

RESEARCH ARTICLE

# ANÁLISE QUÍMICO-MINERALÓGICA DE PIGMENTOS PRETOS RESGATADOS NA ESCAVAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO CANTAGALO I, BRASIL

## *Chemical-Mineralogical Analysis of Black Pigments Recovered from the Excavation of the Pedra do Cantagalo I Archaeological Site, Brazil*

*Luis Carlos Duarte Cavalcante, Gilciane Lima do Nascimento*

Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí, Brasil  
(✉ [cavalcanteufpi@ufpi.edu.br](mailto:cavalcanteufpi@ufpi.edu.br))

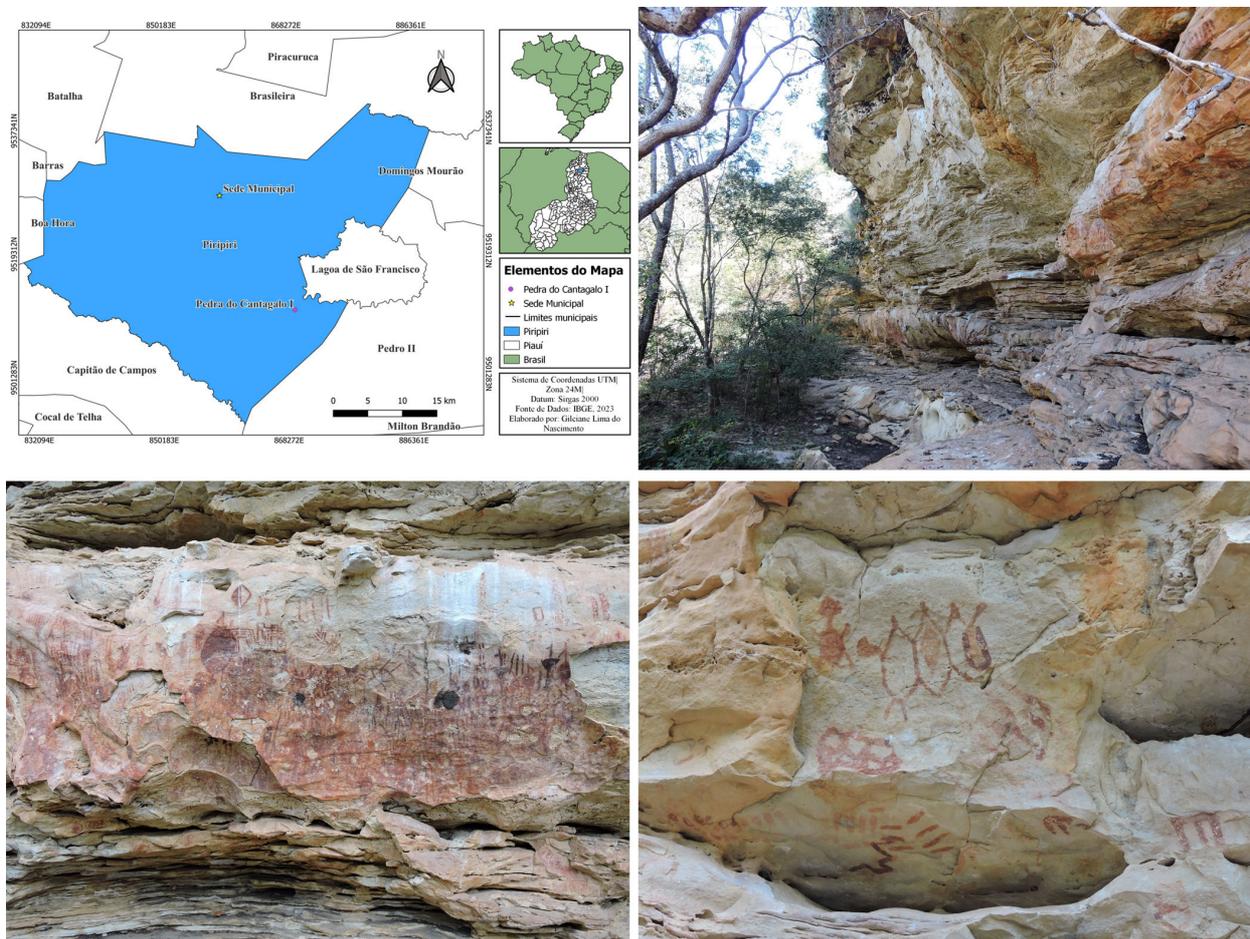


Figura 1. Localização do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I. Vista panorâmica do abrigo arenítico e detalhes das pinturas rupestres.

**RESUMO.** Este trabalho foi dedicado à caracterização químico-mineralógica de pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, localizado no município de Piriapiri, no norte do Piauí, Brasil. Amostras representativas desses materiais pictóricos foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF),

Recebido: 19/11/2024. Aceito: 5/12/2024. Publicado: 14/12/2024.

difratometria de raios X (DRX) do pó, espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Uma sondagem magnética foi realizada pela aproximação das amostras a um pequeno ímã permanente. O teor de ferro nos pigmentos, como determinado por EDXRF, aqui expresso como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , varia de 8,5(2) massa% a 92,2(9) massa%. Os dados de DRX mostram que esses materiais pictóricos contêm hematita, maghemita, óxido de manganês, óxido de bário e manganês, quartzo, caulinita, anatásio e feldspato como fases minerais cristalinas. Pela avaliação dos dados de composição química e de DRX, pode-se concluir que as espécies ferruginosas componentes de algumas amostras têm uma estrutura cristalográfica com muito baixa cristalinidade. Os espectros FTIR mostram a ocorrência de carvão vegetal na maioria das amostras e os demais sinais vibracionais são compatíveis com os dados de EDXRF, DRX e Mössbauer. Em síntese, o conjunto geral dos resultados obtidos aponta para a ocorrência de quatro composições químico-mineralógicas distintas para os pigmentos pretos aqui investigados: (i) uma à base de espécies ferruginosas e com caráter magnético (amostra PCI.2021.231), (ii) uma à base de carvão vegetal em mistura com espécies ferruginosas e sem caráter magnético (amostras PCI.2021.446 e PCI.2021.484), (iii) uma à base de espécies contendo manganês e bário em mistura com espécies ferruginosas em baixo teor e sem caráter magnético (amostra PCI.2021.441) e (iv) uma à base de carvão vegetal em mistura com espécies ferruginosas, feldspato, anatásio e, majoritariamente, quartzo e sem caráter magnético (amostra PCI.2021.368).

**PALAVRAS-CHAVE.** Pigmentos pretos, carvão vegetal, óxido de manganês, óxido de bário e manganês, hematita, maghemita, arqueometria, Pedra do Cantagalo I, Brasil.

**ABSTRACT.** This work was dedicated to the chemical-mineralogical characterization of black pigments recovered from the excavation of the Pedra do Cantagalo I archaeological site, located in the municipality of Piripiri, in northern Piauí, Brazil. Representative samples of these pictorial materials were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), powder X-ray diffractometry (XRD),  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). A magnetic prospection was carried out by bringing the samples close to a small permanent magnet. The iron content in the pigments, as determined by EDXRF, expressed here as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ranges from 8.5(2) mass% to 92.2(9) mass%. The XRD data show that these pictorial materials contain hematite, maghemite, manganese oxide, barium and manganese oxide, quartz, kaolinite, anatase, and feldspar as crystalline mineral phases. By evaluating the chemical composition and XRD data, it can be concluded that the ferruginous species present in some samples have a crystallographic structure with very low crystallinity. The FTIR spectra show the occurrence of charcoal in most of the samples, and the other vibrational signals are compatible with the EDXRF, XRD, and Mössbauer data. In summary, the overall results obtained indicate the occurrence of four different chemical-mineralogical compositions for the black pigments investigated here: (i) one based on ferruginous species with magnetic properties (sample PCI.2021.231), (ii) one composed of charcoal mixed with ferruginous species and without magnetic properties (samples PCI.2021.446 and PCI.2021.484), (iii) one based on species containing manganese and barium mixed with low content of ferruginous species and without magnetic properties (sample PCI.2021.441), and (iv) one consisting of charcoal mixed with ferruginous species, feldspar, anatase, and predominantly quartz, and without magnetic properties (sample PCI.2021.368).

