



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
CURSO DE ARQUEOLOGIA E CONSERVAÇÃO DE ARTE RUPESTRE

GILCIANE LIMA DO NASCIMENTO

PROFUSÃO DE CORES NA PEDRA DO CANTAGALO I: análise arqueométrica de pigmentos pretos resgatados em estratigrafia

Teresina

2024

GILCIANE LIMA DO NASCIMENTO

PROFUSÃO DE CORES NA PEDRA DO CANTAGALO I: análise arqueométrica de pigmentos pretos resgatados em estratigrafia

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação da Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, da Universidade Federal do Piauí, como requisito obrigatório para a obtenção do título de Bacharel em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre.

Orientador: Luis Carlos Duarte Cavalcante

Teresina
2024

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Sistema de Bibliotecas UFPI - SIBi/UFPI
Biblioteca Setorial do CCN

N244p	Nascimento, Gilciane Lima do. Profusão de cores na Pedra do Cantagalo I: análise arqueométrica de pigmentos pretos resgatados em estratigrafia / Gilciane Lima do Nascimento. -- 2024. 52 f. : il. Color Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Piauí. Centro de Ciências da Natureza. Bacharelado em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, Teresina, 2024. “Orientador: Luis Carlos Duarte Cavalcante” 1. Arqueologia. 2. Arqueometria. 3. Materiais pictóricos. 4. Carvão vegetal. I. Cavalcante, Luis Carlos Duarte. II. Título. CDD 930.1
-------	---

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes - CRB3/1461



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ARQUEOLOGIA
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Ininga
Teresina, Piauí, Brasil CEP 64049-550



PROFUSÃO DE CORES NA PEDRA DO CANTAGALO I: análise arqueométrica de pigmentos pretos resgatados em estratigrafia

Gilciane Lima do Nascimento

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação da Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, da Universidade Federal do Piauí, como requisito obrigatório para a obtenção do título de Bacharel em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre.

Aprovado por:

Documento assinado digitalmente
gov.br LUIS CARLOS DUARTE CAVALCANTE
Data: 14/08/2024 20:27:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luis Carlos Duarte Cavalcante
Universidade Federal do Piauí (UFPI)
Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br SONIA MARIA CAMPELO MAGALHAES
Data: 14/08/2024 16:25:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Sônia Maria Campelo Magalhães
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Documento assinado digitalmente
gov.br HERALDA KELIS SOUSA BEZERRA DA SILVA
Data: 14/08/2024 19:57:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MSc. Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva
Arqueóloga autônoma

Teresina, 14 de agosto de 2024.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus por ter-me dado sabedoria e força para traçar este caminho sem que me deixasse cair ou abandonar um sonho antigo que era nutrido pessoalmente durante muitas noites de fantasiosas imaginações.

Agradeço imensamente à minha família: meus pais, minhas irmãs e minha avó materna. Esta que esteve ao meu lado e disposta a me ouvir nas mais cansadas noites sobre algo que não fazia parte de seus interesses, mas que instigava minhas curiosidades. Ao Elvis, nosso cachorro que está mais para o filho mais novo, pelas noites ao lado de minha mesa me fornecendo pequenas doses de serotonina.

Um agradecimento junto a um abraço ao meu queridíssimo orientador, que me abraçou durante esse percurso e não me deixou falhar quando eu mais achava que falharia. Os puxões de orelha acompanhados de risos foram moldando aos poucos minhas percepções acadêmicas e me fazendo notar a sua enorme bondade e dedicação camuflada naquele papel de “docente mais exigente” que os demais tanto temem. Saiba que terá sempre um espaço reservado nas minhas orações e gratidões durante o decorrer da vida.

Aos meus colegas de curso que ao longo dos anos se tornaram amizades, e que hoje são minha segunda família; pelas trocas de saberes, de ensinamentos, de horas de conforto que me faziam relembrar o quão humanos somos e que estamos sempre fadados a cometer erros. Aos colegas de trabalho, em específico a Robéria Lisboa, que surgiu acrescentando de modo como se já estivesse aqui há mais tempo do que realmente está e se tornando uma prazerosa companhia extraprofissional.

A Bruna Marcelle que concluiu que somos almas gêmeas, destinadas a se encontrar para cuidar uma da outra e se amarem como boas irmãs. Seus conselhos e sorrisos fizeram as idas cansativas à universidade terem um motivo a mais de esforço.

A Yanna Miranda, minha caçula, pela afetuosa amizade e cumplicidade em todos os momentos bons e ruins durante todo o percurso até aqui. Aprendi mais com você, do que você comigo.

A Amanda Atenas e Jhonathan Sousa por me adotarem como a mais nova do grupo e por zelarem e cuidarem de mim com muito apreço. Sempre que ando pelos corredores e no laboratório, me lembro de vocês e de como as suas presenças fazem muita diferença. Aos almoços divertidos no RU e aos perrengues diários, minhas mais sinceras risadas.

Com certo favoritismo, agradeço por tudo a minha amada. E por tudo eu quero dizer: pela amizade, pelo carinho, pelas gargalhadas, pelas oportunidades, pelas chamadas de canto e pelo amor que me destes desde o início. Susu, a caminhada até aqui foi mais leve simplesmente porque tive você ao meu lado e desejo que continue comigo até os dias em que a Lua deixe de ser tão linda quando cheia, que todas as estrelas do céu se apaguem e que a Terra pare de girar em torno do Sol.

Com um Estado de diferença e ainda assim tão presente, à minha amiga paraense Aline Vitoria, que despertava em mim o ânimo para falar sobre minhas pesquisas durante nossas muitas ligações e poucas visitas. Que nos meus dias mais cansativos, me incentivava a continuar e me lembrava do quão prazeroso era estudar arqueologia, enquanto me alimentava com um copo cheio de açaí.

A Ângela Batista, que do seu jeito desconfiado e retraído, se permitiu acompanhar uma pessoa tão aberta e extrovertida como eu, e que esteve aqui nos piores cenários acadêmicos e ainda assim, fez o impossível para que no final desse tudo certo.

Para Andreza Gomes, que da forma mais inesperada possível se tornou uma ramificação da minha personalidade em formato de pessoa. Os nossos gostos em comuns te colocaram em maus lençóis ao te fazerem se tornar minha amiga, pois dificilmente te deixarei escapar agora que somos grandes queridas.

Dos meus formadores acadêmicos, um agradecimento exclusivo a Sônia Maria Campelo Magalhães. Uma grande professora que me permitiu aprender um pouco do conhecimento de tantos que ela possui em sua linda cabeça de cabelos cheirosos. Ao lado de Heralda Kellis, nossa viagem a campo para Piripiri abriu um novo horizonte para mim, de uma forma séria e ao mesmo tempo muito descontraída.

Ao Dr. Benedito Batista Farias Filho, pelas medidas de EDXRF.

Ao Dr. Luciano Clécio Brandão Lima, pelas medidas de DRX.

Ao Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos, pelas medidas de FTIR.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas duas bolsas do PIBIC que foram fundamentais para a minha formação e para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Piauí, pelo auxílio com o transporte na expedição a campo.

A todos aqueles que não encontraram seus nomes específicos aqui, mas que estão cientes de suas contribuições durante minha jornada, meus mais sinceros agradecimentos, pois, de fato, não conseguiria sozinha. MUITÍSSIMO obrigada a todos!

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 Piripiri, no norte do Piauí, Brasil. Amostras representativas desses materiais pictóricos foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), difratometria de raios X (DRX) do pó 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 Fe_2O_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 e DRX. 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.

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 using energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), powder X-ray diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared energy absorption spectroscopy (FTIR). A magnetic prospection was conducted by bringing the samples close to a small permanent magnet. The iron content on the pigments, as determined by EDXRF and expressed here as Fe_2O_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. Based on the evaluation of the chemical composition and XRD data, it can be concluded that ferruginous species present in some samples have a crystallographic structure with very low crystallinity. The FTIR spectra show the occurrence of charcoal in most samples, and the other vibrational signals are consistent with the EDXRF and XRD data. In summary, the overall set of results indicates the occurrence of four distinct 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 manganese oxide. Hematite. Maghemite. Archaeometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização de sítios arqueológicos registrados no Piauí contidos na base de dados do IPHAN.	14
Figura 2: Localização dos sítios arqueológicos registrados em Piripiri contidos na base de dados do IPHAN.	15
Figura 3: Vista panorâmica do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	16
Figura 4: Localização do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I no município de Piripiri.	17
Figura 5: Detalhes de pinturas rupestres do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	18
Figura 6: Gravuras rupestres do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	18
Figura 7: Moedor com resíduos de pigmentos amarelo e vermelho encontrado <i>in situ</i> nos sedimentos superficiais do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	19
Figura 8: Vista da vegetação frontal do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	21
Figura 9: Escavação realizada no sítio Pedra do Cantagalo I, da qual as amostras de pigmento preto foram resgatadas.	33
Figura 10: Amostras de pigmentos pretos resgatadas na escavação do sítio Pedra do Cantagalo I.	34
Figura 11: Aspecto das amostras de pigmentos pretos após a pulverização.	35
Figura 12: 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.	39
Figura 13: Perfil difratométrico obtido para a amostra PCI.2021.484. Q = quartzo, K = caulinita.	39
Figura 14: Espectros de absorção de energia no infravermelho obtidos para as amostras PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441 e PCI.2021.446.	40
Figura 15: Espectro de absorção de energia no infravermelho obtido para a amostra PCI.2021.484.	42
Figura 16: Pinturas pretas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	43

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	9
1 SÍTIO PEDRA DO CANTAGALO I	13
1.1 O início das pesquisas arqueológicas no Piauí e em Piripiri.....	14
1.2 Descrição do sítio Pedra do Cantagalo I e de seu ambiente de entorno.....	16
1.3 Pesquisas arqueométricas na Pedra do Cantagalo I.....	20
2 PIGMENTOS PRETOS.....	27
2.1 Pigmentos pretos em sítios arqueológicos.....	28
2.1.1 Pigmentos pretos em sítios arqueológicos brasileiros	29
3 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO.....	32
3.1 Levantamento bibliográfico	32
3.2 Seleção e preparação das amostras	32
3.3 Análises arqueométrica.....	32
3.3.1 Sondagem magnética	33
3.3.2 Determinação de composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)	34
3.3.3 Análise das fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX)	35
3.3.4 Análises complementares por espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
3.4 Organização e processamento dos dados obtidos	36
3.5 Elaboraões de mapas	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

INTRODUÇÃO

A curiosidade e o interesse em saber mais sobre o passado da humanidade não é algo recente. Na realidade, essa necessidade de ter conhecimento a respeito de algo que aconteceu há muito tempo, existe desde tempos imemoriais. É daí que surge o interesse pelos remanescentes humanos antigos e a prática de colecioná-los, na ânsia de conhecer, paulatinamente, aspectos da história recuada e das atividades outrora realizadas, possibilitando, assim, a montagem de um quebra-cabeças capaz de permitir acesso a um pouco dessa história antiga da humanidade.

