

M. Jesus Sanches • Ana Vale • S. Monteiro-Rodrigues
- Coordenadores -

Arqueociências 2018

Da matéria-prima ao artefacto
Instrumentos líticos e cerâmicas nos estudos de arqueologia

Pré-Atas



Porto
2018



ARQUEOCIÊNCIAS 2018

Faculdade de Letras | Universidade do Porto
Anfiteatro Nobre • 13 de Abril de 2018

DA MATÉRIA-PRIMA AO ARTEFACTO

Instrumentos líticos e
cerâmicas nos estudos de arqueologia

Entrada livre (sujeita a inscrição)

<https://arqueocienciasflup.wixsite.com/2018>

arqueocienciasflup@gmail.com

Organização:
DCTP/FLUP
CITCEM

Fernando Castro
U. Minho

César Oliveira
REQUIMTE/LAQV-GRAQ

Dulcineia Pinto
Escola Profissional de Arqueologia

Thierry Aubry
Fundação Côa Parque

E. Méndez-Quintas
CENIEH

João Pedro Cunha Ribeiro
U. Lisboa - UNIARQ

RESÍDUOS ORGÂNICOS EM MATERIAIS ARQUEOLÓGICOS

Palavras-Chave: Arqueometria, Análises químicas, Resíduos orgânicos, Contentores cerâmicos, Cromatografia Gasosa com Detecção por Massa (GC/MS)

César Oliveira

Investigador no Laboratório Associado REQUIMTE/LAQV-GRAQ, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 431, 4249-015 Porto, Portugal; Professor Afiliado do Departamento de Ciências e Técnicas do Património, Faculdade de Letras da Universidade do Porto, Portugal.

Email: cesar.oliveira@graq.isep.ipp.pt



A arqueologia procura reconstruir o passado histórico baseando o seu trabalho no estudo dos restos materiais encontrados em contextos espaciais e temporais bem definidos e na interpretação das fontes literárias antigas onde se procuram informações respeitantes a acontecimentos históricos ou a procedimentos, hábitos e costumes dos nossos antepassados. Por vezes os estudos arqueológicos seguindo abordagens clássicas originam conclusões sustentadas em informações incompletas ou fragmentadas, por isso sujeitas a discussão e reinterpretação. De facto, estas representações baseiam-se amiudamente em evidências indiretas e em informações parcelares que recriam de forma deficiente partes do conhecimento histórico perdido, podendo as interpretações obtidas encontrar-se ainda contaminadas pela experiência contemporânea. É neste contexto que surgem como imprescindíveis as colaborações com disciplinas científicas diversas, entre as quais a Química, o que tem permitido à arqueologia complementar e validar as informações arqueológicas adicionando-lhes um forte cariz científico.

Uma das evidências mais marcantes dessa colaboração centra-se na análise cromatográfica de resíduos orgânicos presentes em materiais arqueológicos, residindo os principais desafios na seleção das melhores amostras para estudo, a definição de protocolos analíticos e a interpretação arqueológica das informações químicas recolhidas. Todavia, os trabalhos químicos são grandemente dificultados pelo envelhecimento e degradação natural dos materiais orgânicos, pela mistura de resíduos indeterminados ou pela sua contaminação sendo por isso essencial aliar a identificação da composição molecular dos restos orgânicos à presença de determinados marcadores moleculares. Neste contexto as cerâmicas assumem particular relevância pela sua durabilidade e multiplicidade de aplicações. De facto, os restos de contentores cerâmicos são usualmente artefactos de elevada resistência à degradação física e química, sendo por vezes os principais testemunhos das atividades humanas ancestrais. Os arqueólogos clássicos classificam os vasos cerâmicos ou os seus

fragmentos em função de características macroscópicas como a cor, a forma, a textura do material, o tempero utilizado ou o nível de enterramento do material encontrado, procurando ainda inferir sobre a sua origem e/ou local de produção. Uma simples análise macroscópica é muitas vezes insuficiente para concluir da sua origem, sendo normal o recurso a técnicas de análise estrutural como a difração de raios X ou a Microscopia Eletrónica de Varrimento (Figura 1).