**KEYWORDS.** Black pigments, charcoal, manganese oxide, barium and manganese oxide, hematite, maghemite, archaeometry, Pedra do Cantagalo I, Brazil.

## INTRODUÇÃO

O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Figura 1) está localizado no baixo vale do riacho Corrente, no povoado Jardim, a aproximadamente 30 km do centro da sede municipal de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil. Consiste de um abrigo sob-rocha esculpido por erosão diferencial em arenito da Formação Cabeças, Membro-Oeiras, contendo mais de 1900 pinturas rupestres

distribuídas pelas paredes, saliências e reentrâncias, entre as quais foram catalogadas figuras geométricas, carimbos de mãos, antropomorfos e zoomorfos pintados nas cores preta, amarela, cinza, branca, rosa, vinho, alaranjada e majoritariamente em várias tonalidades de vermelha, observando-se muitas recorrências dos motivos pintados e sobreposição entre as figuras representadas (Cavalcante & Rodrigues 2010; Cavalcante *et al.* 2014). Gravuras rupestres também são encontradas nas pare-

des e no piso rochoso do abrigo, destacando-se o grande número de cúpulas e de pilões, sobressaindo-se, ainda, a ocorrência de gravuras pintadas, uma raridade em sítios arqueológicos brasileiros. Acredita-se que os pilões existentes no piso do abrigo possam ter sido utilizados na preparação de tintas minerais ou usados para macerar vegetais. Na superfície do solo da área abrigada e do entorno do sítio foram encontrados vestígios de cultura material, tais como líticos lascados e polidos, fragmentos cerâmicos, pigmentos minerais de cores variadas e um moedor com resíduos de pigmentos amarelo e vermelho (Cavalcante & Rodrigues 2010; Cavalcante *et al.* 2014).

Três intervenções em subsuperfície foram realizadas, duas em 2014 e uma em 2021, das quais vestígios de cultura material foram resgatados, sendo que amostras de pigmentos pretos foram encontradas somente na última intervenção, em 2021. Concentrações de carvões encontrados em fogueiras bem estruturadas, evidenciadas na escavação desse abrigo rochoso, foram datadas pelo método do  $^{14}\text{C}$  como tendo idade de  $1180 \pm 30$  anos antes do presente (AP; resultado calibrado com 95% de probabilidade, 1070 a 960 anos AP) (Cavalcante *et al.* 2017). O conjunto de evidências como um todo encontra-se sob investigação desde outubro de 2009 (Cavalcante *et al.* 2014; Cavalcante 2018).

Neste trabalho em específico, aborda-se a análise arqueométrica de pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio Pedra do Cantagalo I, objetivando-se acessar a composição químico-mineralógica desses materiais pictóricos, além de verificar neles a ocorrência, ou não, de caráter magnético. O estímulo para desenvolvê-lo surgiu da necessidade de complementar o acervo de informações, especialmente no que diz respeito aos pigmentos minerais, que está em construção sobre esse sítio arqueológico rico em diversificados vestígios de atividade humana antiga, no qual numerosos trabalhos experimentais foram conduzidos, envolvendo sobretudo alunos da graduação e do mestrado em Arqueologia da Universidade Federal do Piauí (Cavalcante *et al.* 2014; Cavalcante 2018).

### **Pigmentos pretos em sítios arqueológicos brasileiros**

No Brasil, pesquisas arqueométricas com pigmentos pretos ainda são pouco numerosas, havendo escassas publicações que podem ser mencionadas. Na região Sudeste do país podem ser citados um trabalho do Estado de São Paulo e outro do Estado de Minas Gerais:

- Sallum *et al.* (2018) investigaram a composição de pinturas pretas em cerâmicas Tupí pré-coloniais decoradas, oriundas do sítio arqueológico Gramado, localizado no município de Brotas, Estado de São Paulo, trabalho no qual os autores encontraram uma composição à base de manganês, a partir do que presumiram que a pintura tenha sido feita com óxido de manganês.

- Faria *et al.* (2011) analisaram filmes pictóricos de pinturas rupestres pretas do Abrigo Norte do Janelão, localizado no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, em Minas Gerais, estudo no qual encontraram uma composição à base de carvão.

Na região Nordeste do país, a quantidade de trabalhos abordando a investigação arqueométrica de pigmentos pretos também é pouco expressiva, ainda que numericamente superior, em relação ao Sudeste do Brasil.

- Lage (2007) encontrou uma composição à base de carvão em pinturas rupestres pretas de sítios arqueológicos do sudeste do Estado do Piauí, mas verificou que a origem do carvão é variada: carvão oriundo de ossos queimados e triturados, encontrado em pinturas de sítios situados na zona de afloramento calcário; e carvão de origem vegetal, encontrado em pinturas de abrigos areníticos.

- Do Parque Nacional Vale do Catimbau, em Pernambuco, Fontes (2010) analisou filmes pictóricos de pinturas rupestres pretas dos sítios arqueológicos Alcobaça e Caiana, nos quais encontrou uma composição à base de manganês, concluindo que o pigmento empregado na realização das pinturas foi o  $\text{MnO}_2$ .

- Cavalcante (2012) analisou o filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, localizado no município de Píripiri, e o filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio arqueológico Pedra da Gameleira, localizado no município de Castelo do Piauí, ambos no Estado do Piauí. Na pintura preta do sítio Pedra do Cantagalo I foi encontrada uma composição à base de hematita com carbono, presumidamente oriundo de carvão vegetal, enquanto na pintura preta do sítio Pedra da Gameleira foi encontrada uma composição à base de carbono, possivelmente carvão vegetal, segundo colocado pelo autor.

- O filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, localizado no município de Píripiri, no Estado do Piauí, foi analisado por Cavalcante *et al.* (2013), traba-