O que inicialmente era apenas um passatempo de colecionadores fascinados por objetos antigos e, eventualmente, valiosos, é uma das práticas que deram origem ao que hoje se conhece como Arqueologia (Bicho, 2006). Mais ou menos da mesma época vem uma outra prática bastante conhecida: a busca pelos tesouros antigos, fenômeno pelo qual diversos locais arqueológicos foram invadidos e saqueados desenfreadamente, o que gerou as fascinantes coleções hoje existentes nos mais renomados museus do dito mundo desenvolvido (Bicho, 2006).

O desenvolvimento paulatino de métodos e técnicas voltados para o estudo dos materiais arqueológicos, que fossem, sobretudo, reprodutíveis e passíveis de aplicação em diferentes sítios arqueológicos de áreas diversificadas, é o que transformou as práticas supramencionadas no que atualmente se conhece como Arqueologia enquanto ciência. O termo ciência aqui mencionado pressupõe incisivamente a investigação sistemática dos vestígios e sítios arqueológicos baseada em evidências. Dito de uma forma direta, o grande desafio da Arqueologia é tentar contar a história da humanidade por meio do estudo da cultura material por ela produzida, usada e descartada ao longo do tempo (Trigger, 2004). O caráter fragmentário dos remanescentes ainda hoje encontrados impõe uma barreira real e exige dos arqueólogos uma evolução contínua no desenvolvimento de estratégias de pesquisa capazes de abarcar os diferentes contextos com os quais se deparam no campo ou no laboratório. A ideia é procurar compreender como as práticas humanas evoluíram temporalmente até atingir o padrão tecnológico e social que se conhece atualmente.

A Arqueologia tem uma natureza reconhecidamente multidisciplinar, dado que os remanescentes e os sítios arqueológicos podem e devem ser estudados a partir de diferentes disciplinas, de preferência o maior número possível, mas não se pode deixar de admitir o

caráter também interdisciplinar da Arqueologia, na medida em que muito do conhecimento produzido tem origem na interface entre diferentes disciplinas.

Talvez a Arqueometria seja o exemplo mais patente de interdisciplinaridade na Arqueologia, visto que os métodos e técnicas nela utilizados situam-se com muita frequência na interface entre áreas como Química, Física e Biologia, entre outras (Cavalcante, 2015a). Essa natureza da Arqueometria é fundamental para possibilitar o acesso a informações físicas, químicas e mineralógicas dos mais variados materiais arqueológicos, tais como cerâmicos, ósseos, sedimentos, pigmentos, dieta alimentar, etc.

Na arte rupestre, por exemplo, a Arqueometria pode ser usada com diferentes abordagens, como para ter acesso a informações sobre a composição químico-mineralógica das tintas, para o estudo dos agentes de degradação (como eflorescências salinas, etc.), para a compreensão de parâmetros ambientais (como temperatura, umidade relativa, etc.), para investigar os procedimentos envolvidos na preparação das tintas, inclusive a proveniência dos pigmentos base, entre diversos outros aspectos (Cavalcante, 2015a).

Nesse sentido, a ideia geral que se presume é a de que os grupos humanos que produziram as pinturas rupestres tenham usado diversos materiais coloridos disponíveis no ambiente e que tenham promovido alguns processos de preparação (a exemplo de destorroamento, trituração, separação manual ou usando fibras, decantação, etc.), visando concentrar os elementos pictóricos de interesse (Marques; Lage, 2008; Cavalcante, 2012).

Em termos gerais, os estudos arqueométricos priorizam o uso de procedimentos analíticos não destrutivos ou minimamente invasivos no intuito de preservar a integridade dos materiais ou sítios arqueológicos investigados, principalmente em análises *in situ*, embora essa preocupação se mantenha mesmo em medidas laboratoriais, uma vez que amostras não podem, neste caso dos sítios de arte rupestre, ser coletadas indiscriminadamente, ante o perigo de destruição do bem cultural. O propósito neste caso é que uma mesma amostra seja útil para medidas experimentais com diferentes técnicas analíticas, mantendo-se, inclusive, apta para medidas futuras por outras técnicas. Desafortunadamente, em alguns casos específicos as análises ainda ocorrem com o uso de técnicas destrutivas, quando um procedimento de preparação mais agressivo das amostras é necessário.

Neste trabalho aborda-se a análise arqueométrica de pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio arqueológico 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).

O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, situado geograficamente no município de Piripiri, é um grande abrigo rochoso contendo arte rupestre e diversos outros tipos de vestígios de atividades humanas pretéritas, estando, os remanescentes em conjunto, sob escrutínio analítico desde abril de 2009 (Cavalcante et al., 2014; Cavalcante, 2018). Três intervenções em subsuperfície foram realizadas, duas em 2014 e uma em 2021, sendo que amostras de pigmentos pretos foram encontradas somente na última intervenção, em 2021.

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos, sendo que o primeiro aborda o sítio arqueológico alvo do estudo, Pedra do Cantagalo I. Pensando no leitor que não tem familiaridade com determinados termos arqueológicos, considerou-se importante iniciar este capítulo falando rapidamente sobre arqueologia, sítio arqueológico, não esquecendo de exemplificar alguns tipos de sítios. Em seguida abre-se um tópico para expor informações relativas ao início das pesquisas arqueológicas no Piauí e em Piripiri. Finalmente, o segundo tópico do capítulo é reservado integralmente para a descrição geral do sítio investigado e, sobretudo, dos diferentes tipos de vestígios nele encontrados. Um terceiro e último tópico sumariza os trabalhos arqueométricos já desenvolvidos na Pedra do Cantagalo I, visando fundamentar o leitor sobre o que já existe de informações sobre o sítio arqueológico foco deste trabalho.

O Capítulo 2 trata de pigmentos pretos, focando nas composições químico-mineralógicas que constam na literatura para pigmentos arqueológicos e filmes pictóricos de pinturas rupestres dessa cor oriundos de sítios arqueológicos em diferentes partes do mundo. Antes de dissertar sobre o ponto-chave, trata-se brevemente sobre tinta e os ingredientes que a constituem, listando-se ainda os principais constituintes que têm sido identificados em filmes pictóricos de pinturas rupestres de sítios arqueológicos brasileiros, segundo a cor analisada.

No Capítulo 3 consta o procedimento metodológico adotado neste trabalho experimental de pesquisa e por essa razão é o mais sucinto dos quatro capítulos que compõem esta obra.

Os resultados obtidos e a discussão a eles correspondente encontram-se no quarto capítulo desta monografia, dispostos na ordem em que os experimentos foram realizados, a

saber: ensaio magnético com ímã permanente de mão, determinação de composição química por fluorescência de raios X, análise das fases cristalinas por difratometria de raios X e análises complementares por espectroscopia no infravermelho.

As conclusões mais significativas que foram formuladas após a interpretação do conjunto geral dos dados obtidos constam na seção intitulada Considerações Finais.

1 SÍTIO PEDRA DO CANTAGALO I

Antes de abordar mais detalhadamente o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I e as pesquisas arqueométricas nele ou sobre ele desenvolvidas, considerou-se importante apresentar alguns aspectos conceituais sobre o que é um sítio arqueológico, exemplificar alguns tipos de sítios, assim como tecer um breve comentário sobre a legislação de proteção do patrimônio arqueológico, e ainda relatar sinteticamente alguns detalhes sobre o início das pesquisas arqueológicas no Piauí e no município de Piripiri.

Em termos conceituais, sítios arqueológicos são os locais em que se encontram preservados vestígios reconhecíveis produzidos por atividades humanas (Prous, 1997), a exemplo de objetos cerâmicos, materiais líticos, sepultamentos e inscrições rupestres pintadas ou gravadas (Martin, 2008).

Cemitérios, locais de repouso prolongado ou de aldeamento, oficinas de produção de materiais de uso rotineiro, sambaquis, grutas, lapas e abrigos sob-rocha são exemplos concretos de sítios arqueológicos comumente encontrados ao longo do território brasileiro (Martin, 2008).

Os sítios arqueológicos e as coleções arqueológicas salvaguardadas nos museus são os principais componentes do patrimônio arqueológico brasileiro, sendo protegidos pela legislação nacional, conforme consta nos artigos 20, 23 e 216 da Constituição da República Federativa do Brasil, promulgada em 1988 (Brasil, 1988), documento que reconhece o patrimônio arqueológico como constituinte do patrimônio cultural brasileiro, na condição de bem da União, sendo sua proteção de competência do Governo Federal, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios. Assim sendo, a Carta Magna impõe ao Poder Público em colaboração com a comunidade, a proteção e ações que impeçam a evasão, a destruição e a mutilação dos sítios arqueológicos (Brasil, 1988).