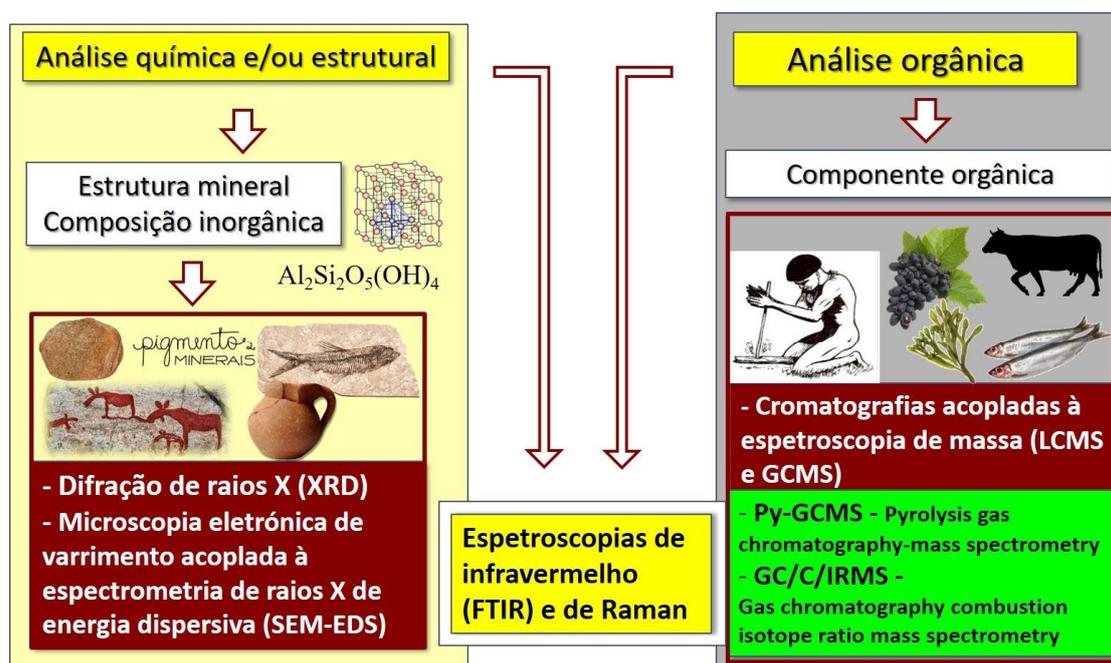


Figura 1 - Alguns exemplos de técnicas analíticas utilizadas na análise química de materiais arqueológicos

Com estas técnicas estuda-se a composição química e mineralógica das argilas tentando identificar-se elementos característicos de um determinado local ou propriedades mineralógicas que permitam avaliar da sua técnica de cozimento, procurando associar-se a composição mineral das diferentes amostras cerâmicas a dados geoquímicos respeitantes à distribuição de minerais nos solos dos barreiros em estudo. Encontrando-se os locais de fabrico de contentores cerâmicos na proximidade das áreas de produção dos bens consumíveis a transportar, a sua identificação será crucial no conhecimento das rotas comerciais desde os locais de produção até aos centros consumidores onde são encontrados os fragmentos cerâmicos. Todavia, a comercialização de diferentes bens alimentares provenientes de origens geográficas próximas, a existência de contentores de formas semelhantes destinados a conteúdos distintos, ou a sua reutilização vem dificultar grandemente o processo de identificação da funcionalidade de contentores cerâmicos. Não permitindo a tipologia dos

vasos inferir diretamente sobre os conteúdos transportados, assumem particular relevância as análises cromatográficas (particularmente por cromatografia gasosa com detecção por massa) aos resíduos orgânicos presentes (Figura 2).



Contentores cerâmicos de funcionalidade desconhecida...

O que transportaram?

ATENÇÃO! A forma do vaso pode dar informações sobre o seu conteúdo, mas não diz tudo... É preciso fazer análises

O que fazer?