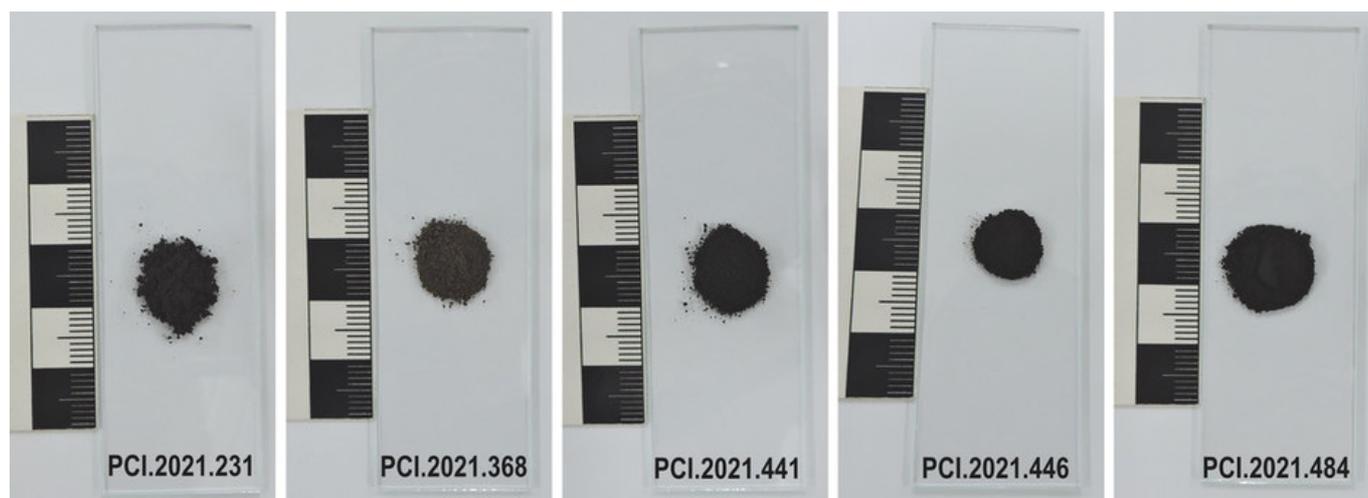


Figura 2. Aspecto das amostras de pigmentos pretos após a pulverização.

lho no qual foi encontrada uma composição à base de carbono, sugerindo o uso de carvão para a realização da pintura rupestre investigada.

- Em um trabalho posterior ao de Cavalcante (2012), a mesma amostra de filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio Pedra do Cantagalo I, previamente investigada, foi analisada por Cavalcante e colaboradores (2014), mas acrescentando a espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  em geometria de retroespalhamento de raios gama, como uma ferramenta específica para a sondagem analítica de superfícies, o que possibilitou um detalhamento maior das espécies ferruginosas constituintes do filme pictórico preto da pintura referida, tendo sido evidenciada a ocorrência de maghemita, além da hematita que já havia sido encontrada (Cavalcante 2012). Com esse dado inédito, a composição do filme de tinta da mencionada pintura rupestre preta do sítio Pedra do Cantagalo I foi atualizada com os constituintes hematita (óxido de ferro predominante), maghemita (em concentração intermediária) e carbono, presumidamente oriundo de carvão vegetal.
- Lopes (2018) analisou o filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio arqueológico Ponta da Serra Negra, localizado na zona de proteção do Parque Nacional de Sete Cidades, no Estado do Piauí, tendo encontrado uma composição à base de carbono amorfo, atribuído pela autora a carvão vegetal.
- Uma amostra de uma pintura rupestre preta residual do sítio arqueológico da Ema, localizado no município de Inhuma, Estado do Piauí, foi anali-

sada por Moura *et al.* (2023), tendo sido encontrada uma composição à base de carbono amorfo, apontado pelos autores como proveniente de carvão vegetal.

## PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Das sete amostras de pigmentos pretos resgatadas em 2021 da escavação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, as cinco de maior dimensão (PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441, PCI.2021.446 e PCI.2021.484) foram selecionadas para investigação neste trabalho. No laboratório, os espécimes selecionados foram pulverizados usando um almofariz e pistilo de ágata, e os pós obtidos (Figura 2) foram submetidos ao ensaio magnético e às análises arqueométricas (determinação de composição química elementar por fluorescência de raios X, análise das fases cristalinas por difratometria de raios X, identificação de espécies ferruginosas por espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  e análises complementares por espectroscopia no infravermelho).

A prospecção inicial para detectar a ocorrência, ou não, de caráter magnético nos materiais pictóricos investigados foi realizada usando um pequeno ímã permanente de mão. O ensaio se deu pela aproximação do ímã às amostras, que deveriam mostrar maior ou menor atração ao ímã, conforme a intensidade magnética do pigmento, ou total ausência de atração nos casos de magnetização nula do material investigado.

A determinação da composição química elementar das amostras foi realizada por espectroscopia de fluo-

Tabela 1. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

	Teor de óxidos/massa%				
	PCI.2021.231	PCI.2021.368	PCI.2021.441	PCI.2021.446	PCI.2021.484
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92,2(9)	25,5(9)	8,5(2)	79,8(7)	78,7(9)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25(7)	10,42(9)	3,4(2)	6,2(2)	7,1(3)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,64(4)	2,89(4)	0,83(2)	4,08(5)	4,34(9)
SiO <sub>2</sub>	2,11(3)	51,1(1)	3,12(7)	4,73(6)	4,3(1)
TiO <sub>2</sub>	0,67(1)	5,74(9)	0,26(3)	0,616(6)	0,76(3)
CaO	0,099(8)	0,87(3)		0,19(1)	0,250(9)
K <sub>2</sub> O	0,130(4)	1,04(3)	0,372(9)	0,151(7)	0,05(2)
SO <sub>3</sub>	0,31(1)	1,13(2)	0,31(1)	0,95(1)	1,25(5)
MnO <sub>2</sub>			68,5(1)	0,102(8)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,070(3)	0,096(3)	0,110(3)	0,159(2)	0,168(8)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,151(8)	0,404(7)	0,208(9)	0,399(6)	0,60(3)
BaO	0,01(1)		10,0(3)		
Cl	0,198(8)	0,49(2)	0,156(5)	0,388(3)	0,57(2)
MgO			3,2(9)	1,9(8)	1,63(9)
CuO	0,019(1)	0,143(8)	0,141(7)	0,017(1)	0,019(1)
SbO		0,002(1)			
SnO <sub>2</sub>	0,003(3)	0,002(1)			0,003(1)
CdO		0,004(1)		0,005(1)	0,005(1)
PdO		0,002(1)		0,002(1)	0,001(1)
Ag <sub>2</sub> O	0,002(1)	0,002(1)		0,002(1)	0,002(1)
MoO <sub>3</sub>		0,002(1)	0,007(1)		0,002(1)
NbO	0,002(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,003(1)
ZrO <sub>2</sub>	0,036(6)	0,079(2)	0,010(1)	0,106(3)	0,070(2)
SrO	0,001(1)	0,008(1)	0,012(1)		
Rb <sub>2</sub> O	0,001(1)	0,004(1)			0,001(1)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,004(1)		0,027(2)	0,024(1)
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005(4)	0,016(1)	0,022(3)	0,123(1)	0,108(5)
PbO	0,005(3)	0,001(1)			
W	0,043(3)	0,040(2)		0,053(3)	0,057(5)
ZnO		0,014(1)	0,014(5)		
NiO	0,075(3)				
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,84(2)		

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como obtidos a partir dos teores médios calculados de três replicatas.

rescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) utilizando-se um espectrômetro portátil *Thermo Fisher Scientific Nilton XL3t*, equipado com tubo de raios X com um anodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD). O equipamento opera com uma voltagem

máxima de 50 kV, corrente de 200  $\mu$ A e 2 W de potência, usando uma câmera CCD acoplada, que permite visualizar o ponto no qual é realizada a medida experimental. As fases cristalinas dos materiais foram investigadas por difratometria de raios X (DRX) pelo