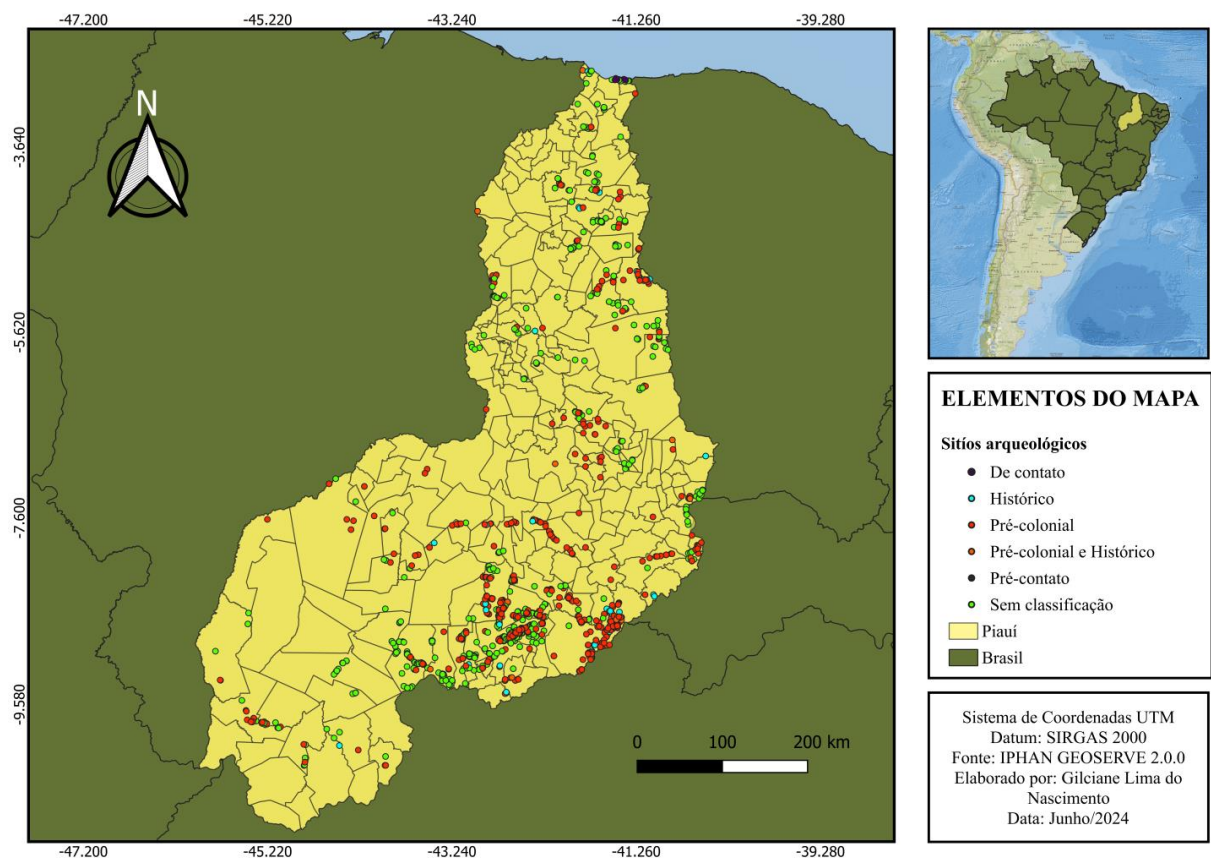
O órgão responsável pelo registro e fiscalização de sítios arqueológicos no Brasil é o Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), unidade que aplica a legislação de proteção do patrimônio arqueológico nacional, a exemplo da Instrução Normativa nº 1, de 25 de março de 2015 (IPHAN, 2015), e da Portaria nº 159, de 11 de maio de 2016 (IPHAN, 2016).

1.1 O início das pesquisas arqueológicas no Piauí e em Piripiri

Enquanto pesquisas arqueológicas já estavam em pleno andamento em algumas regiões brasileiras, a exemplo da Amazônica e do Sul e Sudeste do país, no Piauí os primeiros trabalhos ocorreram somente no início da década de 1970, sob a direção da arqueóloga Niéde Guidon, que chefiava uma Missão Franco-Brasileira na área que culminou com a criação do Parque Nacional Serra da Capivara, em 1979 (Martin, 2008).

Embora desde 1963 Guidon guardasse um interesse em conhecer pessoalmente as pinturas rupestres do sudeste piauiense, seu intento somente se concretizou em 1973, a partir de quando conseguiu iniciar o estudo dos sítios arqueológicos da região (Guidon, 1975), tarefa que perdura até os dias atuais. Desde então, todo o território do Estado do Piauí passou a ser objeto de pesquisa de numerosos estudiosos, revelando um acervo expressivo de sítios arqueológicos (Figura 1) contendo diversificados tipos de vestígios antigos de atividades humanas (Guidon; Pessis; Martin, 2009; Magalhães, 2011).

Figura 1: Mapa de localização de sítios arqueológicos registrados no Piauí contidos na base de dados do IPHAN.

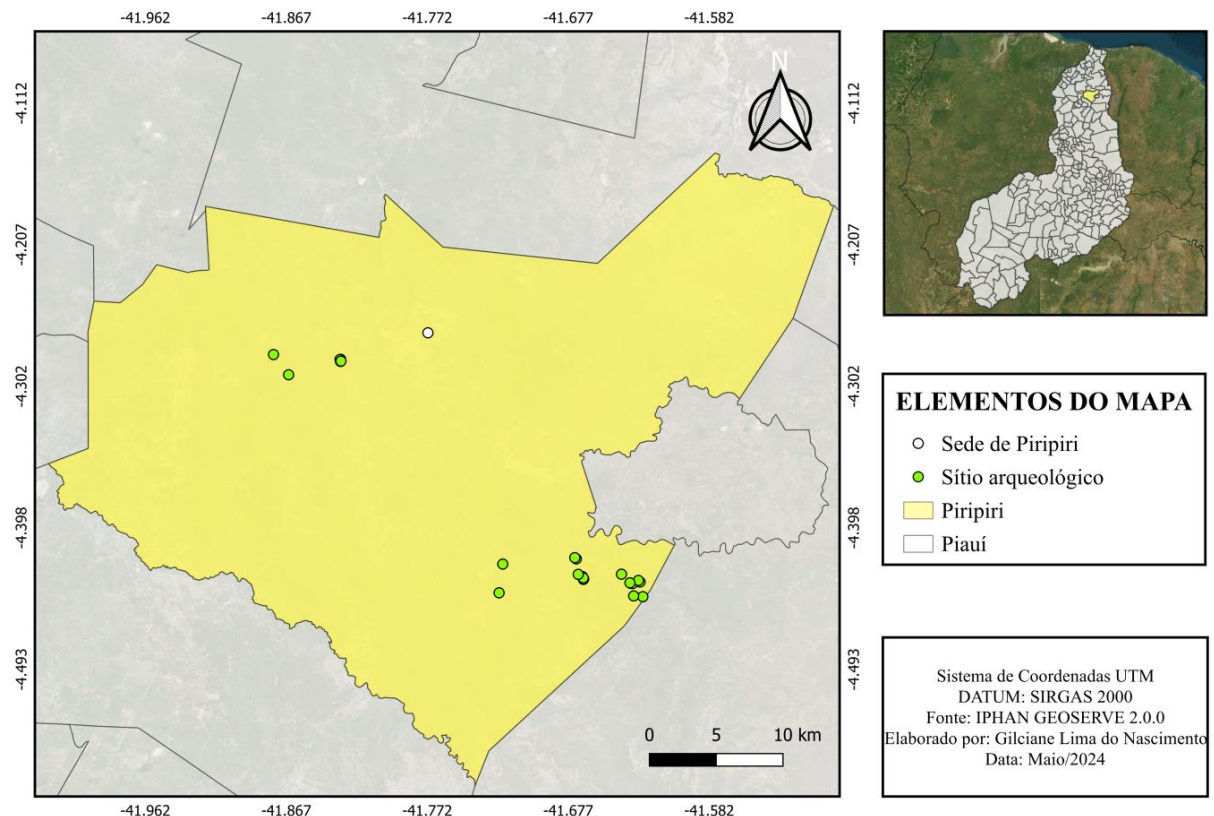


Créditos da imagem: Gilciane Lima do Nascimento, 2024.

Entre os municípios piauienses nos quais uma quantidade significativa de sítios arqueológicos já é conhecida, destaca-se neste trabalho o de Piripiri, localizado no norte do Estado, em que os primeiros registros de sítios foram realizados em 1995 e 1997 por uma equipe de pesquisadoras do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica (NAP) da Universidade Federal do Piauí (UFPI) (NAP-UFPI/IPHAN, 1995, 1997).

O Cadastrado Nacional de Sítios Arqueológicos (CNSA) do IPHAN registra 21 sítios arqueológicos em Piripiri, mas o Sistema Integrado de Conhecimento e Gestão (SICG), uma outra base de dados do mesmo órgão, mostra a ocorrência de mais oito sítios recentemente cadastrados, elevando o acervo para 29 sítios arqueológicos (Figura 2), dos quais a vasta maioria contém arte rupestre (CNSA, 2024; SICG, 2024).

Figura 2: Localização dos sítios arqueológicos registrados em Piripiri contidos na base de dados do IPHAN.



Créditos da imagem: Gilciane Lima do Nascimento, 2024.

O estudo sistemático desse acervo arqueológico, por outro lado, teve início somente a partir de 2009, sob a coordenação de Luis Carlos Duarte Cavalcante, professor da Universidade Federal do Piauí, cujas abordagens abarcam diversas vertentes, a exemplo do levantamento das inscrições rupestres pintadas e gravadas, levantamento dos problemas de

conservação, monitoramento do avanço dos agentes de degradação e análises arqueométricas (Cavalcante, 2018).

Entre os sítios arqueológicos do município mencionado, este trabalho toma o Pedra do Cantagalo I como objeto de pesquisa, reservando este capítulo para uma descrição geral do mesmo e para uma exposição dos trabalhos arqueométricos nele ou sobre ele desenvolvidos.

1.2 Descrição do sítio Pedra do Cantagalo I e de seu ambiente de entorno

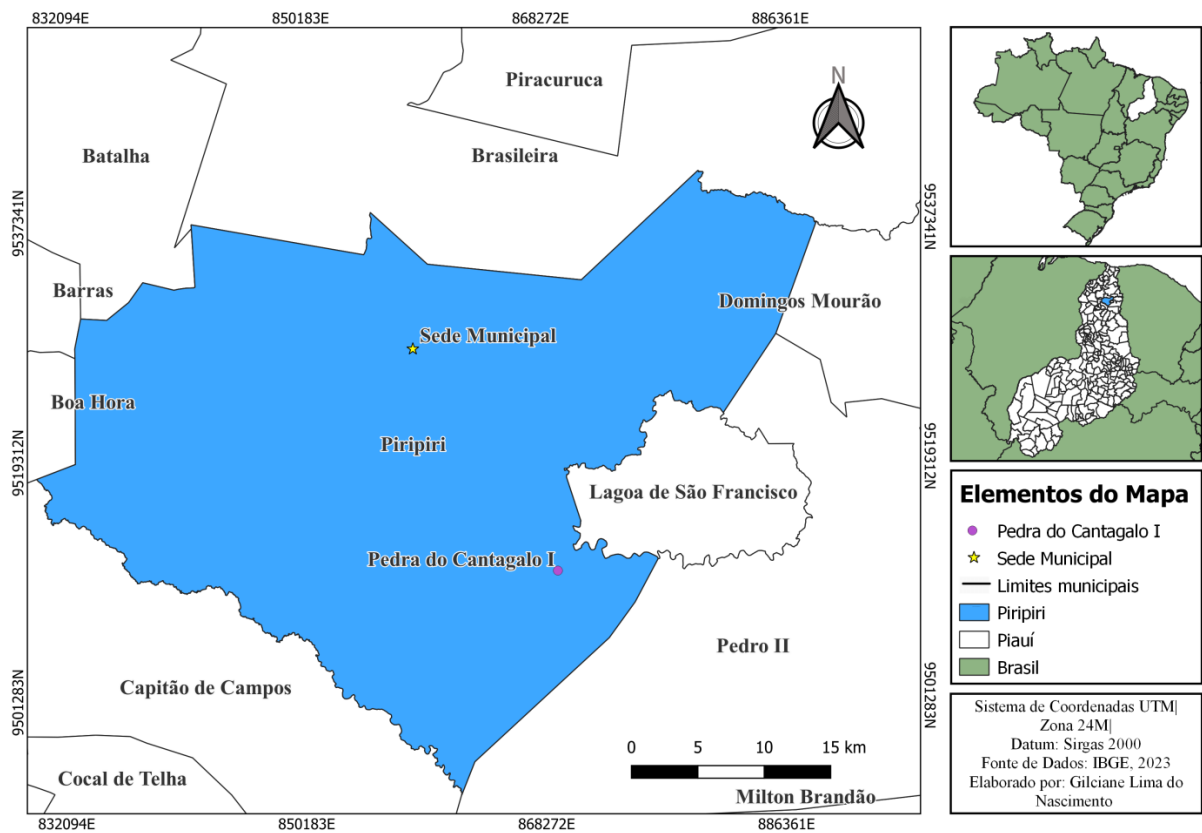
O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Figura 3) encontra-se no baixo vale do riacho Corrente, no povoado Jardim, a aproximadamente 30 km do centro da sede municipal de Piripiri (Figura 4), no norte do Piauí, configurando-se como um abrigo sob-rocha esculpido por erosão diferencial em arenito da Formação Cabeças, Membro-Oeiras, situado a aproximadamente 232 metros de altitude em relação ao nível médio do mar (Cavalcante et al., 2014).

