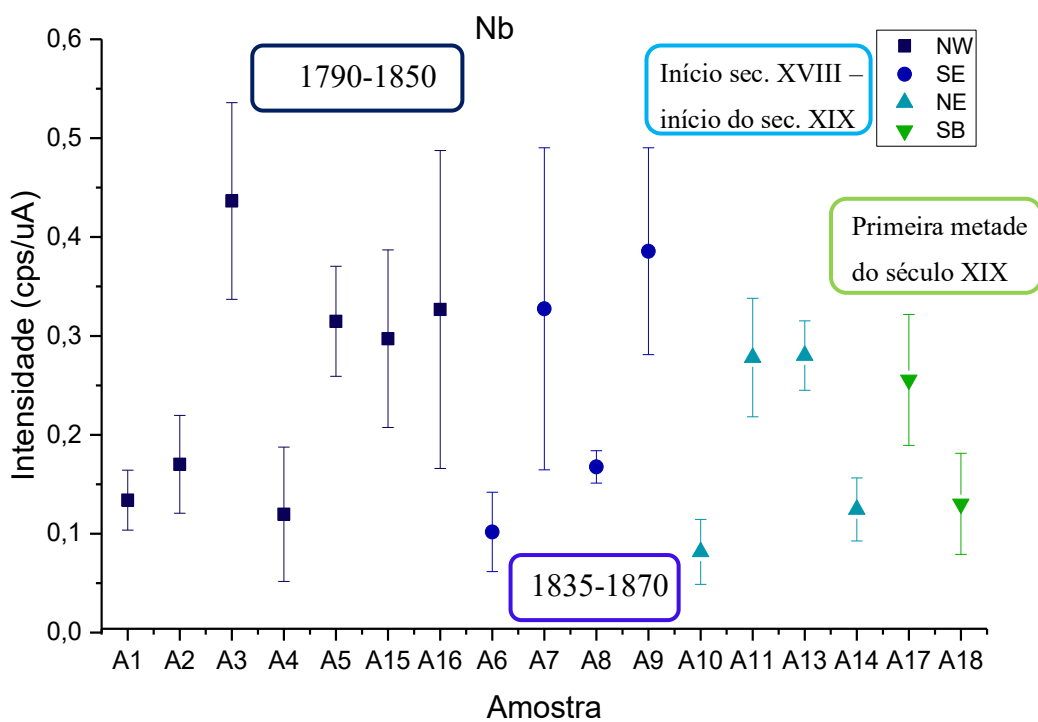


Figura 110 – Gráfico da intensidade do elemento Zr nas amostras de fragmentos cerâmicos.



Fonte: do autor.

Figura 111 – Gráfico da intensidade do elemento Nb nas amostras de fragmentos cerâmicos.

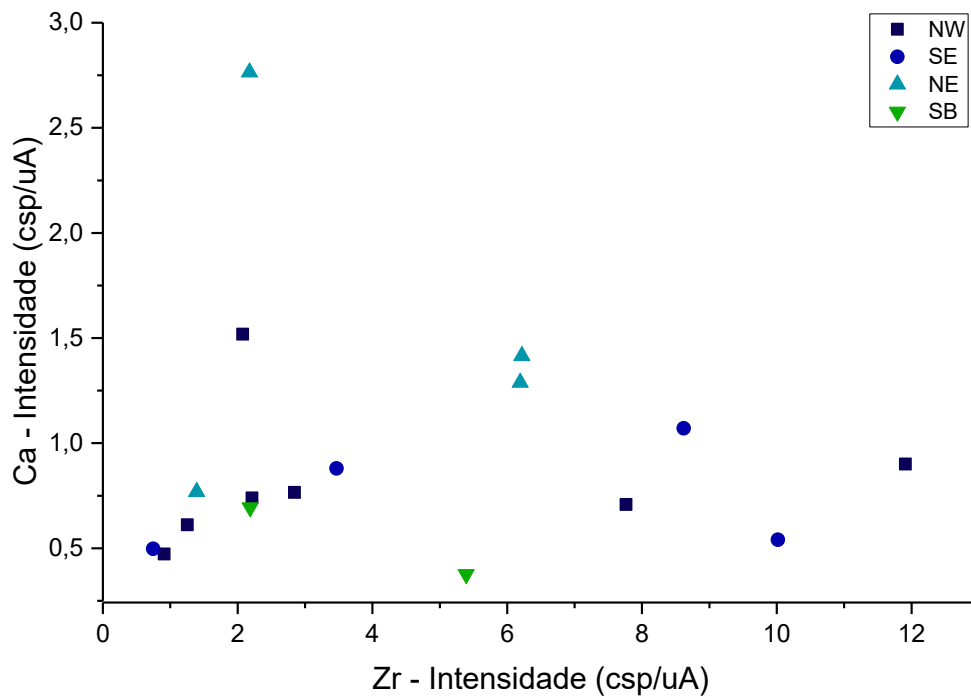


Fonte: do autor.

APÊNDICE B - GRÁFICOS BIDIMENSIONAIS DE ELEMENTO VERSUS ELEMENTO.