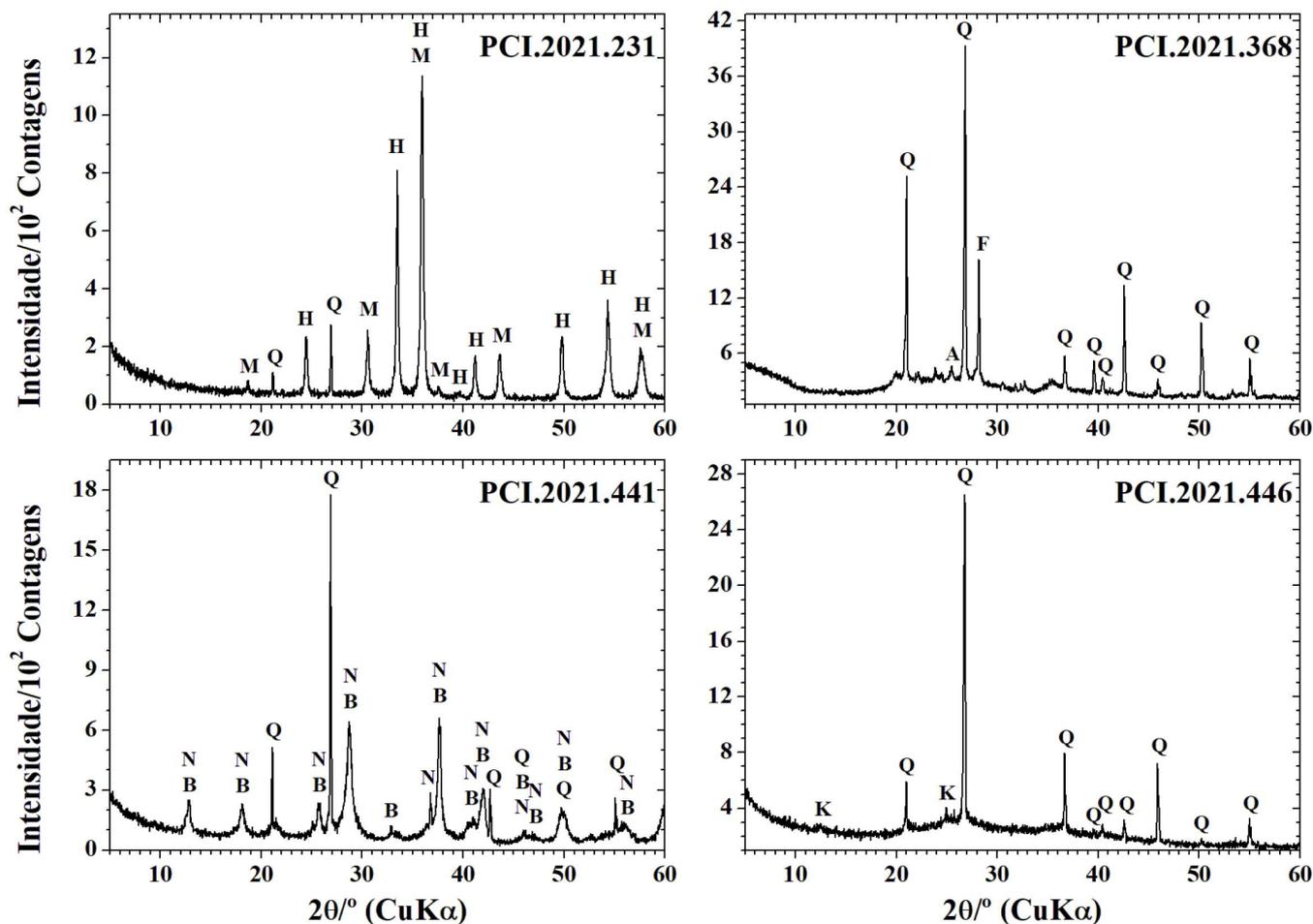


Figura 3. Perfis difratométricos obtidos para as amostras PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441 e PCI.2021.446. H = hematita, M = maghemita, N = óxido de manganês, B = óxido de bário e manganês, Q = quartzo, K = caulinita, A = anatásio, F = feldspato.

método do pó, usando um difratômetro *Shimadzu* XRD-6000, operando com tensão de 40,0 kV e corrente de 30 mA, equipado com tubo de raios X de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ). As medidas experimentais foram realizadas no intervalo de 5 a 60° ( $2\theta$ ), com velocidade de varredura de 1° ( $2\theta$ )  $\text{min}^{-1}$ . O silício foi usado como um padrão externo. As fases minerais foram identificadas qualitativamente por comparação com fichas cristalográficas JCPDS (1980). As espécies ferruginosas foram investigadas usando um espectrômetro Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  em geometria de retroespalhamento de raios  $\gamma$ , operando com aceleração constante de uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh e  $\sim 4$  mCi de atividade. As medidas experimentais foram realizadas com as amostras em temperatura ambiente,  $\sim 298 \text{ K}$ . Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação a uma folha de  $\alpha\text{Fe}$  em temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados numericamente por um algoritmo pelo método dos

mínimos quadrados, usando o programa de computador *WinNormos™ for Igor™* versão 6.1.

Medidas experimentais complementares por espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho foram realizadas com as amostras em pastilhas de KBr, usando um espectrômetro FTIR *Vertex 70* da *Bruker*, operando no modo transmitância, com varreduras na faixa de 4500 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 varreduras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sondagem feita com um pequeno ímã permanente de mão mostrou a ocorrência de caráter magnético, relativamente forte, na amostra PCI.2021.231, verificando-se forte atração das partículas do pó em resposta à aproximação do ímã. Nenhuma das demais amostras mostrou qualquer atração à aproximação do ímã.

Os dados de composição química elementar obtidos para os pigmentos minerais pretos, conforme determi-