Figura 3: Vista panorâmica do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Créditos da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2023.

Figura 4: Localização do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I no município de Piripiri.



Créditos da imagem: Gilciane Lima do Nascimento, 2023.

Mais de 1900 pinturas rupestres (Figura 5) são encontradas nas paredes, saliências e reentrâncias de toda a extensão do abrigo rochoso, pintadas nas cores preta, amarela, cinza, branca, rosa, vinho, alaranjado e em várias tonalidades de vermelha (Cavalcante; Rodrigues, 2010; Cavalcante et al., 2014). Foram catalogadas figuras geométricas, carimbos de mãos, antropomorfos e zoomorfos, inclusive tendo sido observadas muitas recorrências dos motivos pintados e sobreposição entre as figuras representadas (Cavalcante; Rodrigues, 2010; Cavalcante et al., 2014).

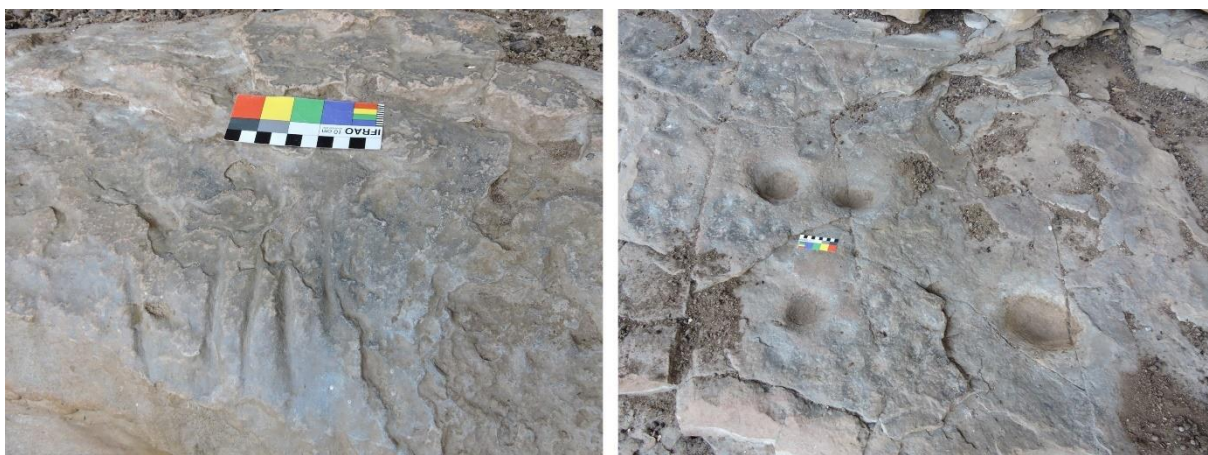
Gravuras rupestres (Figura 6) em forma de cúpulas foram documentadas tanto nas paredes quanto no piso do abrigo, tendo sido encontrado um número considerável de pilões, nos quais os pesquisadores presumem que tintas podem ter sido preparadas ou vegetais podem ter sido macerados (Cavalcante et al., 2014). Os autores referidos destacaram o diferencial da ocorrência, nesse sítio, de gravuras rupestres pintadas, levando em conta se tratar de um achado considerado raro no rol de sítios arqueológicos de arte rupestre do Nordeste do país.

Figura 5: Detalhes de pinturas rupestres do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Créditos da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2023.

Figura 6: Gravuras rupestres do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Créditos das imagens: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2023.

Vestígios de cultura material foram encontrados em superfície em diversas expedições realizadas desde outubro de 2009, nas quais foram coletados (i) fragmentos cerâmicos, (ii)

líticos lascados e polidos, (iii) pigmentos minerais de cores variadas, inclusive com indícios de preparação, e (iv) um moedor com resíduos de pigmentos (Cavalcante, 2018) (Figura 7).

Figura 7: Moedor com resíduos de pigmentos amarelo e vermelho encontrado *in situ* nos sedimentos superficiais do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Crédito da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2009.

Campanhas de escavação foram realizadas em agosto de 2014 (Cavalcante, 2018) e em outubro de 2021, nas quais foram coletados diversos tipos de vestígios arqueológicos, a exemplo dos mesmos encontrados na superfície do sítio, destacando-se a evidenciação, em 2021, de pigmentos pretos em diversos níveis arqueológicos, material pictórico até então inédito, já que nenhuma amostra tinha sido encontrada em superfície.

Concentrações de carvões foram encontradas em fogueiras bem estruturadas, evidenciadas na escavação desse abrigo rochoso, dos quais se obteve uma datação ^{14}C AMS de 1.180 ± 30 anos antes presente (AP; resultado calibrado com 95% de probabilidade, 1.070 a 960 anos AP) (Cavalcante et al., 2017).

Os recursos hídricos que drenam o município de Piripiri são principalmente o rio dos Matos e seus fluentes e secundariamente os rios Corrente, ao sul e sudoeste, e Piracuruca, a nordeste (Oliveira, 2013). Desses, o rio dos Matos é o que fica mais próximo ao sítio Pedra do Cantagalo I, no trecho que banha as imediações do povoado Jardim (Oliveira, 2013).

Por estar localizado em uma área relativamente próxima ao Parque Nacional de Sete Cidades, o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I encontra-se inserido em um ambiente com características similares. Assim como se observa naquele Parque Nacional, o sítio em questão está em uma zona de transição entre os biomas Cerrado e Caatinga, embora com predomínio do primeiro, de modo que tanto a flora quanto a fauna local são naturalmente compostas por espécies típicas de ambos os biomas (Barros; Ferreira; Pedreira, 2011; Santos et al., 2013; Cavalcante, 2015b).

Nas imediações do abrigo arenítico aqui tratado, Cavalcante e Rodrigues (2010) relataram a ocorrência de diversas espécies vegetais (Figura 8), a exemplo de murici, faveira, angelim, jatobá, amargoso, mandacaru, farinha-seca, mutinha, macambira, capim de carrasco, mapirunga, fonte, piquiá, pau-terra-da-folha-pequena e xique-xique. Em relação aos animais mais comuns que circulam na área, os mesmos autores mencionados reportaram espécies variadas, a exemplo de caprinos, suínos, bovinos e felinos (como a onça suçuarana), marimbondos amarelos e pretos, aranhas, abelhas italiana e arapuá, roedores (preá e rabudinho), lagartos (carambolo, tejo, etc.) e cupins, além de pássaros de espécies variadas (principalmente filhotes de coã).

1.3 Pesquisas arqueométricas na Pedra do Cantagalo I

Conforme já mencionado neste trabalho, a Arqueologia tem uma natureza multidisciplinar, vislumbrando a investigação de vestígios de cultura material e sítios arqueológicos a partir de diferentes disciplinas. Portanto, as diferentes evidências que podem ser acessadas, ou os diferentes conhecimentos que podem ser produzidos, de acordo com a ciência com a qual se estuda os remanescentes arqueológicos, pode-se reconhecer que, na realidade, a Arqueologia vai além da cultura material, considerando aspectos outros, a exemplo da cultura imaterial.

A Arqueometria é um bom exemplo do quão diversificado podem ser as abordagens de pesquisa incidentes sobre os vestígios arqueológicos.

Figura 8: Vista da vegetação frontal do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Crédito da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2024.

Historicamente, o surgimento do termo arqueometria ocorreu na década de 1950, empregado pelo arqueólogo Christopher Hawkes (Pollard et al., 2007) como sendo uma área multidisciplinar que se utiliza de exames e técnicas analíticas científicas aplicados à Arqueologia, visando acessar aspectos diversificados de materiais do patrimônio cultural, a exemplo de composição química, minerais constituintes, indícios deixados ou produzidos pelo uso de objetos, parâmetros envolvidos na produção de remanescentes cerâmicos, entre outros (Scott; Meyers, 1992; Santos et al., 2007; Toyota et al., 2008).

Silva et al. (2004) mencionam que “as análises arqueométricas são um meio privilegiado de acesso a um conjunto de dados fundamentais para a compreensão dos processos tecnológicos de diferentes populações”.

Appoloni e Parreira (2007) colocam que desde a década de 1960 a Arqueometria está estabelecida em esfera internacional, “com ampla utilização de métodos atômico-nucleares na caracterização de objetos de arte, arqueológicos e de patrimônio cultural em geral”. Por outro

lado, esses mesmos autores ponderam que no Brasil o estabelecimento dessa área de pesquisa ganhou fôlego somente a partir da década de 1990.

O domínio da e o interesse pela Arqueometria vêm crescendo nos últimos anos, resultando no aumento expressivo do número de pesquisadores que desenvolvem trabalhos na área, reafirmando a capacidade que ela possui no que diz respeito à contribuição aos estudos arqueológicos (Cadernos do CEOM, 2015; Cadernos do LEPAArq, 2018).

Especificamente em relação ao sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, objeto de pesquisa neste trabalho, a abordagem arqueométrica foi uma estratégia utilizada na investigação de diversos tipos de materiais, não se restringindo unicamente às inscrições rupestres. Neste sítio, a arqueometria foi empregada também no estudo de fragmentos cerâmicos, pigmentos minerais, sedimentos e eflorescências salinas, além de ter sido usada para a avaliação *in situ* de parâmetros ambientes diretamente relacionados com a conservação do sítio como um todo.