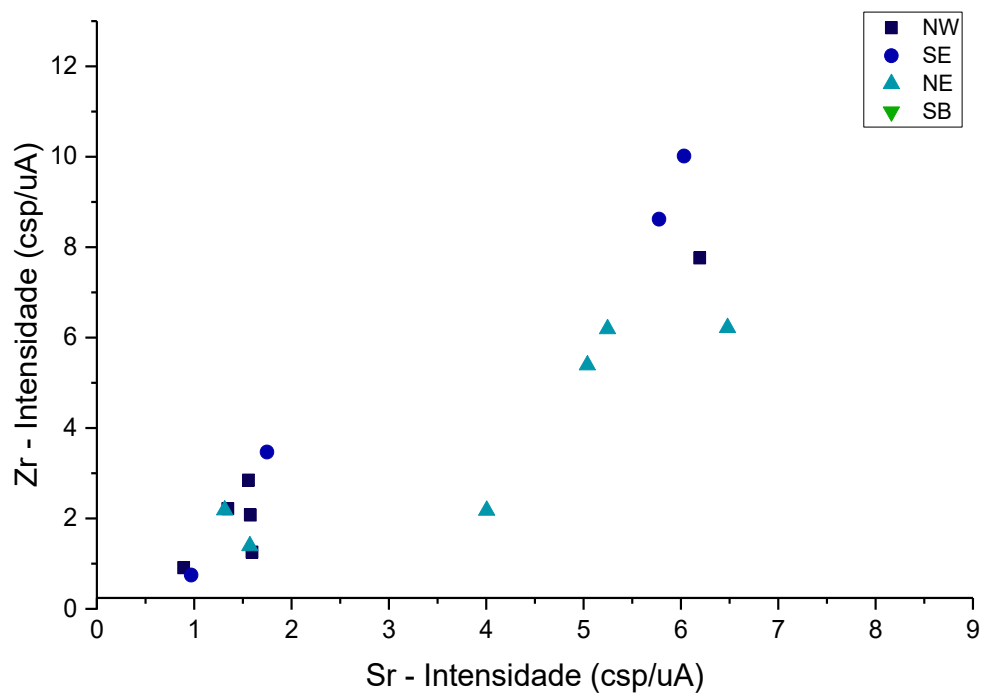
Gráficos bidimensionais de elemento versus elemento dos valores encontrados para os fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Figura 112 – Gráfico de Ca por Zn.



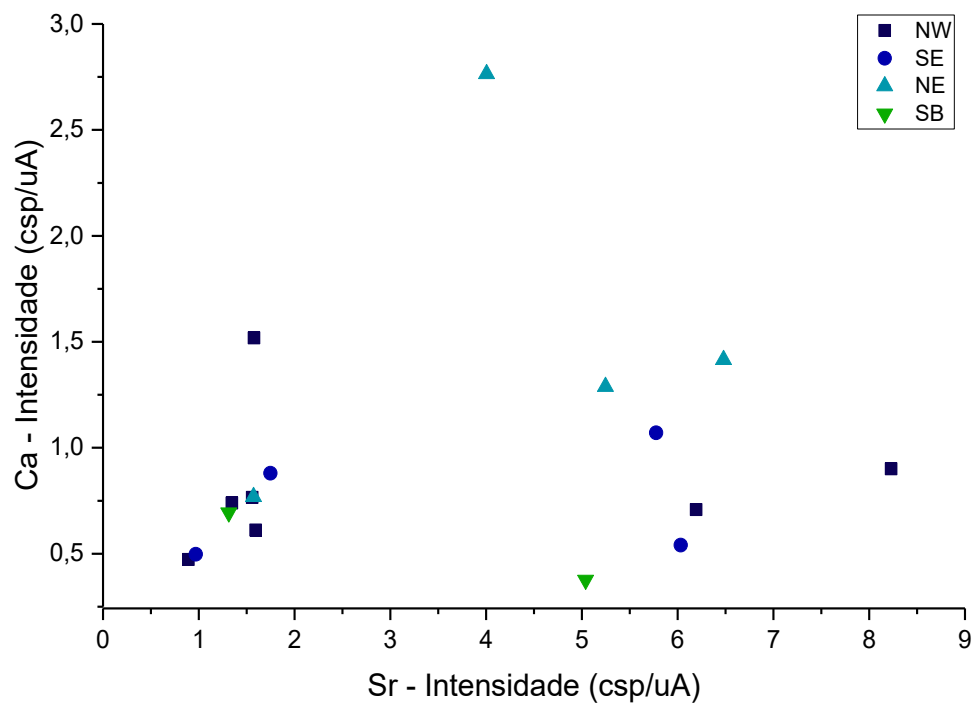
Fonte: do autor.

Figura 113 – Gráfico de Zr por Sr.



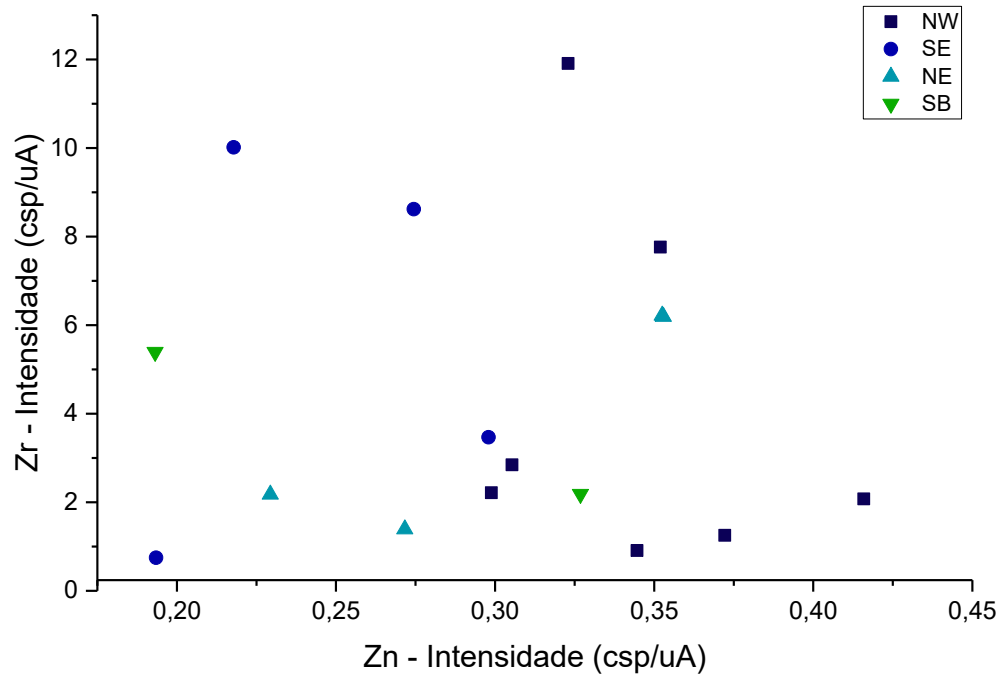
Fonte: do autor.