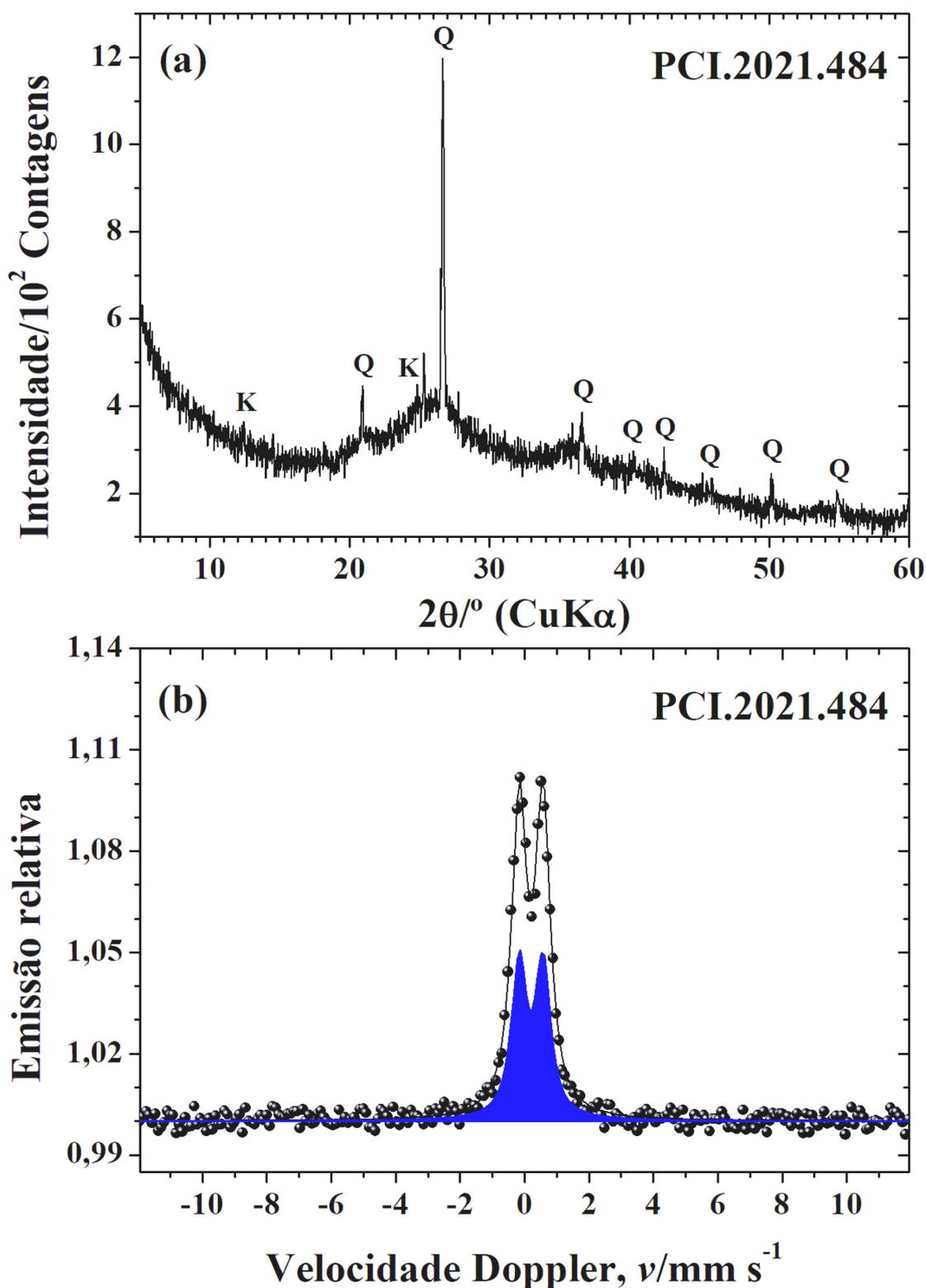


Figura 4. Perfil difratométrico (a) e espectro Mössbauer em temperatura ambiente (b) obtidos para a amostra PCI.2021.484. Q = quartzo, K = caulinita.

nada por EDXRF, expressos em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Os resultados apontam uma clara inhomogeneidade na constituição das amostras, mostrando marcante di-

ferenciação na composição química dos materiais pictóricos, embora sugiram, para a maioria dos espécimes, uma constituição majoritária por espécies ferruginosas e minerais contendo silício, alumínio e fósforo. Um alto teor de titânio foi encontrado na amostra PCI.2021.

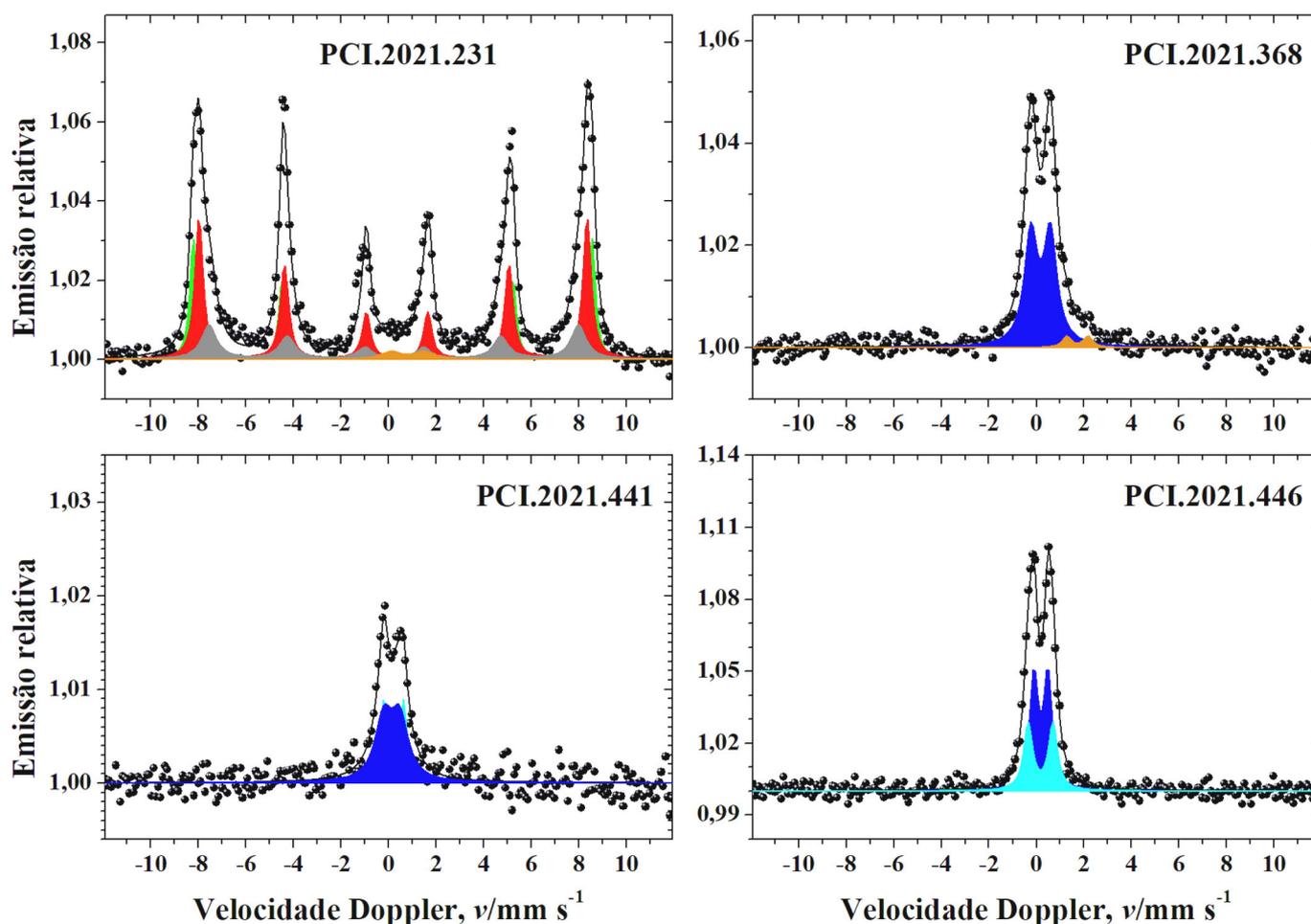


Figura 5. Espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  obtidos para as amostras de pigmento preto em temperatura ambiente,  $\sim 298\text{ K}$ .

368, e elevada concentração de manganês e bário foi detectada na PCI.2021.441. Teores expressivos de magnésio foram verificados na PCI.2021.441, PCI.2021.446 e PCI.2021.484; de enxofre nas amostras PCI.2021.368, PCI.2021.484 e PCI.2021.446; além de potássio na PCI.2021.368.

O ferro, conforme se observa na Tabela 1, é o elemento químico majoritário nos pigmentos pretos resgatados do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, com exceção da amostra PCI.2021.441. O teor desse metal, aqui expresso na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , varia de 8,5 (2) massa%, na PCI.2021.441, a 92,2(9) massa%, na PCI.2021.231.

As duas amostras de pigmentos pretos que mais se destacaram foram a PCI.2021.231 e a PCI.2021.441. As singularidades da PCI.2021.231 são a forte atração ao ímã permanente de mão e a elevada concentração de ferro: 92,2(9) massa% (teor expresso na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por outro lado, as singularidades da PCI.2021.441 são os altos teores de manganês e bário: 68,5(1) massa% (concentração expressa na forma de  $\text{MnO}_2$ ) e

10,0(3) massa% (concentração expressa na forma de  $\text{BaO}$ ), respectivamente.

A análise mineralógica desses materiais revelou perfis difratométricos compatíveis com a ocorrência de hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ficha JCPDS # 33-664), maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS # 39-1346), óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ , JCPDS # 44-141), óxido de bário e manganês ( $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ , JCPDS # 29-188), quartzo ( $\text{SiO}_2$ , JCPDS # 46-1045), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , JCPDS # 29-1488), anatásio ( $\text{TiO}_2$ , JCPDS # 21-1272) e feldspato como fases minerais cristalinas (Figuras 3 e 4).

