

Caracterização físico-química de argilas e amostras etnográficas da região de Prado/Vila Verde/Barcelos

Fernando Castro*

INTRODUÇÃO

No âmbito do Projecto PROCEN – A produção cerâmica do Norte (Sécs. XII-XX) - Estudo histórico, tipológico e laboratorial, do Instituto de Ciências Sociais da Universidade do Minho e financiado pela JNICT, tem-se procedido à caracterização físico-química de argilas e de fragmentos de cerâmica etnográfica de proveniência seguramente conhecida. Tal é feito com o objectivo de conhecer melhor as características técnicas das produções cerâmicas tradicionais, visando criar uma base de dados sobre centros produtores que permita, entre outros aspectos, estimar a proveniência de fragmentos cerâmicos encontrados em escavações arqueológicas.

Neste primeiro artigo de uma série de artigos monográficos sobre regiões tradicionalmente produtoras de cerâmicas, apresentar-se-ão alguns elementos de caracterização físico-química de argilas e cerâmicas etnográficas da região de Prado/Vila Verde/Barcelos. As freguesias dos actuais concelhos de Vila Verde e de Barcelos onde se trabalha o barro pertenceram, noutros tempos, ao concelho de Prado, extinto em 1855.

As técnicas de caracterização empregues foram:

- análise química por espectrometria de fluorescência de raios X
- análise térmica diferencial e termogravimétrica diferencial (ATD/ATG)

* com a colaboração de Jorge Magalhães, Lúcia Guise, Leonor Carneiro e Miguel Abreu (TecMinho)
TecMinho - Laboratório de Análises Químicas. Campus de Azurém da Universidade do Minho, 4800 Guimarães. Tel. 053-514 115. Fax. 053-516 007. e-mail tecmlaq@mail.telepac.pt

AMOSTRAS CARACTERIZADAS

Da região de Prado/Vila Verde/Barcelos caracterizaram-se as seguintes amostras:

Amostras etnográficas

Amostra	Designação	Local de fabrico	Nº interno	Recolhida por
E1	Cântaro	Parada de Gatim	37	Isabel Maria Fernandes/Museu de Olaria
E2	Cantarinha	S. Mamede de Escariz	38	Isabel Maria Fernandes/Museu de Olaria
E3	Barbeirinha	Parada de Gatim	39	Isabel Maria Fernandes/Museu de Olaria
E4	Cântaro	Parada de Gatim	71	Isabel Maria Fernandes/Museu de Olaria
E5	Asa de Cântaro	Parada de Gatim	74	Isabel Maria Fernandes/Museu de Olaria
E6	Alguidar	Concelho de Barcelos	133	Museu de Olaria
E7	Chocolateira	S. Mamede de Escariz	209	Isabel Maria Fernandes
E8	Caçoila	Concelho de Barcelos	210	Isabel Maria Fernandes
E9	Caçoila	Concelho de Barcelos	211	Isabel Maria Fernandes
E10	Chocolateira	Concelho de Barcelos	212	Isabel Maria Fernandes
E11	Fragmento	Parada de Gatim	240	Isabel Maria Fernandes
E12	Fragmento	Parada de Gatim	241	Isabel Maria Fernandes
E13	Fragmento	Parada de Gatim	242	Isabel Maria Fernandes
E14	Fragmento	Parada de Gatim	243	Isabel Maria Fernandes
E15	Fragmento	Parada de Gatim	244	Isabel Maria Fernandes
E16	Fragmento	Parada de Gatim	245	Isabel Maria Fernandes

Todas estas amostras foram fabricadas neste século. As amostras E11 a E16 são fragmentos de peças encontradas no chão da oficina do oleiro Adelino da Cunha, de Parada de Gatim, falecido cerca de 1970.