Figura 114 – Gráfico de Ca por Sr.



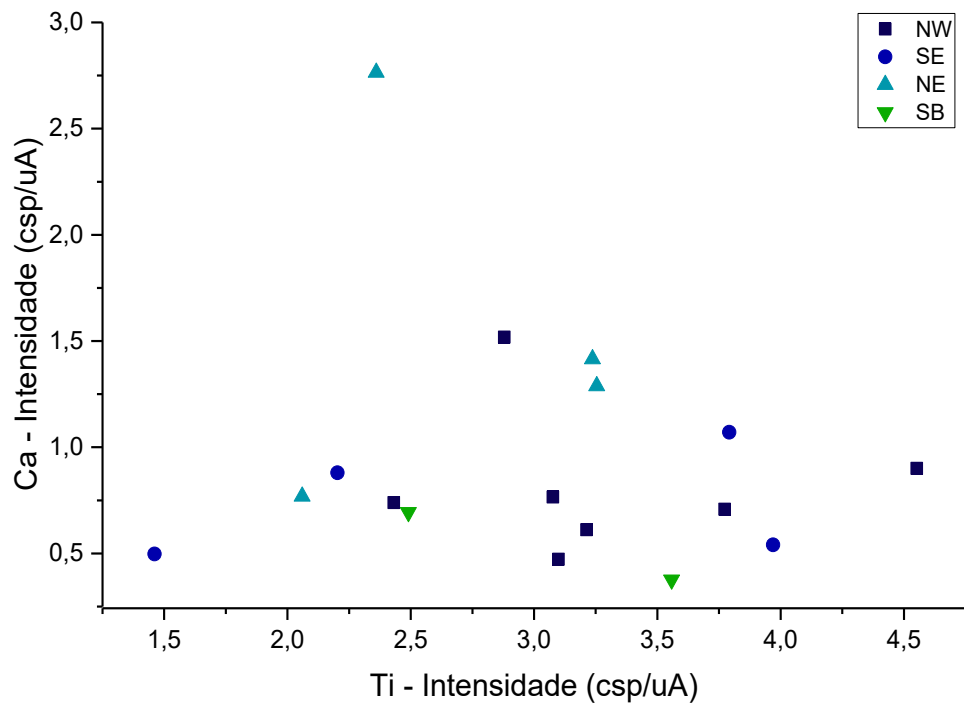
Fonte: do autor.

Figura 115 – Gráfico de Zr por Zn.



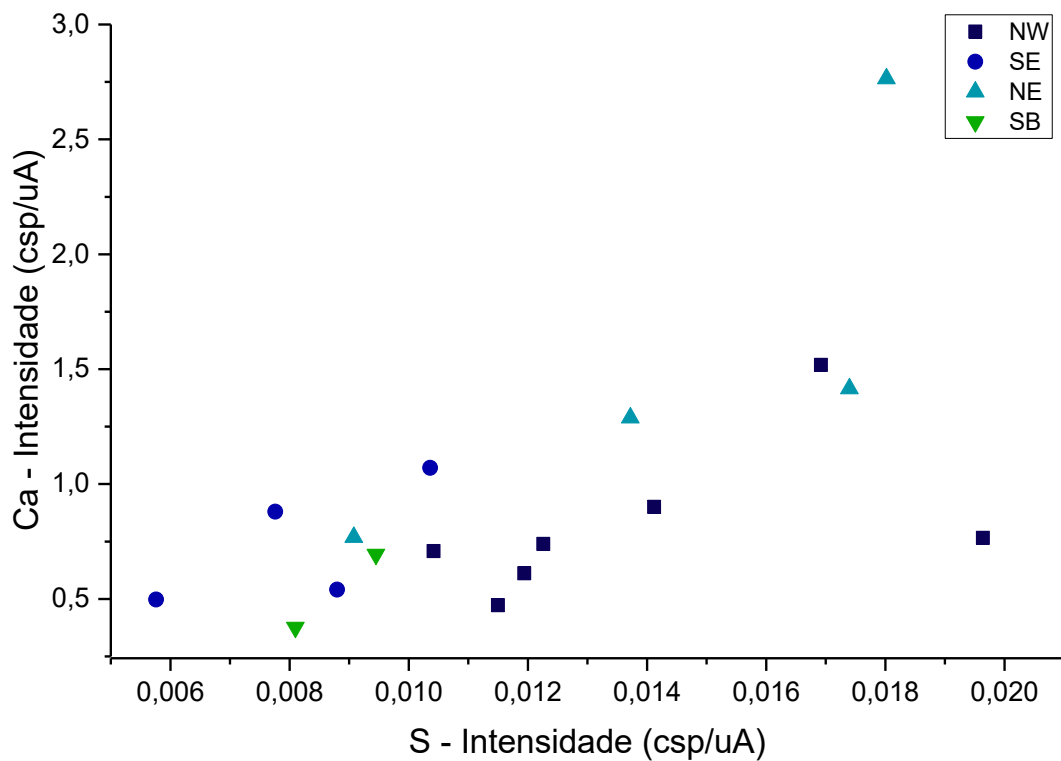
Fonte: do autor.

Figura 116 – Gráfico de Ca por Ti.