Diferentemente da amostra PCI.2021.231, a PCI.2021.446 e a PCI.2021.484 não mostraram reflexões de Bragg típicas de espécies ferruginosas, o que era esperado para amostras com um teor de ferro tão expressivo como apontado pelos dados de EDXRF. Esse fato indica que as espécies ferruginosas componentes dessas duas amostras têm uma estrutura cristalográfica com muito baixa cristalinidade.

Espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  obtidos para as amostras dos materiais pictóricos em temperatura ambien-

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  para as amostras de pigmentos pretos em temperatura ambiente,  $\sim 298\text{ K}$ .

Amostra	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	AR/%
PCI.2021.231	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,379(4)	-0,20(1)	0,35(3)	51,98(8)	23(1)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,371(4)	-0,155(8)	0,42(4)	50,60(9)	38(2)
	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,331(9)	-0,01(2)	0,79(5)	48,2(2)	33(1)
	$\text{Fe}^{2+}$	0,90(2)	1,40(4)	1,04(8)		6,0(1)
PCI.2021.368	$\text{Fe}^{3+}$	0,279(6)	0,816(9)	0,66(1)		95,2(1)
	$\text{Fe}^{2+}$	1,82(6)	0,90(9)	0,5(1)		4,8(1)
PCI.2021.441	$\text{Fe}^{3+}$	0,30(5)	0,82(8)	0,3(3)		17,7(9)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,22(4)	0,67(9)	0,9(2)		82,3(9)
PCI.2021.446	$\text{Fe}^{3+}$	0,291(3)	0,58(3)	0,43(3)		60(1)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,277(7)	1,04(5)	0,46(4)		40(2)
PCI.2021.484	$\text{Fe}^{3+}$	0,303(3)	0,737(6)	0,552(9)		100(1)

$\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{Fe}$ ;  $2\varepsilon$  = deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar;  $\Gamma$  = largura de linha à meia altura;  $B_{hf}$  = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

te,  $\sim 298\text{ K}$ , são mostrados nas Figuras 4 e 5 e os parâmetros hiperfinos correspondentes encontram-se sumarizados na Tabela 2. Somente o espectro da PCI.2021.231 mostrou ordenamento magnético nessa temperatura, exibindo dois sextetos com parâmetros hiperfinos característicos de hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Cornell & Schwertmann 2003; Cavalcante *et al.* 2011, 2014, 2018, 2019; Lage *et al.* 2016; Cavalcante & Tostes 2017; Santos *et al.* 2018), correspondentes a 61% do ferro presente na amostra. Além disso, o espectro exibiu linhas de absorção de um terceiro sexteto atribuível à maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Cornell & Schwertmann 2003; Cavalcante *et al.* 2014; Lage *et al.* 2016), correspondente a 33% do ferro presente na PCI.2021.231. Esses resultados são consistentes com os dados de DRX e a ocorrência de maghemita é compatível com o caráter magnético detectado na sondagem realizada com o ímã permanente. Um duplete central atribuível a  $\text{Fe}^{2+}$  corresponde a 6% do ferro presente no espécime, com provável origem em estruturas de argilominerais.

Os espectros Mössbauer obtidos para as demais amostras de pigmentos pretos não exibiram ordenamento magnético em temperatura ambiente, mesmo contendo elevadas proporções de ferro, conforme atestam os

dados de EDXRF, exceto para a PCI.2021.441. Os espectros mostram somente dupletos centrais característicos de  $\text{Fe}^{3+}$  e, eventualmente, de  $\text{Fe}^{2+}$ , neste caso relativo a teores residuais. É muito provável que tais dupletos sejam oriundos de ferro preso em estruturas de silicatos, embora a origem a partir de óxidos ou oxidróxidos de ferro, de pequeno tamanho de partículas, não seja descartada.

Análises complementares foram realizadas por espectroscopia de absorção de energia no infravermelho, conforme ilustram as Figuras 6 e 7. O espectro FTIR coletado para a amostra PCI.2021.231 (Figura 6) mostra bandas de absorção de energia em  $\sim 465$  e  $\sim 538\text{ cm}^{-1}$  atribuíveis a vibrações Fe–O em hematita. Os sinais de absorção em  $\sim 455$ ,  $\sim 557$ ,  $\sim 617$  e  $\sim 663\text{ cm}^{-1}$  são típicos de vibrações Fe–O em maghemita, enquanto a banda de absorção em  $\sim 692\text{ cm}^{-1}$  é atribuível à vibração Si–O em quartzo (Cornell & Schwertmann 2003; Cavalcante *et al.* 2018; Silva 2018; Cavalcante & Nascimento 2022).

O espectro da amostra PCI.2021.368 (Figura 6) exibe uma banda de absorção de energia em  $\sim 476\text{ cm}^{-1}$  atribuível à vibração Fe–O, assim como atribuível à vibração Ti–O do anatásio (Cornell & Schwertmann