Barros

Foram as seguintes as amostras caracterizadas:

Amostra	Designação	Local	Nº interno	Recolhida por
B1	Barro amassado, pronto a ir à roda, usado pelo oleiro António da Cunha	Extraído num dos barreiros do concelho de Vila Verde e utilizado em Parada de Gatim (Vila Verde)	85	Isabel Maria Fernandes/ Museu de Olaria
B2	Barro preto	Extraído no Lugar de Cruto, Cervães (Vila Verde)	139	Fernando Castro
B3	Barro vermelho	Extraído no Lugar de Cruto, Cervães (Vila Verde)	140	Fernando Castro
B4	Barro branco	Extraído no Lugar de Lagoa, Manhente (Barcelos)	213	Isabel Maria Fernandes
B5	Barro escuro	Extraído no Lugar de Picoto, Prado (Vila Verde)	214	Isabel Maria Fernandes
B6	Barro “arrajado”	Extraído no Lugar dos Carvalinhos, Prado (Vila Verde)	215	Isabel Maria Fernandes
B7	Barro acastanhado	Extraído no Lugar dos Carvalinhos, Prado (Vila Verde)	216	Isabel Maria Fernandes
B8	Barro preto	Extraído no Lugar dos Carvalinhos, Prado (Vila Verde)	217	Isabel Maria Fernandes
B9	Barro acinzentado	Extraído no Lugar das Tijosas, Oleiros (Vila Verde)	218	Isabel Maria Fernandes
B10	Barro alaranjado	Extraído nas Bouças do Libão, Cabanelas (Vila Verde)	219	Isabel Maria Fernandes
B11	Barro branco	Extraído junto ao Centro Comercial Bolívar, em Arcozelo (Barcelos)	306	Isabel Maria Fernandes
B12	Barro amarelado	Extraído junto ao Centro Comercial Bolívar, em Arcozelo (Barcelos)	307	Isabel Maria Fernandes
B13	Barro	Extraído na freguesia da Lama (Barcelos)	552	Isabel Maria Fernandes
B14	Barro	Extraído na freguesia da Lama (Barcelos) Lama, Barcelos	553	Isabel Maria Fernandes

ANÁLISE QUÍMICA

A análise química das amostras foi efectuada por espectrometria de fluorescência de raios X no Laboratório de Análises Químicas da TecMinho, sediado em Guimarães.

O quadro I apresenta a composição química para cada amostra, normalizada a 100 % em peso (Castro 1997 e Castro1997a).

Quadro I – Composição química das amostras analisadas

Constituinte	E1	E2	E3	E4	E5	E6
SiO ₂ (%)	64.9	60.9	61.0	59.4	60.3	60.8
Al ₂ O ₃ (%)	21.8	23.8	24.6	26.0	25.4	26.4
Fe ₂ O ₃ (%)	3.97	5.80	5.43	5.44	5.16	4.73
K ₂ O (%)	2.97	3.00	2.80	2.85	2.84	2.91
MgO (%)	0.75	1.18	0.84	0.92	1.04	0.68
CaO (%)	0.50	0.26	0.18	0.12	0.13	0.07
TiO ₂ (%)	0.90	0.97	0.97	1.07	1.11	0.99
Na ₂ O (%)	0.87	1.00	0.82	0.82	0.82	0.77
Mn (ppm)	170	360	200	290	280	300
Rb (ppm)	320	410	310	310	330	350
Sr (ppm)	210	140	310	110	110	100
Zr (ppm)	290	280	310	320	310	470
Ba (ppm)	970	1100	1060	930	960	890
Cr (ppm)	150	80	50	90	80	50

Constituinte	E7	E8	E9	E10	E11	E12
SiO ₂ (%)	61.2	60.6	63.5	61.7	58.9	59.9
Al ₂ O ₃ (%)	23.1	22.3	18.9	21.6	26.5	24.1
Fe ₂ O ₃ (%)	5.49	6.71	6.73	6.63	5.50	5.17
K ₂ O (%)	3.17	2.86	2.95	2.64	2.99	3.45
MgO (%)	0.95	1.72	1.83	1.46	0.98	1.37