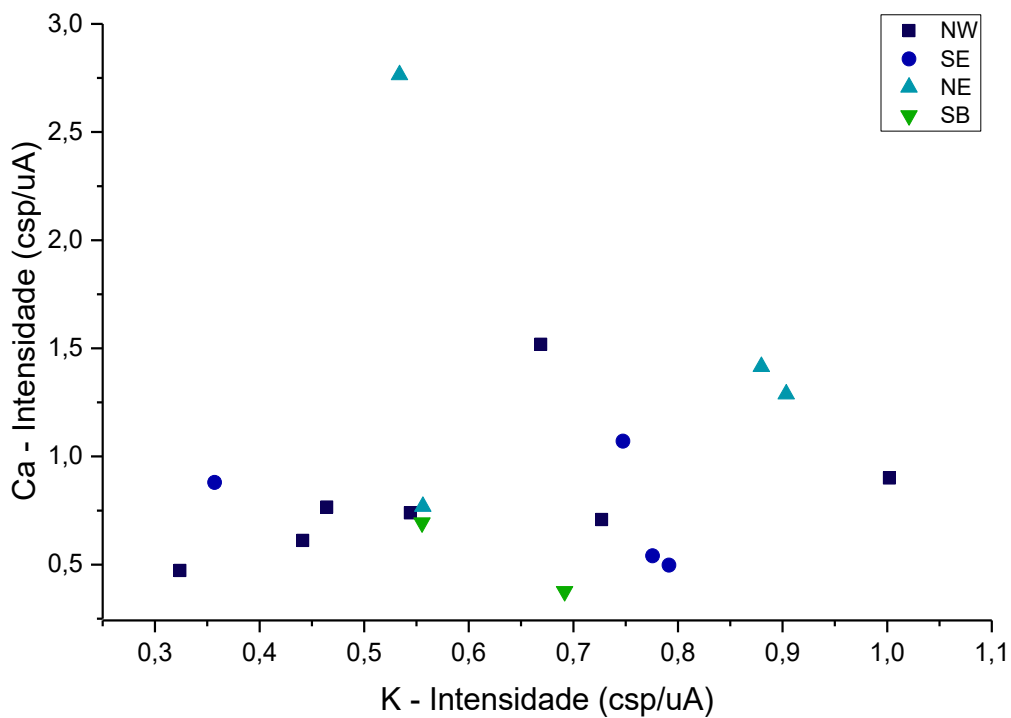
Fonte: do autor.

Figura 117 – Gráfico de Ca por S.



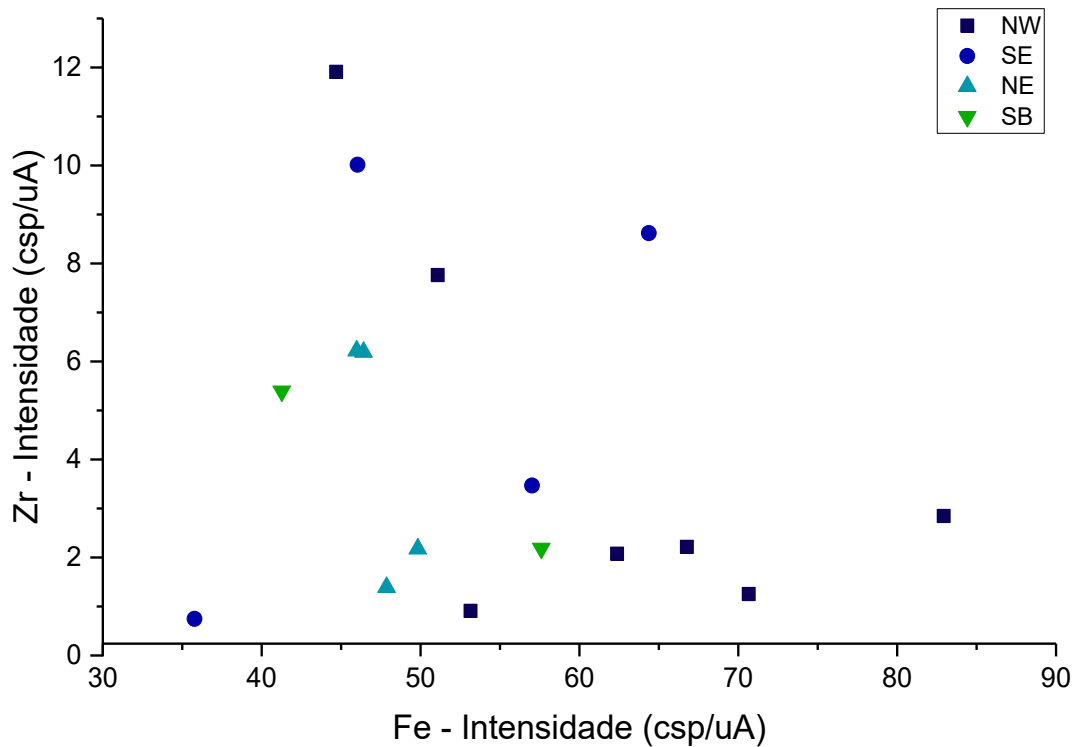
Fonte: do autor.

Figura 118 – Gráfico de Ca por S.



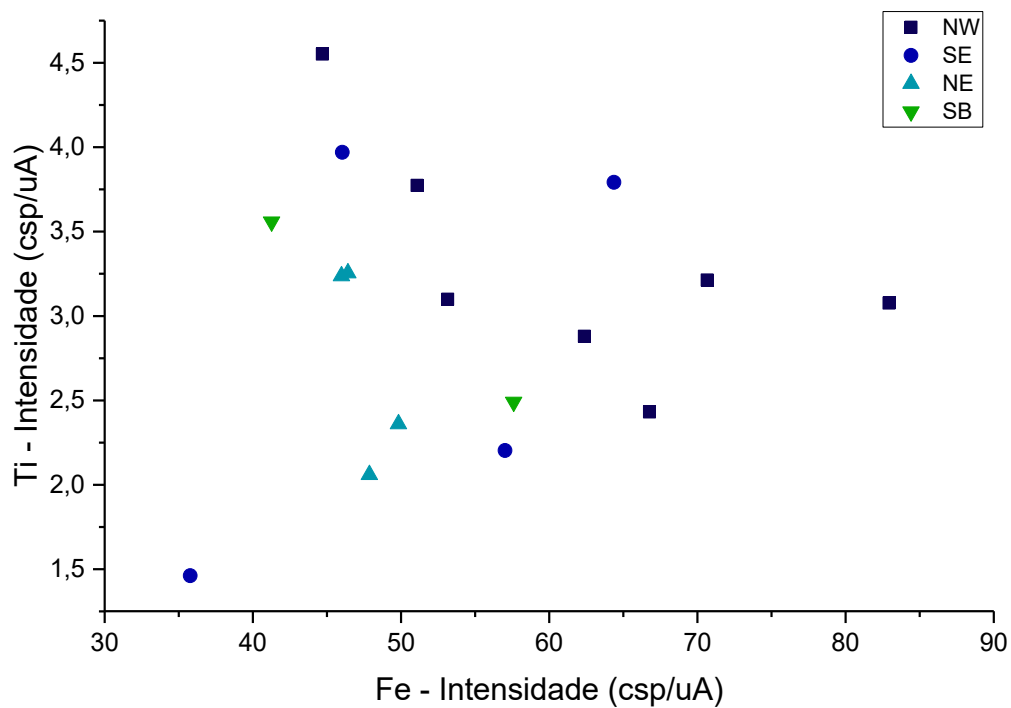
Fonte: do autor.