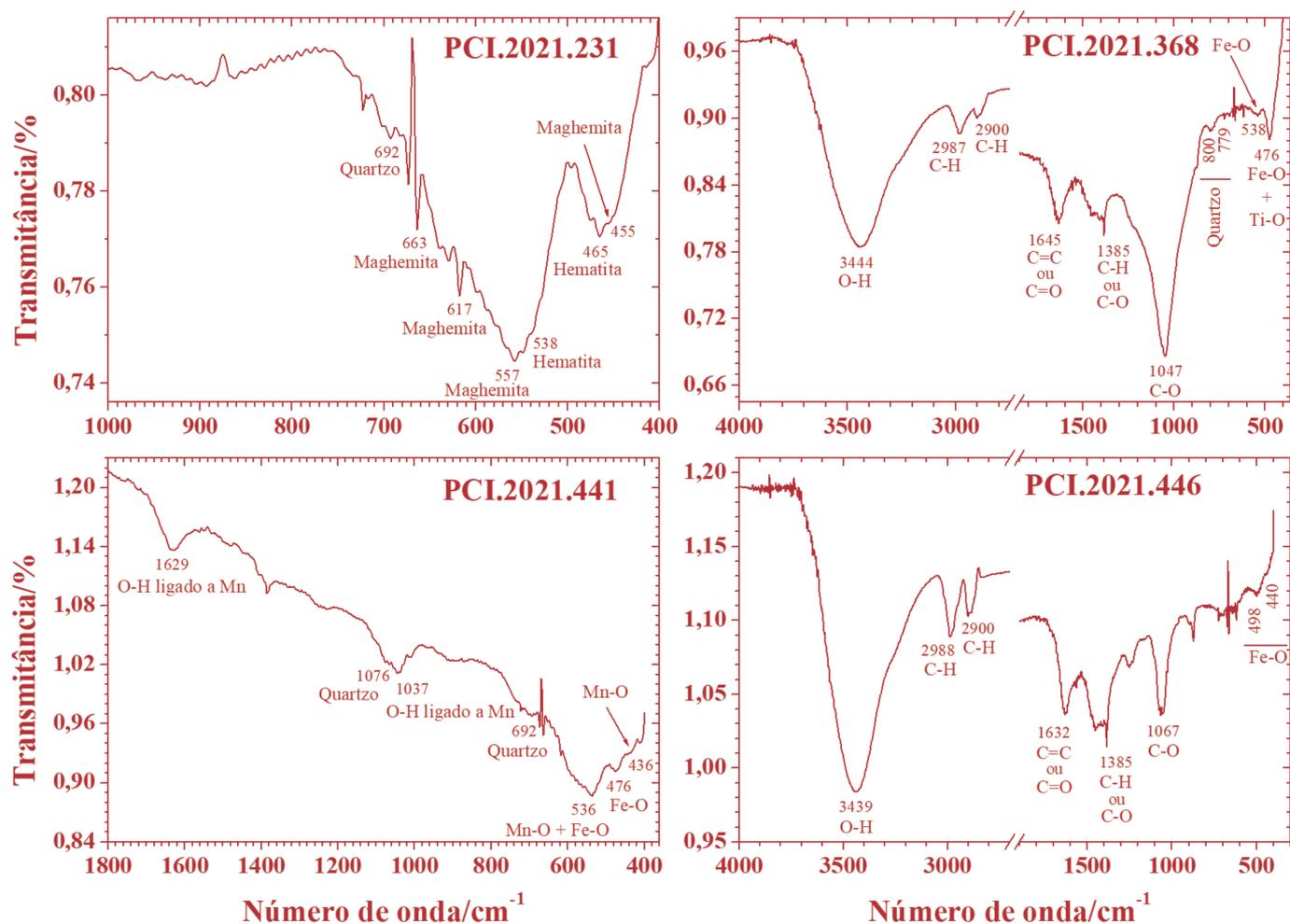


Figura 6. Espectros de absorção de energia no infravermelho obtidos para as amostras PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441 e PCI.2021.446.

2003; Chougala *et al.* 2017). O sinal pouco proeminente em  $\sim 538\text{ cm}^{-1}$  também é atribuível à vibração Fe–O (Cornell & Schwertmann 2003). Os sinais em  $\sim 779$  e  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  são atribuíveis ao quartzo (Silva 2018). As demais bandas de absorção de energia são atribuíveis a carvão vegetal (Dias Júnior *et al.* 2019; Schultz 2016): estiramento O–H em  $\sim 3444\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupo C–H em  $\sim 2987\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C–H em  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ , vibração C=O de íon carboxilato ou C=C de anéis aromáticos em  $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ , vibração C–H ou C–O de íon carboxilato em  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  e vibração C–O em  $\sim 1047\text{ cm}^{-1}$ .

O perfil espectral FTIR da amostra PCI.2021.441 (Figura 6) mostra bandas de absorção de energia em  $\sim 436\text{ cm}^{-1}$  e em  $\sim 536\text{ cm}^{-1}$  atribuíveis a vibrações Mn–O (Racik *et al.* 2019), destacando-se que o sinal em  $\sim 536\text{ cm}^{-1}$  também é atribuível à vibração Fe–O, juntamente com a banda em  $\sim 476\text{ cm}^{-1}$  que da mesma forma é típica de vibração Fe–O (Cornell & Schwertmann

2003). As bandas de absorção em  $\sim 1037$  e  $\sim 1629\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de grupos O–H ligados a Mn (Racik *et al.* 2019), enquanto os sinais em  $\sim 692$  e  $\sim 1076\text{ cm}^{-1}$  são atribuíveis a quartzo (Silva 2018).

O espectro FTIR da amostra PCI.2021.446 (Figura 6) exhibe sinais de absorção de energia em  $\sim 498$  e  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$  atribuíveis a vibrações Fe–O (Cornell & Schwertmann 2003). As demais bandas de absorção de energia são atribuíveis a carvão vegetal (Dias Júnior *et al.* 2019; Schultz 2016): estiramento O–H em  $\sim 3439\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupo C–H em  $\sim 2988\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C–H em  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ , vibração C=O de íon carboxilato ou C=C de anéis aromáticos em  $\sim 1632\text{ cm}^{-1}$ , vibração C–H ou C–O de íon carboxilato em  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  e vibração C–O em  $\sim 1067\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente, o espectro FTIR da PCI.2021.484 (Figura 7) exhibe bandas muito alargadas de absorção de energia em  $\sim 498$  e  $\sim 438\text{ cm}^{-1}$  atribuíveis a vibrações Fe–O (Cornell & Schwertmann 2003). Os demais sinais espectrais são atribuíveis a carvão vegetal (Dias Júnior *et al.*

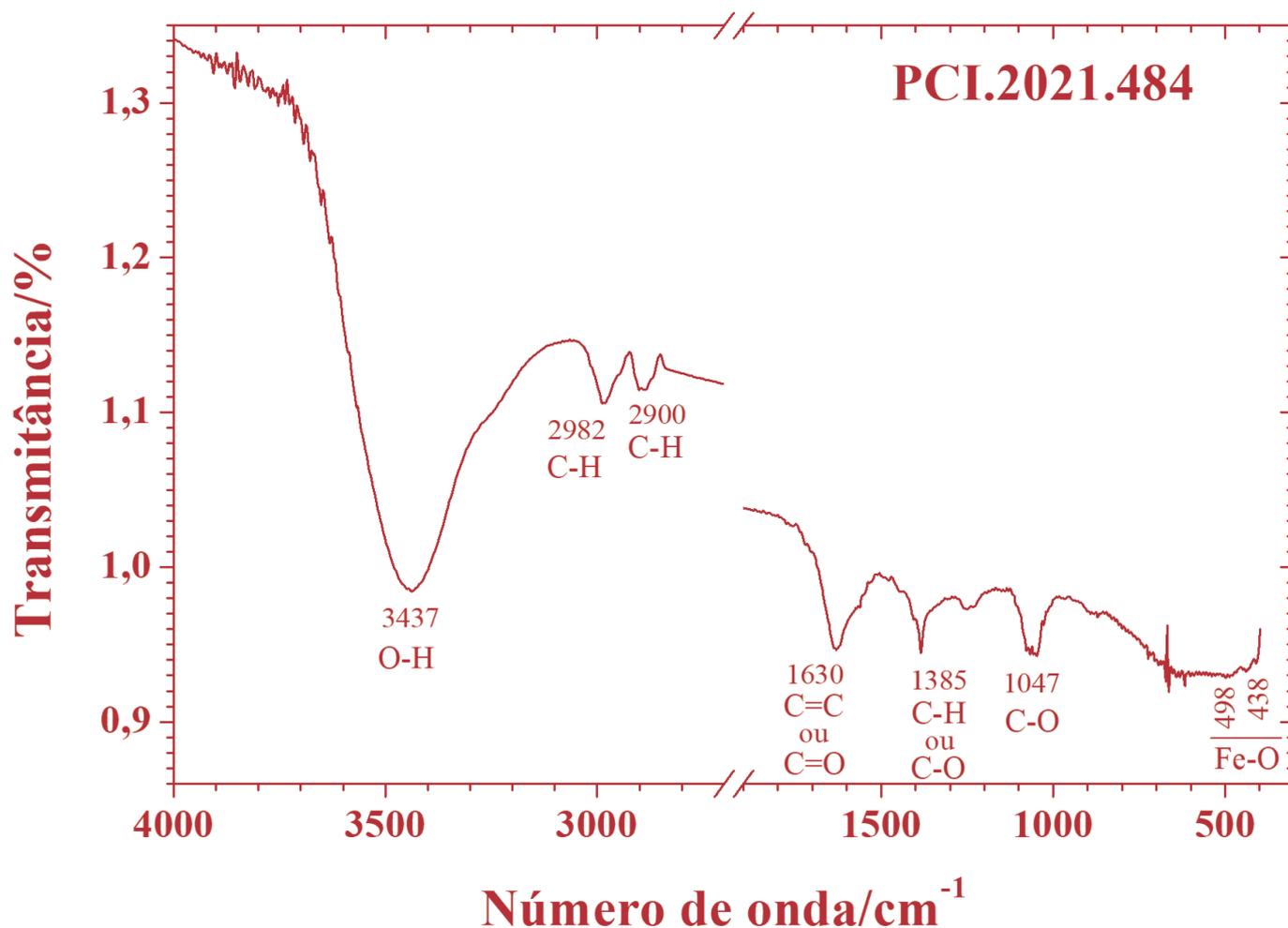


Figura 7. Espectro de absorção de energia no infravermelho obtido para a amostra PCI.2021.484.