- **Extração** dos resíduos orgânicos
- **Análise** dos extratos orgânicos
- **Identificação** dos traçadores orgânicos

Mel Carne Leite Vinho Peixe Derivados de peixe

Figura 2 - A forma do vaso não dá todas as informações... Descrição genérica de um protocolo para a análise de vestígios orgânicos em materiais arqueológicos

As substâncias naturais são constituídas por misturas complexas de centenas de compostos químicos distintos, sendo apenas possível a análise dos seus vestígios em fragmentos cerâmicos com o emprego de técnicas analíticas avançadas, como a cromatografia associada à detecção por massa. De uma forma simples pode descrever-se a cromatografia como uma técnica de separação dos componentes de uma amostra, dependendo a eficácia dessa separação das diferentes propriedades de distribuição entre duas fases, uma móvel e outra estacionária. É a técnica usualmente aplicada na resolução das misturas orgânicas complexas encontradas nos materiais arqueológicos, assumindo especial preponderância a cromatografia gasosa acoplada a detetores de massa por aliar a sua capacidade de separação às potencialidades dos detetores de massa na identificação das moléculas previamente separadas. De facto, os compostos são introduzidos individualmente no espectrómetro de massa após a sua separação cromatográfica, sendo aí fragmentados e originando os chamados espetros de massa. Como o padrão de fragmentação é característico de cada composto e difere entre compostos diferentes, os espetros de massa funcionam

como uma impressão digital de cada molécula (Figura 3). Desta forma podem procurar-se compostos químicos característicos de determinadas matrizes orgânicas.

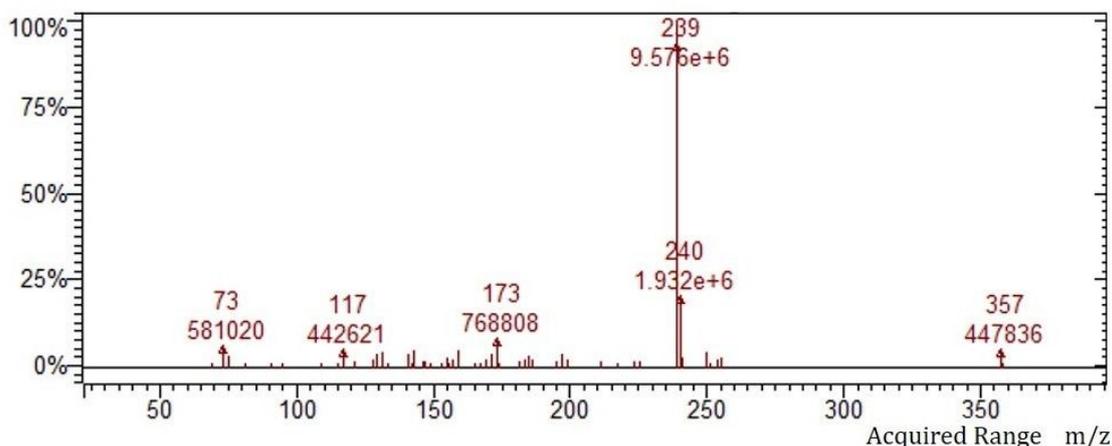


Figura 3 - Exemplo do espectro de massa do ácido desidroabiético (TMS), característico da presença de resinas de *Pinaceae*.