Cavalcante (2012), durante seu doutorado em Ciências – Química, realizou a análise de pinturas rupestres, pigmentos minerais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos do Brasil e da Argentina, entre os quais o Pedra do Cantagalo I, cujos materiais foram caracterizados usando diversas técnicas analíticas, nomeadamente (i) fluorescência de raios X por dispersão de energia, (ii) espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe na geometrias de elétrons de conversão e de transmissão de raios gama, (iii) espectroscopia de energia dispersiva, (iv) espectroscopia no infravermelho, (v) microscopia eletrônica de varredura, (vi) difração de raios X em incidência rasante e (vii) difração de raio X pelo método do pó. Em relação às inscrições rupestres, o autor encontrou que as pinturas realizadas em variadas tonalidades de cor vermelha foram confeccionadas usando materiais ricos em hematita, enquanto a análise de uma pintura amarela não gerou resultado conclusivo, tendo sido encontrado, no entanto, um forte indício da ocorrência de goethita como espécie ferruginosa base da tinta. Quanto às pinturas pretas, somente uma figura foi analisada, para a qual encontrou-se uma composição caracterizada como “uma mistura de hematita com carbono, presumivelmente carvão vegetal”. Para a cor cinza foi encontrada uma mistura de carbono e minerais aluminossilicatos como constituintes da camada de tinta. Para as amostras de eflorescências salinas, foi possível identificar a ocorrência de brushita, gipsita e um sulfato de potássio e alumínio. Por fim os resultados encontrados para uma amostra de ocre vermelho e para um moedor com resíduos de pigmentos amarelo e vermelho evidenciaram uma composição inequívoca à base de hematita para a cor vermelha e de goethita para a cor amarela.

Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva (2015) refinou as análises das pinturas rupestres usando as mesmas amostras investigadas por Cavalcante (2012), mas restringiu-se ao uso da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe com uma montagem para detecção de raios gama retroespalhados, uma geometria analítica inédita no estudo das pinturas desse sítio arqueológico e adequada para a sondagem de espécies ferruginosas em superfícies, portanto, conveniente para a análise desse tipo de amostras. A partir dos resultados obtidos, a autora apontou duas informações inéditas sobre a pintura rupestre de cor preta: a ocorrência de maghemita, juntamente com a hematita já previamente encontrada por Cavalcante (2012), e o caráter magnético do filme pictórico. Para as pinturas em tons variados de cor vermelha e alaranjada foi encontrada a ocorrência de hematita, enquanto para a pintura rupestre de cor amarela foi encontrada uma mistura de goethita e hematita.

Além de Silva (2015), as mesmas amostras investigadas por Cavalcante (2012) também foram analisadas por Yanna Raquel Viana Alves, durante o desenvolvimento de um projeto de iniciação científica na UFPI com foco exclusivo no uso da espectroscopia Raman como ferramenta analítica para estudo dos filmes de tintas das pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I (Cavalcante; Alves, 2014). Esta autora encontrou a hematita nas camadas de tinta das pinturas rupestres das cores preta e cinza e nas camadas de tinta das pinturas com variadas tonalidades de cor vermelha, enquanto na camada de tinta da pintura amarela foi encontrada uma mistura de goethita com hematita.

Conforme já mencionado, a abordagem arqueométrica na Pedra do Cantagalo I não se restringiu ao estudo dos filmes pictóricos das pinturas rupestre. Os remanescentes cerâmicos resgatados em superfície, vestígios que passaram preliminarmente pela curadoria realizada por Oliveira (2013), foram, em um segundo momento, analisados na iniciação científica de Elnathan Nicolás Lima da Costa, objetivando determinar a composição química elementar desses materiais, conhecer as fases minerais constituintes, identificar os aditivos empregados com o intuito de obter a plasticidade desejada da pasta argilosa na produção dos objetos cerâmicos, avaliar o ambiente em que a queima das peças ocorreu e identificar a temperatura em que as cerâmicas foram cozidas (Cavalcante; Costa, 2014). A partir dos resultados obtidos, conclui-se que

As cerâmicas do abrigo pré-histórico Pedra do Cantagalo I são bastante diferenciadas entre si e evidenciaram que os autores tinham um relativo domínio do trabalho com a argila. A composição químico-mineralógica revelou certo grau de complexidade e diferentes ambientes de queima, com predomínio absoluto do redutor, demonstrado pelo elevado teor de Fe^{2+} , com destaque nas peças que

apresentam o fenômeno do coração negro, onde a proporção de Fe^{2+} atinge mais de 50% (Cavalcante; Costa, 2014).

A avaliação de aspectos ambientais é de suma importância para melhor compreender a dinâmica de diversos problemas de degradação que concorrem para a manutenção da integridade de um sítio arqueológico, de modo que o monitoramento de diversos parâmetros correlatos é fundamental. Na Pedra do Cantagalo I um trabalho dessa natureza foi executado em cinco expedições ao sítio, empreendidas no período de junho de 2012 a junho de 2013, como parte de uma pesquisa de iniciação científica da estudante Yanna Raquel Viana Alves, cujo objetivo foi monitorar a temperatura do substrato arenítico (em área com e sem pinturas rupestres), a temperatura do ar ambiente, a umidade relativa do ar, além de aferir a velocidade dos ventos atuantes nas imediações do abrigo rochoso (Alves; Cavalcante, 2013).

Para o monitoramento da temperatura do suporte rochoso do sítio, utilizou-se um termômetro infravermelho, enquanto o monitoramento da temperatura e da umidade relativa do ar ambiente foi realizado com o uso de um termo-higrômetro digital, ao passo que a velocidade dos ventos foi aferida com o uso de um anemômetro digital (Alves; Cavalcante, 2013).

A partir de uma síntese dos dados divulgados, considerando-se os cinco períodos de monitoramento dos parâmetros ambientais (entre junho de 2012 e junho de 2013), pode-se destacar os seguintes pontos (Alves; Cavalcante, 2013): (i) 13,6 °C de amplitude da temperatura do ar ambiente, com máxima de 36,3 °C, e mínima de 22,5 °C; (ii) 65% de amplitude da umidade relativa do ar, com máxima de 91% e mínima de 26%; (iii) não foram encontradas diferenças significativas da temperatura nas áreas do substrato rochoso com e sem pinturas rupestres; (iv) considerando-se dois pontos de monitoramento, a amplitude térmica do suporte rochoso em áreas com pinturas rupestres varia de 10,3 °C (com máxima de 35,2 °C e mínima de 24,9 °C) a 9,6 °C (com máxima de 34,3 °C e mínima de 24,7 °C); e (v) a velocidade dos ventos exibiu valores máximos oscilando entre 2,6 m s⁻¹ (em junho de 2012) e 5,4 m s⁻¹ (em outubro de 2012).

Destaca-se o ponto central da conclusão dos autores citados:

[...] As elevadas amplitudes térmicas verificadas diariamente provocam a dilatação dos minerais da matriz rochosa e do fino filme de tinta pré-histórica durante o dia e a contração dos mesmos no período noturno, ocasionando a desagregação mecânica da rocha e das camadas de tintas pré-históricas e, configurando, claramente, um processo de termoclastia (Alves; Cavalcante, 2013).

Conforme mencionado, a busca por vestígios arqueológicos preservados em subsuperfície no sítio aqui investigado, concretizou-se por meio da abertura de algumas sondagens em agosto de 2014 e em outubro de 2021. Amostras de sedimentos foram coletadas na intervenção de 2014, material que foi investigado em uma pesquisa de iniciação científica de Elnathan Nícolas Limas da Costa, objetivando correlacionar a caracterização químico-mineralógica desse material com o que já era conhecido na época sobre a ocupação humana da Pedra do Cantagalo I (Costa; Cavalcante, 2014). A estratégia analítica adotada constou da avaliação da acidez ou da alcalinidade, da determinação da composição química elementar e da investigação das fases minerais cristalinas dos sedimentos; e dos resultados obtidos, aquele que mais se destaca é a elevada acidez das amostras, observando-se valores mais críticos conforme se desce na estratigrafia do pacote sedimentar. Os autores desse trabalho discutem que a acidez elevada não é favorável à conservação de restos esqueléticos.

A discussão dos demais resultados do trabalho acima mencionado ficou muito comprometida, presumidamente, pela ausência de amostras que permitissem conhecer a composição químico-mineralógica natural dos sedimentos da área, a partir do que se poderia inferir o enriquecimento ou não dos sedimentos por determinado elemento químico, originado da ocupação humana do abrigo rochoso investigado.

Além dos pigmentos minerais encontrados na superfície do sítio Pedra do Cantagalo I, mais de uma dezena de amostras desse material também foi resgatada da escavação realizada em 2014, vestígios arqueológicos que foram tomados como principal objeto de estudo do mestrado de Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva (2018), investigados por fluorescência de raios X por dispersão de energia, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe nas geometrias de transmissão e de retroespalhamento de raios gama, espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raio X pelo método do pó e análise elementar de carbono por CHN, objetivando realizar a caracterização químico-mineralógica de tais materiais e de pigmentos minerais de jazidas do entorno do abrigo escavado, visando estabelecer correlações com a composição correspondente dos pigmentos das pinturas rupestres da Pedra do Cantagalo I. Dito de outra forma, o desafio proposto pela autora foi “verificar se o material pictórico encontrado em superfície, em estratigrafia (nas sondagens) e, eventualmente, em jazidas do entorno é idêntico ao utilizado na confecção da arte rupestre”.

Após o desenvolvimento de um trabalho meticuloso, a autora acima mencionada resumiu da seguinte forma os principais resultados obtidos:

Os dados Mössbauer obtidos para os ocre vermelhos e amarelos indicam que os materiais contêm óxidos e oxidróxidos de ferro com diferentes tamanhos de partículas, algumas relativamente grandes e com alta cristalinidade e outras menores, com campos magnéticos hiperfinos relativamente mais baixos e linhas de ressonância mais assimétricas e alargadas, apontando para frações de espécies ferruginosas com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por outros cátions, na estrutura cristalina dos óxidos. De modo geral, os ocre vermelhos são constituídos predominantemente por hematita, ou por uma mistura de hematita e goethita ou ainda de hematita com maghemita; quartzo, muscovita, illita e caulinita também foram identificados. Os ocre amarelados contêm essencialmente goethita, quartzo e caulinita. Os resultados aqui obtidos mostram evidências suficientemente nítidas de que os ocre fontes dos pigmentos das pinturas rupestres foram originalmente enriquecidos, na preparação arqueológica, por concentração das espécies oxídicas ferruginosas e aluminosas, às expensas da redução quantitativa dos minerais silicatados, do material precursor diretamente retirado das jazidas. Os dados obtidos para os ocre amarelos também revelam evidências consideravelmente claras de enriquecimento das fases ferruginosas no material final (ocre amarelo), virtualmente às expensas de eliminação de minerais aluminosos, enxofrentos e fosfóreos, a partir do material geológico oriundo das jazidas. A ocorrência de material magnético em algumas amostras de ocre vermelhos e a não detecção de espécies ferruginosas correspondentes nos pigmentos minerais das jazidas pressupõem o provável uso de aquecimento na preparação dos ocre, a partir dos precursores recolhidos das jazidas próximas ao sítio arqueológico (Silva, 2018).