2019; Schultz 2016): estiramento O–H em  $\sim 3437\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupo C–H em  $\sim 2982\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C–H em  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ , vibração C=O de íon carboxilato ou C=C de anéis aromáticos em  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ , vibração C–H ou C–O de íon carboxilato em  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  e vibração C–O em  $\sim 1047\text{ cm}^{-1}$ .

Em síntese, os dados arqueométricos aqui obtidos apontam para a ocorrência de quatro composições químico-mineralógicas distintas para os pigmentos pretos resgatados do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I: (i) uma à base de espécies ferruginosas e com caráter magnético (PCI.2021.231), (ii) uma à base de carvão vegetal (pulverização realizada sem esforço motor) em mistura com espécies ferruginosas e sem caráter magnético (PCI.2021.446 e PCI.2021.484), (iii) uma à base de espécies contendo manganês e bário em mistura com espécies ferruginosas em baixo teor e sem caráter magnético (PCI.2021.441) e (iv) uma à base de carvão vegetal (pulverização realizada sem esforço motor) em

mistura com espécies ferruginosas, feldspato, anatásio e, majoritariamente, quartzo e sem caráter magnético (PCI.2021.368).

É importante mencionar que trabalhos dedicados à análise arqueométrica de filmes pictóricos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I encontraram uma composição químico-mineralógica para uma pintura rupestre preta, cujo filme pictórico tem composição compatível com espécies ferruginosas e apresenta caráter magnético, comparável ao que foi aqui encontrado para a amostra PCI.2021.231 (Cavalcante 2012; Cavalcante *et al.* 2014).

Sabe-se da ocorrência de outras pinturas rupestres pretas no sítio arqueológico em questão (Figura 8), além da figura que foi investigada por Cavalcante (2012) e Cavalcante *et al.* (2014), pressupondo-se, diante dos dados experimentais aqui obtidos, que outras composições de filme pictórico dessa cor possam ser encontradas em medidas experimentais futuras, a julgar pela variedade de composições dos pigmentos minerais de



Figura 8. Pinturas rupestres pretas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.

cor correspondente resgatados da escavação desse abrigo arenítico, conforme demonstrado neste trabalho.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estratégia experimental adotada neste trabalho na investigação de pigmentos pretos resgatados do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I mostrou-se bem-sucedida, obtendo-se dados químico-mineralógicos inéditos, para o Brasil, sobre a composição de pigmentos arqueológicos com essa cor.

Os dados arqueométricos aqui obtidos apontam para a ocorrência de quatro composições químico-mineralógicas distintas para os pigmentos arqueológicos pretos: (i) uma à base de espécies ferruginosas e com caráter magnético, (ii) uma à base de carvão vegetal em mistura com espécies ferruginosas e sem caráter magnético, (iii) uma à base de espécies contendo manganês e bário em mistura com espécies ferruginosas em baixo

teor e sem caráter magnético e (iv) uma à base de carvão vegetal em mistura com espécies ferruginosas, feldspato, anatásio e, majoritariamente, quartzo e sem caráter magnético.

Destaca-se a ocorrência de óxidos contendo bário em pigmentos arqueológicos pretos, aqui relatada pela primeira vez para o Brasil.

Os dados difratométricos indicam que as espécies ferruginosas componentes de algumas amostras têm uma estrutura cristalográfica com muito baixa cristalinidade.

## REFERÊNCIAS

- CAVALCANTE, L. C. D. 2012. *Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos*. Tese de Doutorado, Ciências (Química). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.

- CAVALCANTE, L. C. D. 2018. Arqueometria e o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I: uma estratégia de investigação como modelo para a América do Sul. *Cadernos do LEPAARQ* 15/30: 315-326.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2011. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 203: 39-45.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2013. Análise química e mineralógica de pinturas rupestres da Pedra do Dicionário, Piripiri, Piauí, Brasil. In *Identidades e diversidade cultural: patrimônio arqueológico e antropológico do Piauí-Brasil e do Alto Ribatejo-Portugal*, M. L. Albuquerque e S. E. N. Borges, pp. 34-52. Teresina, Mação: FUNDAC-CEIPHAR-ITM.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2014. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. *Arqueología Iberoamericana* 23: 45-60.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2017. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 238/1: 22.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2018. Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 798-803.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2019. Análise químico-mineralógica e parâmetros de queima de cerâmicas do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 43: 20-34.
- CAVALCANTE, L. C. D.; G. L. NASCIMENTO. 2022. Pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil, investigados por EDXRF, FTIR e DRX. *Arqueología Iberoamericana* 50: 54-65.
- CAVALCANTE, L. C. D.; A. A. RODRIGUES. 2010. Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I. *International Journal of South American Archaeology* 7: 15-21.
- CAVALCANTE, L. C. D.; V. H. G. TOSTES. 2017. Espécies ferruginosas em pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Atlas. *Arqueología Iberoamericana* 36: 48-53.
- CHOUGALA, L. S. ET ALII. 2017. A simple approach on synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics* 9/4: 04005.
- CORNELL, R. M.; U. SCHWERTMANN. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH.
- DIAS JÚNIOR, A. F. ET ALII. 2019. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. *Matéria* 24/3: e12387.
- FARIA, D. L. A. ET ALII. 2011. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. *Química Nova* 34/8: 1358-1364.
- FONTES, L. M. 2010. *Caracterização químico-mineralógica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios arqueológicos pernambucanos*. Dissertação de Mestrado, Química. Teresina: Universidade Federal do Piauí.
- JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS). 1980. *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*. Pennsylvania: Swarthmore.
- LAGE, M. C. S. M. 2007. A conservação de sítios de arte rupestre. *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional* 33: 94-107.
- LAGE, M. C. S. M. ET ALII. 2016. *In-situ* <sup>57</sup>Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. *Hyperfine Interactions* 237: 49.
- LOPES, B. S. 2018. *Análise química de pigmentos rupestres do sítio Ponta da Serra Negra, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí*. Dissertação de Mestrado, Química. Teresina: Universidade Federal do Piauí.
- MOURA, J. I. ET ALII. 2023. Multi-analytical characterization of rupestrian precolonial paintings of Inhuma, Piauí, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 34/6: 826-837.
- RACIK, K. M. ET ALII. 2019. Enhanced electrochemical performance of MnO<sub>2</sub>/NiO nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent cycling stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30: 5222-5232.
- SALLUM, M. ET ALII. 2018. Estudos de pigmentos, pastas e vestígios químicos de cerâmica Tupí do sítio Gramado (Brotas, São Paulo, Brasil). *Cadernos do LEPAARQ* 15/30: 191-218.
- SANTOS, L. M. ET ALII. 2018. Chemical and mineralogical characteristics of the pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 792-797.
- SCHULTZ, J. 2016. *Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes*. Tese de Doutorado, Química. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.
- SILVA, H. K. S. B. 2018. *Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I*. Dissertação de Mestrado, Arqueologia. Teresina: Universidade Federal do Piauí.