Figura 119 – Gráfico de Zr por Fe.



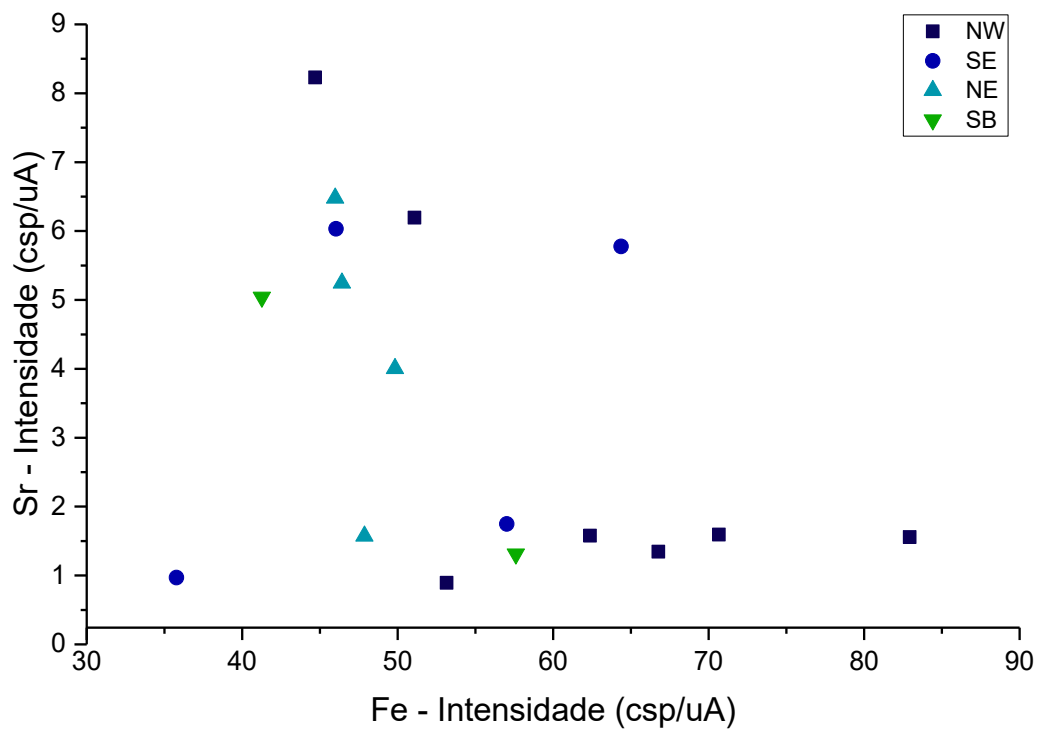
Fonte: do autor.

Figura 120 – Gráfico de Ti por Fe.



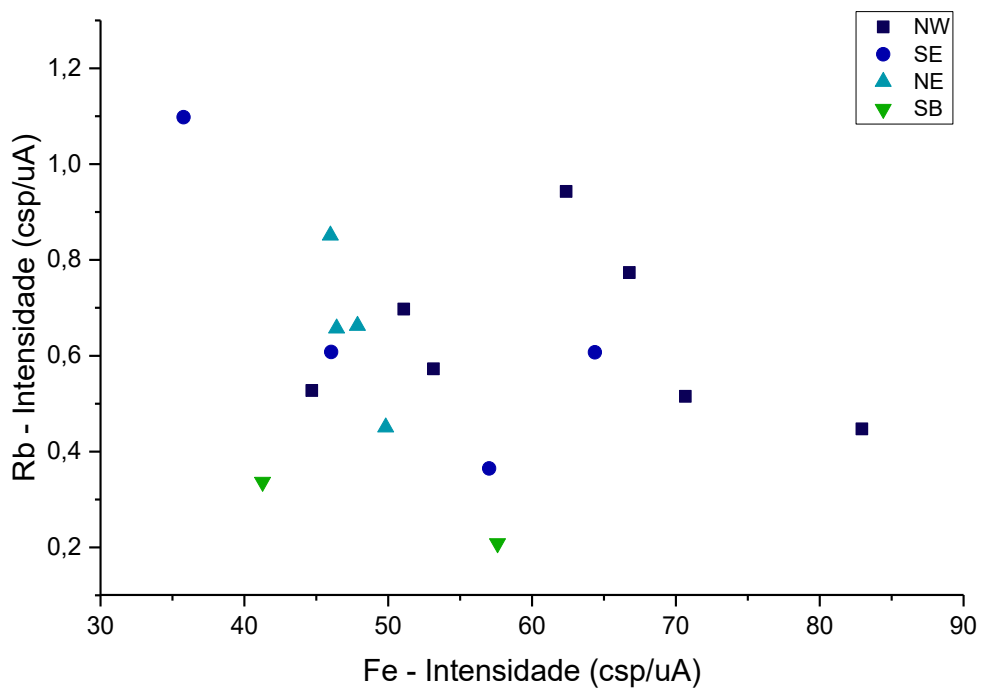
Fonte: do autor.

Figura 121 – Gráfico de Sr por Fe.