CaO (%)	0.21	0.31	0.43	0.20	0.11	0.41
TiO₂ (%)	0.97	1.07	0.89	0.95	0.99	1.05
Na₂O (%)	0.97	0.87	1.12	1.12	0.72	0.97
Mn (ppm)	200	350	590	320	270	290
Rb (ppm)	370	370	240	270	430	430
Sr (ppm)	240	130	120	120	80	100
Zr (ppm)	290	260	230	230	270	330
Ba (ppm)	1110	900	920	940	620	700
Cr (ppm)	120	90	160	110	60	50

Constituente	E13	E14	E15	E16	B1	B2
SiO₂ (%)	61.8	59.6	61.9	61.0	61.8	60.4
Al₂O₃ (%)	23.9	25.7	23.9	23.5	19.8	25.6
Fe₂O₃ (%)	5.15	5.47	5.09	6.21	6.84	6.33
K₂O (%)	2.78	2.97	2.65	3.00	3.58	1.95
MgO (%)	0.89	0.86	0.74	0.51	2.34	0.15
CaO (%)	0.14	0.13	0.22	0.11	0.18	0.04
TiO₂ (%)	1.01	1.01	0.98	1.04	1.31	1.09
Na₂O (%)	0.92	0.80	0.95	0.92	0.82	0.82
Mn (ppm)	200	200	150	210	390	150
Rb (ppm)	370	430	420	370	310	70
Sr (ppm)	180	120	280	170	190	40
Zr (ppm)	290	290	330	440	410	320
Ba (ppm)	710	620	1000	960	1480	730
Cr (ppm)	120	70	50	120	120	120

Constituente	B3	B4	B5	B6	B7	B8
SiO₂ (%)	59.9	58.0	62.0	57.2	59.4	62.3
Al₂O₃ (%)	22.8	34.3	19.6	21.7	25.3	19.1
Fe₂O₃ (%)	7.07	1.26	6.05	10.4	6.62	6.77
K₂O (%)	3.01	1.78	3.49	2.92	2.37	3.42
MgO (%)	1.71	< 0.10	2.71	2.01	0.88	2.60
CaO (%)	0.19	0.02	0.40	0.16	0.09	0.29

TiO₂ (%)	1.18	1.19	1.33	1.52	1.11	1.29
Na₂O (%)	0.74	0.57	1.00	0.67	0.67	0.82
Mn (ppm)	440	100	400	330	290	320
Rb (ppm)	270	240	280	380	350	350
Sr (ppm)	190	100	190	150	190	170
Zr (ppm)	360	720	400	270	240	310
Ba (ppm)	1220	520	1710	950	860	1420
Cr (ppm)	100	800	130	120	160	70

Constituinte	B9	B10	B11	B12	B13	B14
SiO₂ (%)	62.5	59.9	58.4	59.0	59.5	59.2
Al₂O₃ (%)	22.2	25.9	35.5	26.9	29.0	29.0
Fe₂O₃ (%)	5.81	6.21	0.74	7.10	2.63	2.84
K₂O (%)	2.52	1.99	1.04	1.64	2.60	2.70
MgO (%)	1.46	0.38	< 0.10	< 0.10	0.94	0.94
CaO (%)	0.05	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01
TiO₂ (%)	1.42	1.16	0.87	1.01	0.95	0.93
Na₂O (%)	0.54	0.57	0.42	0.52	0.62	0.62
Mn (ppm)	290	600	100	230	230	310
Rb (ppm)	150	140	100	140	500	570
Sr (ppm)	130	70	410	530	80	120
Zr (ppm)	570	400	550	560	780	830
Ba (ppm)	1390	840	450	690	580	510
Cr (ppm)	250	140	90	60	70	70

Aplicando a metodologia estatística descrita noutros artigos (Castro 1997 e Castro1997a), conclui-se que as amostras B13 e B14 (Freguesia de Lama) formam um grupo claramente distinto, enquanto as amostras B4 e B11 (barros brancos de Manhente e de Arcozelo) formam outro grupo distinto. A amostra B12, de Arcozelo, muito mais rica em ferro que as anteriores não agrupa com nenhuma outra amostra. O quadro II apresenta os teores médios e respectivos desvios padrão (d.p.), para estes grupos.