O sítio arqueológico aqui abordado continuou sendo investigado ao longo da última década e recentemente foram divulgados os resultados da análise arqueométrica de eflorescências salinas nele existentes, um problema de degradação crítico e muito comum em sítios arqueológicos do Nordeste do Brasil. No trabalho desenvolvido, Cavalcante (2022) determinou a composição química elementar desses materiais usando fluorescência de raios X por dispersão de energia, analisou as fases cristalinas usando difratometria de raios X, examinou a micromorfologia das amostras usando microscopia eletrônica de varredura e realizou a microanálise química lançando mão da espectroscopia de energia dispersiva. O autor sumariza os principais resultados mencionando que “[...] As medidas experimentais por DRX mostraram a ocorrência de quartzo, SiO_2 , alunita, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e taranaquita, $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Espectros EDS sugerem a ocorrência de carbonato de cálcio e fosfato de magnésio. [...]”. Em uma das amostras foi encontrada elevada proporção de ferro, levando Cavalcante (2022) a sugerir que tal “eflorescência salina está sobrepondo uma pintura rupestre com tinta contendo espécies ferruginosas, pois a ocorrência desse metal em filmes salinos esbranquiçados não é esperada”.

2 PIGMENTOS PRETOS

Dado que este trabalho tem os pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio Pedra do Cantagalo I como objeto de estudo arqueométrico, considerou-se importante buscar na literatura as composições que têm sido relatadas em diferentes partes do mundo para pigmentos arqueológicos e em filmes pictóricos de pinturas rupestres com a mesma cor.

Contudo, antes de iniciar o relato mencionado, optou-se por dissertar brevemente sobre tinta, apresentar os ingredientes que a constituem, destacando o pigmento, por ser o elemento que concede cor à tinta, listando-se ainda os principais constituintes que têm disso identificados em filmes pictóricos de pinturas rupestres de sítios arqueológicos brasileiros, segundo a cor analisada, não se restringindo, neste caso, à cor preta.

A literatura arqueológica pontua que desde tempos muito antigos diversos grupos humanos utilizavam-se de tintas com composições variadas para realizarem pinturas em diversificados tipos de suporte – a exemplo de paredes, tetos e pisos de abrigos rochosos, ossos e objetos cerâmicos – para a realização de desenhos antropomórficos, zoomórficos, fitomórficos, astronômicos e geométricos nas mais diversas cores. No caso do suporte em rocha, em que os desenhos são denominados pinturas rupestres, tem-se relatado que a cor vermelha, em variadas tonalidades, é notoriamente dominante nos sítios arqueológicos conhecidos, ainda que inscrições nas cores amarela, branca, preta e em cinza também sejam mencionadas (Pessis, 2003; Magalhães, 2011).

Para produzir as tintas, os autores das pinturas rupestres necessitavam de diversos tipos de ingredientes e o mais razoável é supor que fossem retirados diretamente de seu ambiente de entorno, a exemplo de partes de vegetais (sementes, flores, folhas, etc.) e argilas coloridas (Silva, 2018).

Em termos gerais as tintas possuem como ingredientes um pigmento, um aglutinante e um solvente, sendo que o elemento que, de fato, fornece a cor é o pigmento, palavra que tem origem no Latim *pigmentum*, um termo usado para se referir a qualquer substância usada para colorir (Heine; Völz, 1998).

Ao realizarem uma síntese sobre a composição de filmes pictóricos de pinturas rupestres de sítios arqueológicos brasileiros mais frequentemente relatada na literatura para cada cor, Cavalcante e Nascimento (2022), discorrem da seguinte forma:

[...] (i) para a cor vermelha, a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) tem sido encontrada como principal constituinte (Lage 1990; Klingelhöfer *et al.* 2002; Faria *et al.* 2011; Cavalcante

2012; Cavalcante *et al.* 2018; Santos *et al.* 2018), mas uma composição a base de hematita em mistura com uma pequena fração de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) também foi reportada (Lage *et al.* 2016); (ii) a goethita (αFeOOH) é o principalmente constituintes da cor amarela (Lage 1990; Klingelhöfer *et al.* 2002; Faria *et al.* 2011; Cavalcante 2012); (iii) para a cor preta, o principal constituinte é o carvão (Faria *et al.* 2011; Cavalcante 2012) de origem vegetal ou de ossos queimados (Lage 1990), embora uma mistura de hematita, maghemita e carvão, presumidamente vegetal, também tenha sido encontrada (Cavalcante 2012; Cavalcante *et al.* 2014); (iv) os principais constituintes encontrados como responsáveis pela cor branca são a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Lage 1990) ou a calcita (CaCO_3) (Faria *et al.* 2011); (v) para a cor cinza foi encontrada uma mistura de caulinita com hematita (Lage 1990), embora também tenha sido reportada uma mistura de carbono, presumidamente carvão vegetal, com minerais aluminossilicatos (Cavalcante 2012).

2.1 Pigmentos pretos em sítios arqueológicos

Leroi-Gourhan (1982) fez uma interessante síntese sobre a análise de pigmentos em pós de uma ampla variedade de cores, resgatados da Gruta de Lascaux, publicação na qual menciona duas composições para os pigmentos pretos: uma em que o óxido de manganês é a substância primária, e outra descrita como uma mistura de carvão (65 por cento), argila rica em ferro (25 por cento) e quantidades menores de outros minerais, incluindo quartzo em pó.

Chalmin *et al.* (2006) analisaram pigmentos pretos paleolíticos de três sítios arqueológicos da França e um da Espanha e encontraram composições muito variadas para a cor preta:

- Na Caverna de Ekain, na Espanha, investigaram uma amostra de uma pintura rupestre preta de um urso, uma amostra de uma pintura preta da cabeça de um cavalo e uma amostra coletada de depósito de óxido de Mn com vestígios pré-históricos de exploração. A pintura do urso contém óxido de manganês com argila, quartzo e calcita; a pintura da cabeça do cavalo contém groutita com quartzo, argila, calcita e alguns óxidos de ferro; a amostra do depósito de óxido de Mn contém groutita com argila, calcita, óxido de ferro e apatita.
- Na Caverna de Gargas, na França, investigaram amostras de pinturas rupestres de duas impressões negativas de mãos na cor preta. A primeira impressão de mão contém uma mistura de manganita, hollandita e criptomelano; e a segunda impressão de mão contém manganita, pirolusita e criptomelano misturados com argila e calcita.
- Na Caverna de Labastide, na França, investigaram uma amostra de um depósito natural preto, uma amostra coletada de uma fina camada preta na parede rochosa e

uma amostra da parte preta da pintura rupestre de um cavalo dicromático com pintura contendo Mn. O depósito natural preto contém birnessita associada com argila, quartzo, calcita e óxido de titânio; a fina camada preta na parede rochosa contém birnessita associada com argila, quartzo e apatita; e a parte preta da pintura do cavalo dicromático contém calcita e pirolusita.

- Na Caverna Combe Saunière, na França, investigaram um bloco facetado datado do nível Solutreano e um bloco bruto datado da camada Gravettiana. O bloco facetado contém manganita pura; e o bloco bruto contém todorokita com romanechita.

Amostras de filmes pictóricos de pinturas pretas e gizes da mesma cor coletadas na Gruta Blanchard, na França, foram analisadas por Jezequel et al. (2011), tendo sido encontradas várias fases contendo manganês, como criptomelano ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) e pirolusita (MnO_2), juntamente com uma pequena parte de quartzo, além de argilas, carbonatos e matéria carbonácea.

No filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio arqueológico Alero Gorra de Vasco, localizado no Parque Nacional Perito Moreno, na Argentina, Cavalcante (2012) encontrou uma composição à base de carbono, possivelmente oriundo de carvão vegetal.

Pigmentos pretos paleolíticos à base de manganês e carvão vegetal foram encontrados em pinturas que decoram plaquetas rochosas encontradas na Caverna de Parpalló, na Espanha (Roldán et al., 2013).

Tomasini et al. (2015) analisaram amostras de pigmento preto usado na pintura de um esqueleto humano em um contexto de sepultamento secundário no sítio de Cima de los Huesos, no Golfo de San Matías (Río Negro, Argentina), trabalho no qual encontraram uma composição à base de minerais do grupo dos piroxênios, ferrossilita (FeSiO_3) e enstatita (MgSiO_3) junto com kanoita ($\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$).

2.1.1 Pigmentos pretos em sítios arqueológicos brasileiros

No Brasil, pesquisas aqueométricas 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 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 dessa foi o MnO_2 .
- Cavalcante (2012) analisou o filme pictórico de uma pintura rupestre preta do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, localizado no município de Piripiri, 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 Piripiri, no Estado do Piauí, foi analisado por Cavalcante, Gonçalves e Fabris (2013), trabalho 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}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 analisada por Moura et al. (2023), tendo sido encontrada uma composição à base de carbono amorfo, apontado pelos autores como proveniente de carvão vegetal.

3 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

O procedimento metodológico empregado no desenvolvimento deste trabalho experimental de pesquisa constou de cinco etapas, nomeadamente (i) levantamento bibliográfico, (ii) seleção e preparação das amostras, (iii) análises arqueométricas, (iv) organização e processamento dos dados obtidos, e (v) elaboração de mapas.

3.1 Levantamento bibliográfico

O levantamento bibliográfico foi realizado com base em artigos científicos publicados em periódicos especializados, em teses de doutorado, em dissertações de mestrado e em livros-texto clássicos que continham informações sobre o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, inclusive dos trabalhos com viés arqueométrico nele já desenvolvidos, além de fontes que continham informações sobre a composição químico-mineralógica de pigmentos pretos em sítios arqueológicos.

3.2 Seleção e preparação das amostras

Das sete amostras de pigmentos pretos resgatados em 2021 da escavação (Figura 9) do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, as cinco de maior dimensão foram selecionadas para investigação neste trabalho. A Figura 10 mostra um registro fotográfico das amostras, obtido com uma câmera digital compacta Nikon COOLPIX P600 16.1 megapixels, objetiva NIKKOR com zoom ótico de 60x, distância focal de 4.3-258 mm, juntamente com uma escala.