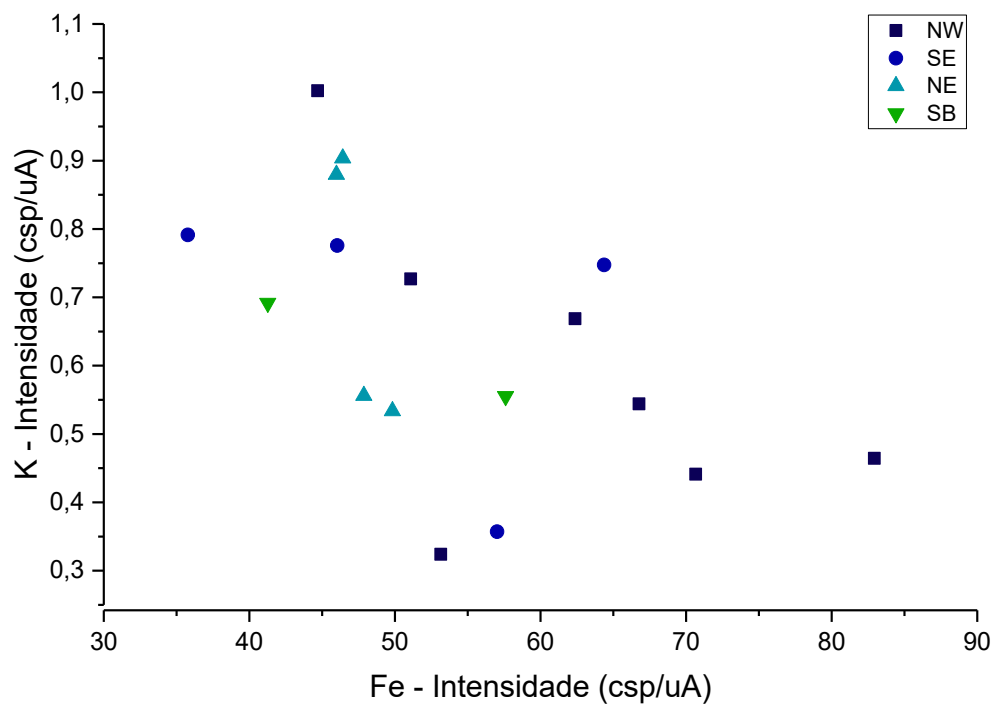
Fonte: do autor.

Figura 122 – Gráfico de Rb por Fe.



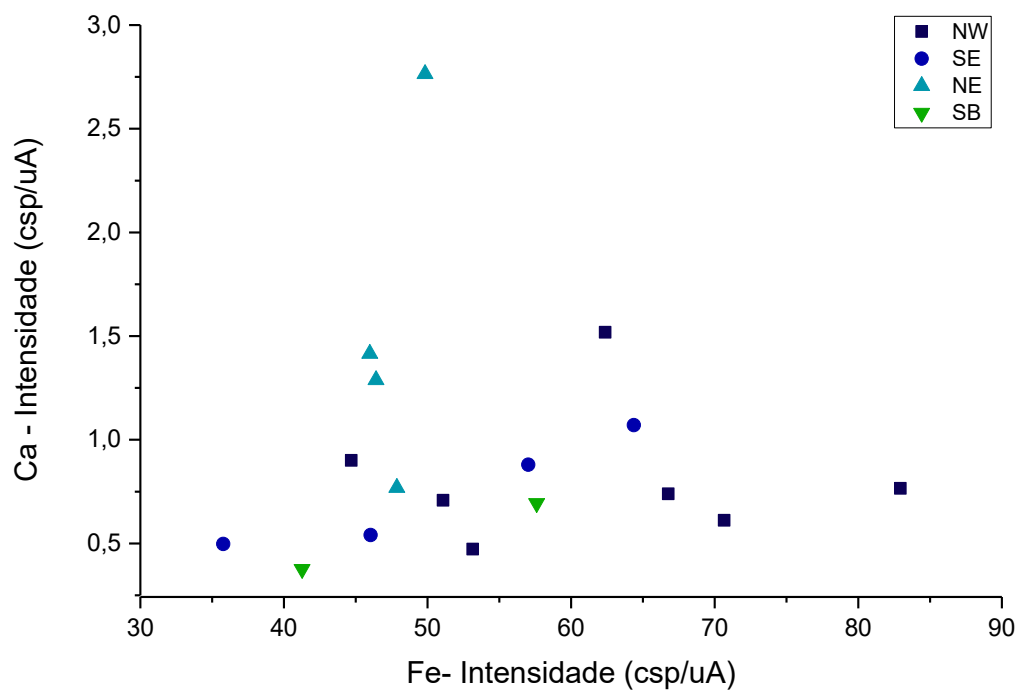
Fonte: do autor.

Figura 123 – Gráfico de K por Fe.



Fonte: do autor.

Figura 124 – Gráfico de Ca por Fe.



Fonte: do autor.

ANEXO 1 – VALORES DAS MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE CADA AMOSTRA E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO DA MÉDIA

Tabela 2 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área NE.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras das fontes de argila da área NE								
	1NE	Desvio	2NE	Desvio	3NEF	Desvio	4NE	Desvio
Fe	9.00	0.90	8.36	1.21	9.22	0.99	9.44	0.42
Si	0.30	0.04	0.29	0.04	0.32	0.03	0.31	0.01
Al	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.00	0.04	0.00
K	0.51	0.05	1.18	0.98	0.50	0.03	0.57	0.03
Ti	4.07	0.41	3.73	0.56	4.12	0.33	4.19	0.09
Ca	0.40	0.04	0.66	0.10	0.36	0.03	0.40	0.04
Zr	3.16	0.30	3.01	0.45	3.27	0.63	3.24	0.27
S	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
P	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Mn	0.29	0.05	0.28	0.04	0.28	0.03	0.28	0.06
Zn	0.32	0.03	0.49	0.16	0.33	0.04	0.34	0.02
V	0.20	0.02	0.25	0.11	0.21	0.03	0.21	0.01
Sr	0.68	0.06	0.66	0.07	0.66	0.07	0.68	0.04
Cu	0.23	0.03	0.25	0.02	0.22	0.03	0.23	0.02
Rb	0.59	0.13	0.77	0.13	0.67	0.15	0.69	0.17
Nb	0.36	0.05	0.33	0.05	0.32	0.04	0.34	0.03
Y	0.27	0.01	0.26	0.07	0.27	0.03	0.26	0.05

