

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO A ESTUDOS DE CERÂMICAS E ARGILAS DA AMAZÔNIA CENTRAL

Fábio Alves Luz e Casimiro S. Munita

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Centro do Reator de Pesquisas

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem aumentado consideravelmente a aplicação de métodos analíticos em estudos que envolvem amostras arqueológicas. Esses estudos estão direcionados, principalmente, para determinar a composição química dos artefatos com o propósito de determinar a fonte da matéria-prima usada na fabricação das peças.

Na literatura são apresentados vários métodos analíticos para a determinação da composição elementar de materiais arqueológicos. Dentre os métodos analíticos utilizados, destaca-se a análise por ativação com nêutrons (AAN) porque apresenta várias vantagens em relação aos outros métodos.

A AAN é uma técnica analítica quantitativa e qualitativa ao nível de traço e ultra-traço que se destaca por ter boa precisão e exatidão.

A técnica consiste no bombardeamento da uma pequena massa de amostra com nêutrons para que os elementos tornem-se radioativos. Uma vez ativados emitem raios gama, que, por sua vez, permitem a sua análise qualitativa e quantitativa. A aplicação da AAN em estudos arqueométricos apresenta várias vantagens, tais como facilidade na preparação da amostra, pequena probabilidade de ocorrer problemas de contaminação da amostra durante a preparação para a análise uma vez que o método é não destrutivo. [1] [2]

Os resultados das concentrações elementares são usadas para investigar o local onde foram produzidos os artefatos, rotas de comércio, relações de troca e a mobilidade de povos pré-históricos.

OBJETIVO

O objetivo do projeto é caracterizar, por meio de elementos inorgânicos ao nível de traço e ultra-traço, amostras de cerâmica e argila do sítio arqueológico Hatahara, localizado na Amazônia Central, através do método da AAN e interpretar os resultados das concentrações

elementares por meio de métodos estatísticos multivariados. [2]

METODOLOGIA

Para a análise, os fragmentos cerâmicos foram limpos externamente removendo-se a contaminação externa da superfície com uma escova de cerdas finas. A seguir, foi usada lima rotativa de carbeto de tungstênio adaptada a uma furadeira com velocidade variável. Cerca de 500 mg de amostra, na forma de pó, foram obtidos fazendo-se orifícios em lugares aleatórios na parte interna do fragmento, evitando que a broca atravesse suas paredes. Esse pó foi então recolhido, seco em estufa a 100°C por 24 horas e armazenado em dessecador.

No caso das argilas, as amostras foram moídas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de polietileno de 100 a 200 mesh para obter um pó suficientemente fino para análise de elementos traços e ultra-traços.[3]

Como procedimento analítico foram pesados cerca de 120 mg de cada amostra em invólucros de polietileno e selados usando-se ferro para solda. Esses invólucros foram envoltos com folhas de papel alumínio. Uma série de 8 amostras juntamente com aproximadamente 120 mg do material de referência Standard Reference Material Constituent Elements in Coal Fly Ash NIST-SRM 1633b, usado como padrão. As amostras e o padrão foram irradiados por 8 horas no Reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. [4]

Utilizou-se um detector de Ge hiperpuro da Canberra para medir atividade gama induzida. Os espectros de raios gama e as concentrações elementares foram obtidos usando o programa Genie-2000 NAA Processing Procedure, desenvolvido pela Canberra.

Após a irradiação foram realizadas duas contagens, sendo determinados, após sete dias de decaimento, As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm,

U e Yb e, após 25-30 dias de decaimento, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn.[5]

RESULTADOS

Foram analisadas 18 amostras do material de referência IAEA Soil 7 Trace Elements in Soil e 15 amostras do material de referência Coal Fly Ash (ICHTJ-FFA-1) com o objetivo de estudar a precisão e a exatidão de As, Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn.

Foram determinadas as concentrações de 34 amostras de cerâmica do sítio arqueológico Hatahara e 7 amostras de argila da região próxima ao sítio.

Os resultados encontrados nas amostras de cerâmica foram normalizados por meio do \log_{10} para compensar a diferença de magnitude entre elementos determinados em percentagem e ao nível de traço. Em seguida, as concentrações elementares foram verificadas em relação aos valores discrepantes (*outliers*) por meio da distância *Mahalanobis* (EQ.1):

$$D_i = \sqrt{\{(x_i - \bar{x})^T S^{-1} (x_i - \bar{x})\}} \quad (1)$$

sendo $(x_i - \bar{x})$ o vetor da diferença entre os valores da medida em um grupo e a média dos valores do outro grupo.

O valor crítico foi calculado por meio do método do lambda de Wilks (EQ.2), porque é mais restritivo quando comparado com o valor calculado por meio do χ^2 e o teste F.

$$\frac{p(n-1)^2 F_{p,n-p-1;\alpha/n}}{n(n-p-1 + pF_{p,n-p-1;\alpha/n})} \quad (2)$$

O valor crítico encontrado foi de 24,91. Em todos os casos o valor calculado foi menor que o valor crítico, implicando que o conjunto de amostras analisadas não apresenta nenhum valor que seja discrepante (*outlier*).

CONCLUSÕES

No estudo da precisão e exatidão do método utilizando-se os materiais de referência IAEA Soil 7 e Coal Fly Ash mostrou que a maioria dos elementos (Na, K, As, La, Nd, Yb, Lu, Np, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Sb, Cs, Ce, Hf e Th) apresenta uma precisão de <5%.

A normalização dos resultados por meio do \log_{10} contribui para compensar a diferença de magnitude entre elementos determinados em percentagem e ao nível de traço. Por outro lado, essa transformação faz com que os dados tenham uma distribuição normal, tendendo a estabilizar a variância das variáveis, o que vai resultar, aproximadamente, em igual peso na análise estatística multivariada.

A aplicação da distância *Mahalanobis* usando como valor crítico o lambda *Wilks* mostrou que nenhuma amostra tem valor discrepante. Nos dados precisam ser aplicados outros métodos estatísticos multivariados para estudar a similaridade/dissimilaridade entre as amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]S. GLASCOCK, M. D; NEFF, H. Measurement Science & Technology, 14 (9): 1516-1526, 2003.

[2]MUNITA, C. S. Neutron Activation Analysis Applied to Archaeological Problems. In Analytical Applications of Nuclear Techniques, IAEA publication, p. 165-170, 2004.

[3]MUNITA, C. S.; NASCIMENTO, A.; SCHREIBER, S.B.; LUNA, S.; OLIVEIRA, P. M. S. J. Radioanal. Nuclear Chem., 259 (2): 305-309, 2004.

[4]KULEFF, I.; PERNICKA, E. J. Radioanal. Nuclear Chem., 251 (1): 139-143, 2002.

[5]MUNITA, C. S.; PAIVA, R. P.; ALVES, M. A.; OLIVEIRA, P. M.; MOMOSE, E. F. J. Radioanal. Nuclear Chem., 248 (1): 93-96, 2001.

[5]OLIVEIRA, P. M. S.; MUNITA, C. S. 48ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria, 7-11 julho 2003, Lavras, MG, CD-Rom, p. 545-550, 2003.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNEN/PROBIC e Fapesp