No laboratório, as cinco amostras selecionadas (PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441, PCI.2021.446 e PCI.2021.484) foram pulverizadas usando um almofariz e pistilo de ágata, e os pós obtidos (Figura 11) foram submetidos a análises arqueométricas.

3.3 Análises arqueométricas

As análises arqueométricas constaram de uma sondagem magnético das amostras, da determinação de composição química elementar por fluorescência de raios X, da análise das

fases cristalinas por difratometria de raios X e de análises complementares por espectroscopia no infravermelho.

Figura 9: Escavação realizada no sítio Pedra do Cantagalo I, da qual as amostras de pigmento preto foram resgatadas.



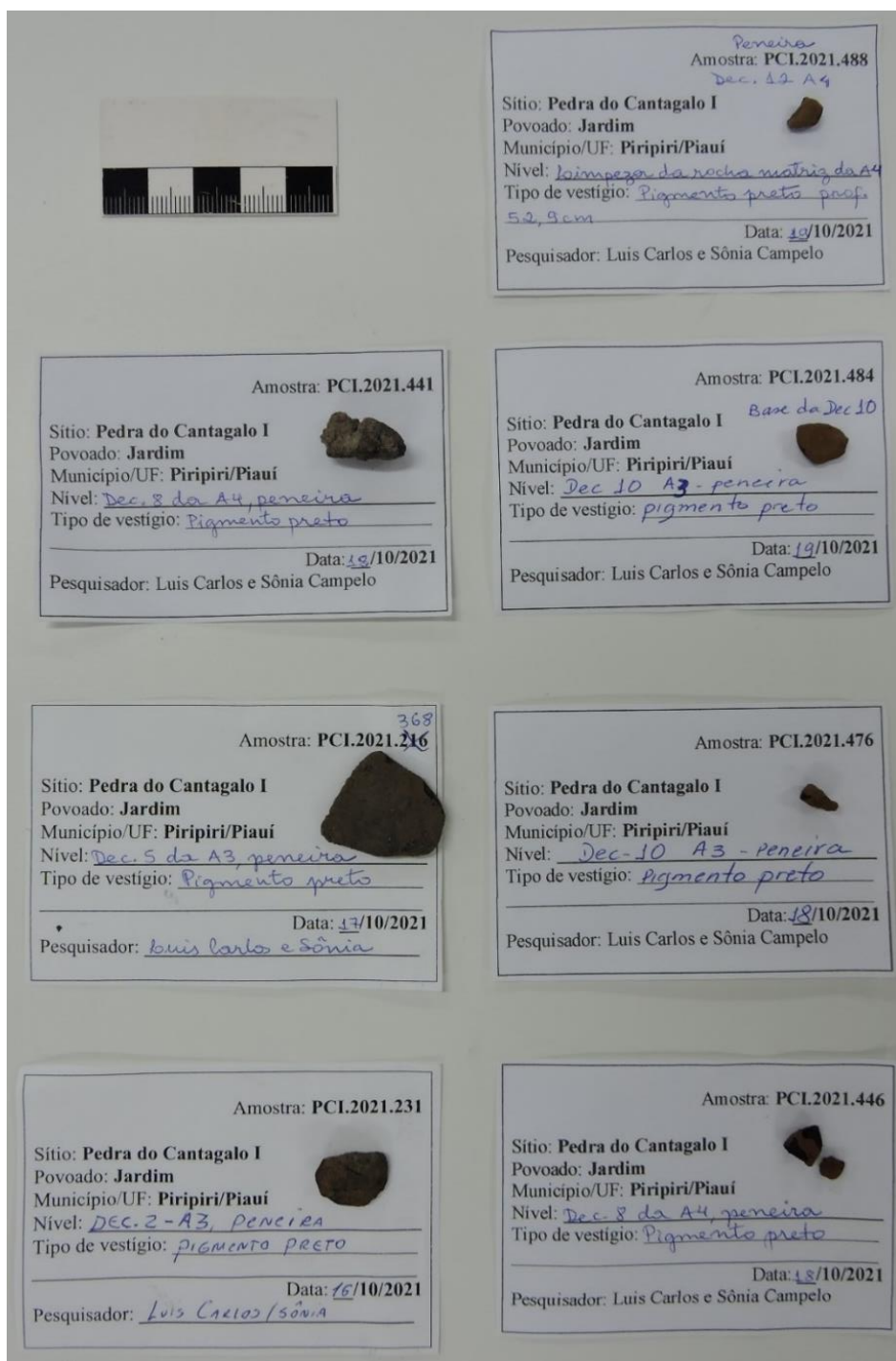
Crédito da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2021.

3.3.1 Sondagem magnética

Um ensaio inicial foi realizado usando um pequeno ímã permanente de mão, visando identificar a ocorrência ou não de caráter magnético nos materiais pictóricos investigados.

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.

Figura 10: Amostras de pigmentos pretos resgatadas na escavação do sítio Pedra do Cantagalo I.



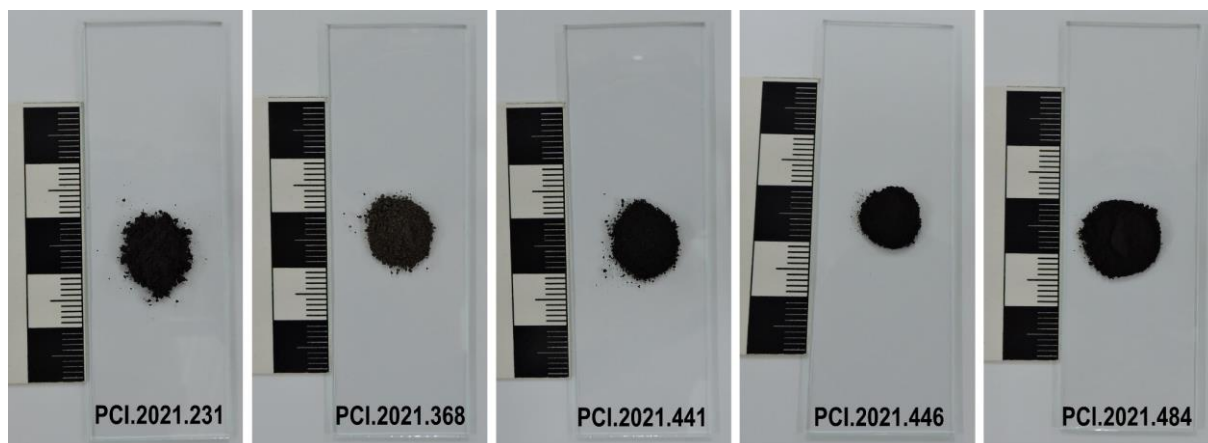
Créditos da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2022.

3.3.2 Determinação de composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

A determinação da composição química elementar das amostras foi realizada por espectroscopia de fluorescência 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 μ A e 2 W de potência, usando uma câmera CCD acoplada, que permite visualizar o ponto no qual é realizada a medida experimental.

Figura 11: Aspecto das amostras de pigmentos pretos após a pulverização.



Créditos da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2024.

3.3.3 Análise das fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX)

As fases cristalinas dos materiais investigados foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, equipado com tubo de raios X e cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). As medidas experimentais foram realizadas no intervalo de 5 a 60° (2θ), com velocidade de varredura de 1° (2θ) min^{-1} . O silício foi usado como um padrão externo.

A identificação das fases minerais foi efetuada comparativamente em relação a fichas cristalográficas JCPDS (JCPDS, 1980).

3.3.4 Análises complementares por espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

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 4.500 a 400 cm^{-1} , com 64 varreduras.

3.4 Organização e processamento dos dados obtidos

De posse dos resultados obtidos, a etapa seguinte constou da organização e processamento dos dados das análises químico-mineralógicas dos pigmentos pretos, etapa na qual os dados de EDXRF foram dispostos em uma tabela e expressos em porcentagem e na forma do óxido mais comum correspondente a cada elemento químico.

Os espectros FTIR e os perfis de DRX foram plotados no software Microcal Origin.

3.5 Elaboraões de mapas

Para facilitar a compreensão da disposição espacial do sítio arqueológico investigado, em relação à área do município de Piripiri como um todo e em relação a outros sítios arqueológicos já cadastrados no referido município, a construção de mapas foi um recurso valioso. Para isso, utilizou-se o QGIS, um software de acesso livre que oferece a visualização, edição e análise de dados geoespaciais.

Também foi de interesse a construção de um mapa com a disposição dos sítios arqueológicos cadastrados no Estado do Piauí como um todo.

4 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 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 determinada 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 inomogeneidade na constituição das amostras, mostrando marcante diferenciação 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.2021.368, 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 Fe_2O_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 Fe_2O_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 MnO_2) e 10,0(3) massa% (concentração expressa na forma de 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 (MnO_2 , JCPDS # 44-141), óxido de bário e manganês ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$, JCPDS # 29-188), quartzo (SiO_2 , JCPDS # 46-1045), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS # 29-1488), anatásio (TiO_2 , JCPDS # 21-1272) e feldspato como fases minerais cristalinas (Figuras 12 e 13).

Tabela 1: Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente. Pigmentos pretos do sítio Pedra do Cantagalo I.

	Teor de óxidos/massa%				
	PCI.2021.231	PCI.2021.368	PCI.2021.441	PCI.2021.446	PCI.2021.484
Fe ₂ O ₃	92,2(9)	25,5(9)	8,5(2)	79,8(7)	78,7(9)
Al ₂ O ₃	2,25(7)	10,42(9)	3,4(2)	6,2(2)	7,1(3)
P ₂ O ₅	1,64(4)	2,89(4)	0,83(2)	4,08(5)	4,34(9)
SiO ₂	2,11(3)	51,1(1)	3,12(7)	4,73(6)	4,3(1)
TiO ₂	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 ₂ O	0,130(4)	1,04(3)	0,372(9)	0,151(7)	0,05(2)
SO ₃	0,31(1)	1,13(2)	0,31(1)	0,95(1)	1,25(5)
MnO ₂			68,5(1)	0,102(8)	
Cr ₂ O ₃	0,070(3)	0,096(3)	0,110(3)	0,159(2)	0,168(8)
V ₂ O ₅	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 ₂	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 ₂ O	0,002(1)	0,002(1)		0,002(1)	0,002(1)
MoO ₃		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 ₂	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 ₂ O	0,001(1)	0,004(1)			0,001(1)
Bi ₂ O ₃		0,004(1)		0,027(2)	0,024(1)
As ₂ O ₃	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 ₂ O ₃			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.

Figura 12: 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.