Tabela 3 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área NW.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras das fontes de argila da área NW						
	1NW	Desvio	2NW	Desvio	4NW	Desvio
Fe	10.00	0.44	10.88	0.33	9.52	0.44
Si	0.30	0.01	0.31	0.03	0.27	0.01
Al	0.04	0.00	0.05	0.01	0.04	0.00
K	0.60	0.03	1.08	0.92	0.61	0.02
Ti	3.89	0.35	4.15	0.33	3.85	0.21
Ca	0.31	0.02	0.44	0.18	0.34	0.03
Zr	4.51	0.29	4.99	0.40	4.66	0.59
S	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
P	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.50	0.07	0.49	0.04	0.41	0.04
Zn	0.32	0.02	0.44	0.13	0.31	0.02
V	0.31	0.19	0.20	0.02	0.20	0.01
Sr	0.69	0.05	0.78	0.03	0.70	0.03
Cu	0.23	0.02	0.26	0.02	0.19	0.01
Rb	0.92	0.04	0.90	0.15	0.46	0.14
Nb	0.27	0.05	0.34	0.04	0.26	0.02
Y	0.35	0.11	0.35	0.06	0.40	0.05

Tabela 4 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área NWF.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras das fontes de argila da área NW feita em forno elétrico						
	3NWF	Desvio	3NWF	Desvio	3NWF	Desvio
Fe	10.60	0.40	10.10	0.35	10.10	0.45
Si	0.30	0.02	0.28	0.01	0.29	0.02
Al	0.05	0.00	0.04	0.00	0.04	0.01
K	0.59	0.03	0.55	0.01	0.56	0.02
Ti	4.08	0.12	3.93	0.07	4.06	0.17
Ca	0.31	0.02	0.29	0.01	0.31	0.02
Zr	4.87	0.48	4.31	0.20	4.71	0.40
S	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
P	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Mn	0.45	0.02	0.45	0.05	0.44	0.01
Zn	0.35	0.02	0.32	0.01	0.33	0.02
V	0.23	0.07	0.19	0.01	0.23	0.09
Sr	0.71	0.02	0.68	0.02	0.69	0.05
Cu	0.22	0.02	0.21	0.01	0.21	0.01
Rb	0.78	0.14	0.80	0.11	0.80	0.15
Nb	0.30	0.02	0.28	0.02	0.29	0.03
Y	0.34	0.05	0.31	0.07	0.34	0.05

Tabela 5 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área SB.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras das fontes de argila da área SB								
	1SB	Desvio	2SB	Desvio	3SBF	Desvio	4SB	Desvio
Fe	12.87	0.90	12.28	0.72	13.27	0.60	11.54	1.77
Si	0.27	0.02	0.28	0.01	0.26	0.01	0.24	0.04
Al	0.04	0.00	0.05	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01
K	0.79	0.30	2.42	1.10	0.49	0.01	0.65	0.12
Ti	3.91	0.32	3.67	0.27	3.95	0.23	3.50	0.39
Ca	1.19	0.24	0.88	0.24	0.41	0.08	0.96	0.25
Zr	3.05	0.17	3.23	0.15	2.91	0.14	2.71	0.44
S	0.18	0.07	0.08	0.05	0.02	0.01	0.02	0.01
P	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Mn	0.51	0.05	0.51	0.05	0.52	0.05	0.43	0.05
Zn	0.38	0.02	0.66	0.20	0.37	0.04	0.45	0.12
V	0.19	0.02	0.20	0.01	0.20	0.01	0.17	0.02
Sr	0.64	0.07	0.66	0.03	0.62	0.06	0.61	0.10
Cu	0.31	0.10	0.28	0.03	0.24	0.02	0.20	0.04
Rb	0.90	0.18	0.91	0.19	0.93	0.03	0.88	0.12
Nb	0.28	0.03	0.28	0.02	0.26	0.02	0.24	0.05
Y	0.30	0.07	0.31	0.01	0.30	0.07	0.27	0.07

Tabela 6 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras das fontes de argila da área SE.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras das fontes de argila da área SE								
	1SE	Desvio	2SE	Desvio	3SEF	Desvio	4SE	Desvio
Fe	11.40	0.75	10.71	0.86	12.22	0.35	11.17	0.66
Si	0.31	0.01	0.28	0.02	0.31	0.02	0.27	0.01
Al	0.04	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01
K	0.58	0.03	0.58	0.08	0.57	0.02	1.30	0.35
Ti	3.48	0.26	3.20	0.22	3.58	0.09	3.17	0.11
Ca	0.69	0.03	0.93	0.50	0.60	0.02	1.38	0.25
Zr	3.33	0.15	3.34	0.73	3.15	0.74	3.05	0.28
S	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01
P	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Mn	0.55	0.04	0.48	0.05	0.56	0.04	0.50	0.02
Zn	0.38	0.04	0.40	0.11	0.43	0.03	0.87	0.19
V	0.19	0.07	0.24	0.18	0.17	0.01	0.18	0.05
Sr	0.90	0.12	0.81	0.12	0.90	0.02	0.89	0.05
Cu	0.24	0.03	0.22	0.06	0.31	0.07	0.27	0.03
Rb	0.76	0.19	0.56	0.02	0.83	0.04	0.80	0.07
Nb	0.25	0.04	0.18	0.02	0.24	0.04	0.20	0.02
Y	0.25	0.02	10.71	0.04	0.27	0.09	0.28	0.08