Quadro II – Composição química média e respectivo desvio padrão (d.p.), para as amostras de barro da Lama, Manhente e Arcozelo

Constituinte	Barro - Lama	d.p.	Barro branco Manhente/Arcozelo	d.p.	Barro amarelo Arcozelo	d.p.
SiO₂ (%)	59.3	0.2	58.1	0.4	59.0	----

Al₂O₃ (%)	29.0	0.0	34.9	0.8	26.9	----
Fe₂O₃ (%)	2.74	0.14	1.00	0.37	7.10	----
K₂O (%)	2.65	0.07	1.41	0.53	1.64	----
MgO (%)	0.94	0.00	0.26	0.18	< 0.10	----
CaO (%)	0.01	0.00	0.03	0.01	0.04	----
TiO₂ (%)	0.94	0.01	1.18	0.02	1.01	----
Na₂O (%)	0.62	0.0	0.50	0.11	0.52	----
Mn (ppm)	270	50	100	0.0	230	----
Rb (ppm)	530	60	180	90	140	----
Sr (ppm)	100	30	250	220	530	----
Zr (ppm)	810	40	640	120	560	----
Ba (ppm)	550	50	790	50	690	----
Cr (ppm)	70	0	100	10	60	----

Considerando as amostras provenientes da região situada entre Prado e Cabanelas/Cruto, bem mais parecidas entre si do que as anteriores amostras, conclui-se que as amostras etnográficas apresentam composição química significativamente diferente das amostras de barro.

O quadro III resume os resultados obtidos, tendo-se aceite que as amostras etnográficas de origem menos bem conhecida são, em face da sua composição química, originárias desta região Prado/Cruto. Observe-se que as diferenças, embora pequenas, são significativas para um nível de probabilidade de 95%. Observe-se ainda que as amostras etnográficas apresentam uma menor variabilidade de composição química do que as amostras de barro. Isto indicia que a recolha de barros para o fabrico de peças cerâmicas deverá ser feita numa área geográfica mais restrita do que a indicada e, eventualmente, com cuidados de selecção da qualidade do barro mais apurados do que os utilizados nesta recolha.

Quadro III – Composição química média e respectivo desvio padrão (d.p.), para as amostras etnográficas e de barros da região compreendida entre Prado e Cruto

Constituinte	Prado-Cruto Etnográficas	d.p.	Prado-Cruto barros	d.p.	Prado-Cruto Etno + barros	d.p.
SiO₂ (%)	61.1	1.6	60.6	1.8	60.9	1.7
Al₂O₃ (%)	23.8	2.0	22.4	2.7	23.3	2.3
Fe₂O₃ (%)	5.53	0.74	6.89	1.4	6.02	1.2
K₂O (%)	2.92	0.19	2.81	0.63	2.88	0.40
MgO (%)	1.04	0.38	1.59	0.94	1.24	0.68
CaO (%)	0.22	0.13	0.16	0.12	0.20	0.13
TiO₂ (%)	1.00	0.06	1.27	0.15	1.10	0.16

Na₂O (%)	0.90	0.12	0.74	0.14	0.84	0.15
Mn (ppm)	270	110	360	120	300	120
Rb (ppm)	370	60	250	120	320	90
Sr (ppm)	150	70	140	60	150	70
Zr (ppm)	310	60	360	100	330	80
Ba (ppm)	900	160	1180	350	1000	270
Cr (ppm)	90	30	130	50	110	40

Uma análise de detalhe dos resultados compilados no quadro anterior permite formar 5 grupos significativamente distintos:

Grupo I – constituído pelas amostras etnográficas E4, E5, E6, E11 e E14, sendo 4 dentre elas fabricadas seguramente em Parada de Gatim.