As maiores dificuldades analíticas não se devem apenas à complexidade química dessas substâncias naturais e as suas misturas mas também às alterações da composição química original provocadas por atividades como a cozedura e o aquecimento (Colombini et al., 2005). A estas, acrescenta-se a influência das condições de enterramento do material cerâmico (por exemplo, meio envolvente seco/húmido ou anaeróbio/oxidante) e a procedimentos inadequados de recolha, limpeza ou armazenamento, que podem induzir alterações adicionais a estes materiais orgânicos por contaminação química e/ou eliminação de vestígios orgânicos, comprometendo desta forma a sua análise (Colombini et al., 2005). De facto, os materiais orgânicos podem sofrer alterações físicas, químicas ou microbianas. Alguns compostos são relativamente estáveis ao longo do tempo enquanto outros se decompõem através de mecanismos conhecidos, dando origem a produtos cuja deteção permite reconstituir a composição inicial do material orgânico. A identificação de traçadores moleculares (Figura 2) permite relacionar o conjunto de compostos orgânicos determinados, uma espécie de impressão digital química, com os compostos ou misturas destes que estiveram na sua origem. Por exemplo, o levoglucosano é um indicador da presença de celulose proveniente da queima de espécies lenhosas (em fogos ou na confeção de alimentos) (Simoneit, 2002; Simoneit et al., 1999), enquanto o colesterol e os ácidos *n*-tetradecanóico, *n*-hexadecanóico, *n*-octadecanóico e *cis*-octadec-9-enóico podem estar relacionados com as emissões resultantes da cozedura de carnes (Evershed et al., 2002; Solazzo and Erhardt, 2007). Por exemplo, a cera de abelha pode ser caracterizada pela presença de monoésteres de cadeia longa (40 a 52 átomos de carbono) com núme-

ro par de átomos de carbono, alcanos lineares com número ímpar de átomos de carbono (C₂₁ a C₃₃) e ácidos gordos saturados com número par de átomos de carbono (C₂₂ a C₃₄) (Evershed et al., 1997; Garnier et al., 2002) (Heron et al., 1994).

O estudo químico de materiais orgânicos provenientes de contextos arqueológicos pressupõe algum conhecimento prévio do comportamento dos materiais durante o processo de envelhecimento, assim como a comparação dos resultados obtidos com materiais de referência submetidos a envelhecimento artificial. A análise química destes materiais orgânicos é dificultada ainda pelo facto de alguns dos materiais/matrizas orgânicas ancestrais poderem diferir entre si, dependendo a sua composição da disponibilidade dos ingredientes ou da sua localização geográfica. Assumem aqui particular relevância os estudos de arqueologia experimental, por permitirem recriar procedimentos e hábitos antigos de forma a se obter matrizas orgânicas suscetíveis de funcionar como materiais de referência, funcionando como cópias de materiais ancestrais. Um outro campo de estudo da arqueologia experimental tem sido a reinvenção de receitas ancestrais, sendo alguns dos casos de sucesso a recriação de vinho romano ou do *garum*. Convém ainda salientar que a interpretação dos resultados analíticos deve envolver a contribuição de químicos e arqueólogos, combinando os indícios químicos com o conhecimento das fontes clássicas onde se encontram relatados os hábitos, procedimentos e receitas comuns na antiguidade.

BIBLIOGRAFIA

- Colombini, M. P., G. Giachi, F. Modugno, and E. Ribechini, 2005, Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt), *Microchemical Journal*, **79**(1-2), 83-90.
- Evershed, R. P., S. N. Dudd, M. S. Copley, R. Berstan, A. W. Stott, H. Mottram, S. A. Buckley, and Z. Crossman, 2002, Chemistry of Archaeological Animal Fats, *Accounts of Chemical Research*, **35**(8), 660-668.
- Evershed, R. P., S. Vaughan, S. Dudd, and J. Soles, 1997, Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from late Minoan Crete, *Antiquity*, **71**, 979-985.
- Garnier, N., C. Cren-Olive, C. Rolando, and M. Regert, 2002, Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal Chem*, **74**(19), 4868-4877.
- Heron, C., N. Nemcek, K. M. Bonfield, D. Dixon, and B. S. Ottaway, 1994, The chemistry of neolithic beeswax, *Naturwissenschaften*, **81**(6), 266-269.
- Simoneit, B. R. T., 2002, Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry*, **17**(3), 129-162.
- Simoneit, B. R. T., J. J. Schauer, C. G. Nolte, D. R. Oros, V. O. Elias, M. P. Fraser, W. F. Rogge, and G. R. Cass, 1999, Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, **33**(2), 173-182.
- Solazzo, C., and D. Erhardt, 2007, Analysis of lipid residues in archaeological artifacts: marine mammal oil and cooking practices in the Arctic, *BAR International Series*, **1650**, 161-179.