Tabela 7 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras de fragmentos cerâmicos								
	A1	Desvio	A2	Desvio	A3	Desvio	A4	Desvio
Fe	8.29	1.08	6.24	0.76	4.47	0.99	6.68	1.66
Si	0.24	0.03	0.19	0.04	0.27	0.02	0.21	0.05
Al	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00
K	0.46	0.06	0.67	0.10	1.00	0.19	0.54	0.18
Ti	3.08	0.39	2.88	0.52	4.55	0.81	2.43	0.73
Ca	0.77	0.13	1.52	0.62	0.90	0.12	0.74	0.14
Zr	2.84	0.39	2.07	0.33	11.91	1.19	2.21	0.72
S	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
P	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01
Mn	0.79	0.31	0.24	0.09	0.35	0.15	0.27	0.05
Zn	0.31	0.06	0.42	0.04	0.32	0.06	0.30	0.07
V	0.20	0.03	0.17	0.02	0.39	0.08	0.17	0.05
Sr	1.56	0.31	1.58	0.26	8.23	1.33	1.35	0.32
Cu	0.21	0.04	0.27	0.08	0.16	0.04	0.22	0.03
Rb	0.45	0.09	0.94	0.24	0.53	0.30	0.77	0.20
Nb	0.13	0.03	0.17	0.05	0.44	0.10	0.12	0.07
Y	0.15	0.02	0.27	0.05	0.27	0.06	0.22	0.06

Tabela 8 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras de fragmentos cerâmicos								
	A5	Desvio	A6	Desvio	A7	Desvio	A8	Desvio
Fe	5.11	1.01	5.70	1.79	6.44	1.56	3.58	1.67
Si	0.23	0.04	0.18	0.05	0.24	0.08	0.22	0.03
Al	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00
K	0.73	0.13	0.36	0.10	0.75	0.25	0.79	0.13
Ti	3.77	0.51	2.20	0.78	3.79	1.11	1.46	0.25
Ca	0.71	0.14	0.88	0.29	1.07	0.42	0.50	0.36
Zr	7.76	2.58	3.47	1.00	8.62	1.31	0.75	0.61
S	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
P	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
Mn	0.33	0.08	0.43	0.20	0.31	0.06	0.22	0.30
Zn	0.35	0.08	0.30	0.15	0.27	0.07	0.19	0.03
V	0.33	0.06	0.14	0.07	0.34	0.16	0.08	0.02
Sr	6.19	0.99	1.75	0.60	5.78	1.77	0.97	0.49
Cu	0.24	0.03	0.21	0.06	0.20	0.07	0.23	0.04
Rb	0.70	0.13	0.36	0.11	0.61	0.20	1.10	0.31
Nb	0.31	0.06	0.10	0.04	0.33	0.16	0.17	0.02
Y	0.22	0.07	0.22	0.10	0.22	0.11	0.27	0.12

Tabela 9 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras de fragmentos cerâmicos								
	A9	Desvio	A10	Desvio	A11	Desvio	A13	Desvio
Fe	4.60	1.00	4.79	1.17	4.60	1.23	4.64	0.77
Si	0.22	0.05	0.18	0.06	0.26	0.06	0.20	0.03
Al	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00
K	0.78	0.16	0.56	0.13	0.88	0.43	0.90	0.12
Ti	3.97	0.94	2.06	0.52	3.24	1.13	3.25	0.43
Ca	0.54	0.13	0.77	0.16	1.42	0.30	1.29	0.50
Zr	10.02	1.90	1.39	0.52	6.22	2.01	6.19	2.26
S	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
P	0.01	0.00	0.04	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02
Mn	0.15	0.04	0.19	0.12	0.41	0.11	0.27	0.09
Zn	0.22	0.05	0.27	0.07	0.35	0.11	0.35	0.07
V	0.29	0.04	0.18	0.02	0.34	0.12	0.34	0.03
Sr	6.03	1.32	1.57	0.37	6.48	2.25	5.25	0.85
Cu	0.17	0.05	0.13	0.03	0.24	0.04	0.29	0.26
Rb	0.61	0.14	0.66	0.20	0.85	0.36	0.66	0.22
Nb	0.39	0.10	0.08	0.03	0.28	0.06	0.28	0.04
Y	0.15	0.03	0.23	0.07	0.17	0.07	0.19	0.06

Tabela 10 – Tabela de Intensidade dos elementos para as amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Tabela de Intensidade (cps/uA) para as amostras de fragmentos cerâmicos										
	A14	Desvio	A15	Desvio	A16	Desvio	A17	Desvio	A18	Desvio
Fe	4.98	1.29	5.32	1.36	7.07	2.06	4.13	0.86	5.76	1.25
Si	0.18	0.08	0.20	0.06	0.23	0.07	0.26	0.10	0.27	0.05
Al	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00
K	0.53	0.22	0.32	0.09	0.44	0.14	0.69	0.16	0.56	0.10
Ti	2.36	0.82	3.10	0.84	3.21	1.00	3.56	0.75	2.49	0.55
Ca	2.76	1.63	0.47	0.14	0.61	0.18	0.38	0.07	0.69	0.13
Zr	2.18	0.74	0.91	0.21	1.25	0.38	5.39	2.12	2.19	0.42
S	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
P	0.04	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
Mn	0.66	0.31	0.24	0.11	1.02	0.28	0.14	0.03	0.29	0.07
Zn	0.23	0.05	0.34	0.09	0.37	0.10	0.19	0.04	0.33	0.05
V	0.23	0.06	0.16	0.03	0.19	0.04	0.27	0.07	0.18	0.04
Sr	4.01	0.36	0.89	0.22	1.59	0.36	5.04	1.27	1.31	0.28
Cu	0.24	0.09	0.20	0.05	0.21	0.06	0.10	0.03	0.26	0.18
Rb	0.45	0.16	0.57	0.07	0.52	0.26	0.34	0.33	0.21	0.12
Nb	0.12	0.03	0.30	0.09	0.33	0.16	0.26	0.07	0.13	0.05
Y	0.24	0.05	0.41	0.12	0.39	0.08	0.23	0.09	0.35	0.02