Grupo II – constituído pelas amostras etnográficas E3, E7, E13, E15 e E16 e de barro B7, sendo todas peças seguramente fabricadas em Parada de Gatim/S. Mamede de Escariz. Uma delas é seguramente fabricada com barro de Carvalhinhos, sendo a amostra de barro B7 extraída nessa mesma localidade.

Grupo III – constituído pelas amostras etnográficas E2, E8 e E10 e de barro B3, sendo uma delas seguramente fabricada em Parada de Gatim/S. Mamede de Escariz e sendo o barro de Cruto.

Grupo IV – constituído pelas amostras de barro B1, B5 e B8, sendo 2 dos barros de Carvalhinhos e outro utilizado em Parada de Gatim.

Grupo V – constituído pelas amostras de barro B2 e B10, uma de barro de Cruto e outra de Cabanelas, recolhidas a escassa distância de menos de 1000 m.

As amostras B6, E1 e E9 não se incluem em nenhum dos grupos formados, nem formam qualquer grupo entre si. O quadro seguinte resume as características químicas destes grupos. Observe-se que as diferenças entre os vários grupos não são muito grandes, sendo, no entanto, significativas para o nível de 95 % de probabilidade.

Quadro IV – Composição química média e respectivo desvio padrão (d.p.), dos grupos de amostras etnográficas e de barros

Constituinte	Grupo I	d.p.	Grupo II	d.p.	Grupo III	d.p.	Grupo IV	d.p.	Grupo V	d.p.
SiO ₂ (%)	59.9	0.7	61.1	1.0	60.8	0.8	62.0	0.3	60.2	0.4
Al ₂ O ₃ (%)	25.7	0.9	24.1	0.8	22.6	0.9	19.5	0.4	25.8	0.2
Fe ₂ O ₃ (%)	5.25	0.29	5.63	0.59	6.55	0.54	6.55	0.44	6.27	0.08
K ₂ O (%)	3.00	0.23	2.79	0.28	2.88	0.17	3.50	0.08	1.97	0.03
MgO (%)	0.98	0.23	0.80	0.15	1.61	0.29	2.55	0.19	0.27	0.16
CaO (%)	0.16	0.12	0.16	0.05	0.24	0.06	0.29	0.11	0.04	0.00
TiO ₂ (%)	1.04	0.05	1.01	0.05	1.04	0.11	1.31	0.02	1.13	0.05
Na ₂ O (%)	0.82	0.08	0.88	0.11	0.93	0.16	0.88	0.10	0.70	0.18
Mn (ppm)	270	40	210	50	370	50	370	40	380	320
Rb (ppm)	380	60	370	30	330	70	310	40	110	50
Sr (ppm)	100	10	230	60	150	30	180	10	60	20
Zr (ppm)	330	70	320	70	280	60	370	60	360	60
Ba (ppm)	790	160	950	140	1040	150	1540	150	790	80
Cr (ppm)	70	20	100	40	100	10	110	30	130	10

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise térmica diferencial e termogravimétrica simultânea (ATD/ATG) foi efectuada sobre as amostras de argilas, num equipamento modelo SDT 2960 da marca TA Instruments, disponível no Laboratório de Análises Químicas da TecMinho, em Guimarães. A análise foi efectuada com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/minuto, dando origem a gráficos do tipo dos representados nas figuras 1 e 2. A primeira figura ilustra a diferença de temperatura em relação a uma referência que não apresenta efeitos térmicos no arrefecimento. Deste modo, verifica-se a cerca de 400 °C o início de um efeito endotérmico, o que significa que a amostra terá absorvido calor, para sofrer uma transformação durante o aquecimento. Pelo contrário, a cerca de 950 °C, aparece um efeito térmico exotérmico, evidenciando uma libertação de calor por parte da amostra. A figura 2 ilustra a variação de peso da amostra durante o aquecimento, referenciando-se o peso inicial como 100%. Este gráfico ilustra que a cerca de 400 °C a amostra perde uma quantidade importante da sua massa, resultante da decomposição da argila, com libertação de vapor de água. Este tipo de comportamento é hoje bem conhecido para as argilas do tipo caulínico, correspondendo a transformações cujos intervalos de temperaturas variam de acordo com a respectiva ordem cristalina. Por vezes, é detectável também um efeito térmico e de perda de peso a temperaturas próximas dos 200 °C.

Figura 1 - Curva de variação da temperatura da amostra (ATD) - amostra B4.

Figura 2 - Curva de variação de peso da amostra (ATG) - amostra B4.

No presente estudo, registaram-se as temperaturas correspondentes aos picos das transformações. De um modo geral, o pico de uma transformação no diagrama de ATD, apresenta a mesma temperatura que a do pico da derivada da perda de peso. Apresenta-se, também, para as várias amostras estudadas, a perda de peso percentual (Δ peso), evidenciada pelas amostras, na gama de temperaturas correspondentes às transformações, e ainda a perda de peso total evidenciada entre 200 °C e 1000 °C.

O Quadro V resume os resultados obtidos.

Quadro V - Resultados dos ensaios de ATD/ATG realizados sobre amostras de barro

Amostra	T _{pico}	Δ peso	T _{pico}	Δ peso	T _{pico}	Δ peso	Δ peso 200-1000
B1	235	0,26%	470	4,3 %	901	0,32%	5,0 %
B4	----	----	416	9,4 %	972	0 %	9,9 %
B5	230	0,14%	453	4,0 %	896	0,19%	4,5 %
B6	247	0,36%	452	7,0 %	884	0,07%	8,0 %
B7	236	0,10%	454	6,2 %	956	0,14%	9,1 %
B8	----	----	452	4,5 %	859	0,18%	5,0 %
B9	245	0,35%	453	2,9 %	892	0,07%	3,7 %
B10	256	0,56%	471	4,5 %	924	0,3 %	5,6 %
B11	----	----	482	5,7 %	981	0,16%	6,0 %
B12	287	0,69%	481	5,7 %	919	0,30%	6,7 %
B13	280	0,26%	470	5,4 %	963	0,35%	6,1 %
B14	275	0,23%	470	5,1 %	968	0,37%	6,0 %

Agrupando as amostras pelo valor da temperatura do pico mais importante (situado entre 400 °C e 500 °C), verificamos que as amostras B5, B6, B7, B8 e B9, incluindo todas as de Carvalhinhos e as amostras de Tijosas, Oleiros e Picoto, Prado, apresentam um pico a 453 °C \pm 1 °C, sendo esta uma característica muito particular das argilas daquela origem.

Por outro lado, as amostras B1, B10, B13 e B14, têm o pico situado a $471\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto as amostras B11 e B12, ambas de Arcozelo, Barcelos, apresentam o pico situado a $482\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra B4, de Manhente, tem o pico situado a uma temperatura inferior às demais: $416\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A temperatura a que se dá a decomposição da matéria argilosa é, pois, específica da constituição mineralógica do barro, a qual é, por sua vez, característica do local de onde ele é extraído. Apesar das evidências aqui detectadas, este tipo de análise apresenta reduzido interesse para a determinação da proveniência de fragmentos cerâmicos arqueológicos. Com efeito, como após a cozedura do barro, estas transformações são irreversíveis, é impossível, pela ATD/ATG determinar o tipo de barro que presidiu à fabricação das peças. No entanto, numa situação em que, durante uma intervenção arqueológica na zona de um antigo forno ou de uma oficina olárica apareçam vestígios de barro não cozido, este material poderá constituir um muito valioso achado, para determinar a proveniência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Castro1997 - F. CASTRO, P. OLIVEIRA, I. FERNANDES - *Development of a methodology for the estimation of the provenance of archaeological ceramics*, Congrès International d'Archéologie Médiévale, Brugges, 1997

Castro1997a - Fernando Castro - *A análise química como auxiliar na determinação de origem de fragmentos cerâmicos arqueológicos*. Revista Olaria, nº 2, 1997