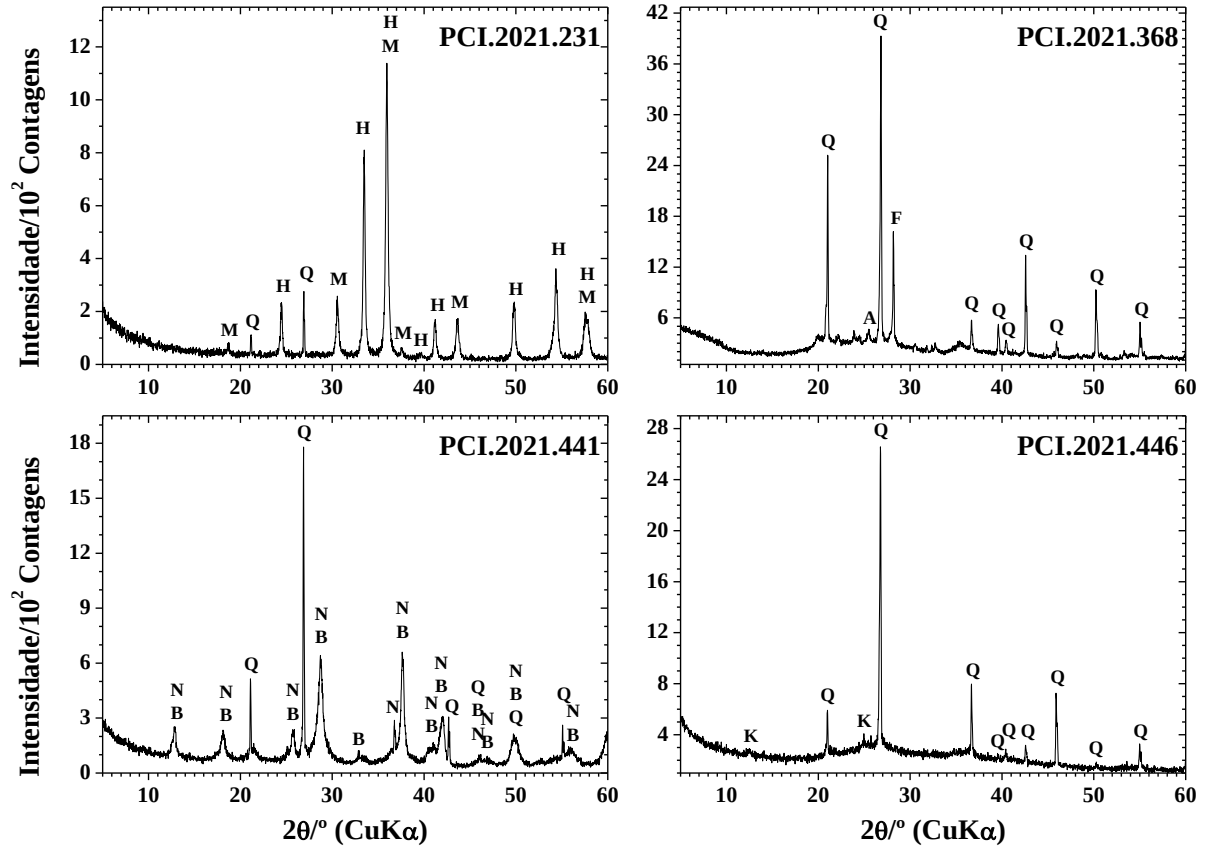
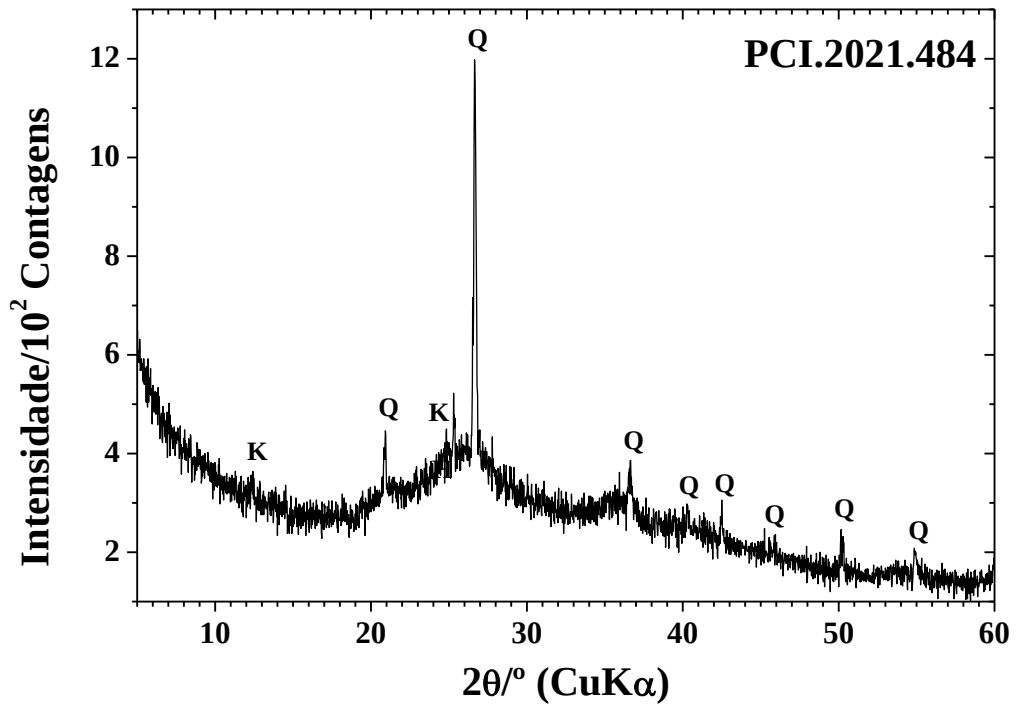


Figura 13: Perfil difratométrico obtido para a amostra PCI.2021.484. Q = quartzo, K = caulinita.

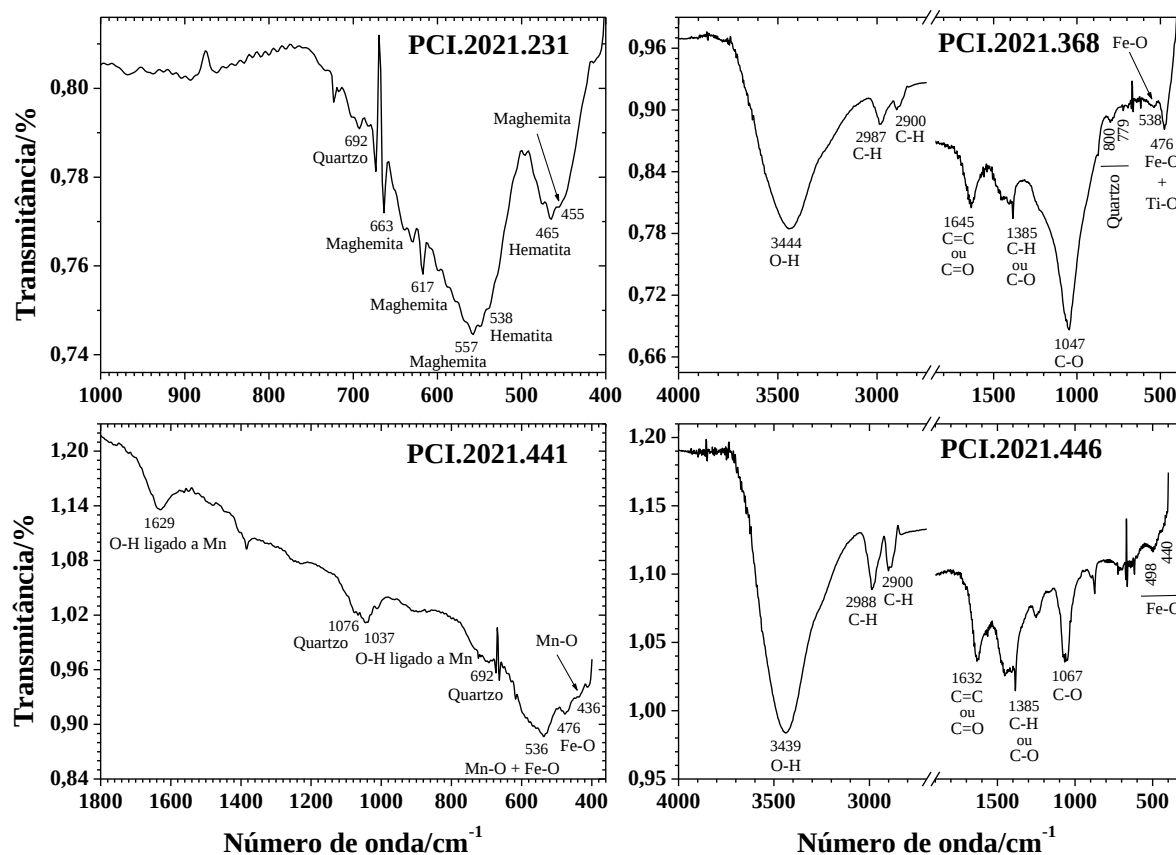


Diferentemente da amostra PCI.2021.231, a PCI.2021.446 e a PCI.2021.484 não mostraram reflexões de Bragg típicas de espécies ferruginosas, o que era esperado para amostras com um teor de ferro tão expressivo. Esse fato indica que as espécies ferruginosas componentes dessas duas amostras têm uma estrutura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

Análises complementares foram realizadas por espectroscopia de absorção de energia no infravermelho e os perfis espectrais obtidos são mostrados nas Figuras 14 e 15.

O espectro FTIR obtido para a amostra PCI.2021.231 (Figura 14) mostra bandas de absorção de energia em ~ 465 e ~ 538 cm^{-1} atribuíveis a vibrações Fe-O em hematita. Os sinais de absorção em ~ 455 , ~ 557 , ~ 617 e ~ 663 cm^{-1} são típicos de vibrações Fe-O em maghemita, enquanto a banda de absorção em ~ 692 cm^{-1} é atribuível à vibração Si-O em quartzo (Cornell; Schwertmann, 2003; Silva, 2018).

Figura 14: Espectros de absorção de energia no infravermelho obtidos para as amostras PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441 e PCI.2021.446.



O espectro da amostra PCI.2021.368 (Figura 14) exibe uma banda de absorção de energia em $\sim 476\text{ cm}^{-1}$ atribuível à vibração Fe-O em espécie ferruginosa, assim como atribuível à vibração Ti-O do anatásio (Cornell; Schwertmann, 2003; Chougala et al., 2017). O sinal pouco proeminente em $\sim 538\text{ cm}^{-1}$ também é atribuível à vibração Fe-O em espécie ferruginosa (Cornell; Schwertmann, 2003). Os sinais em ~ 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 $\sim 1047\text{ cm}^{-1}$.

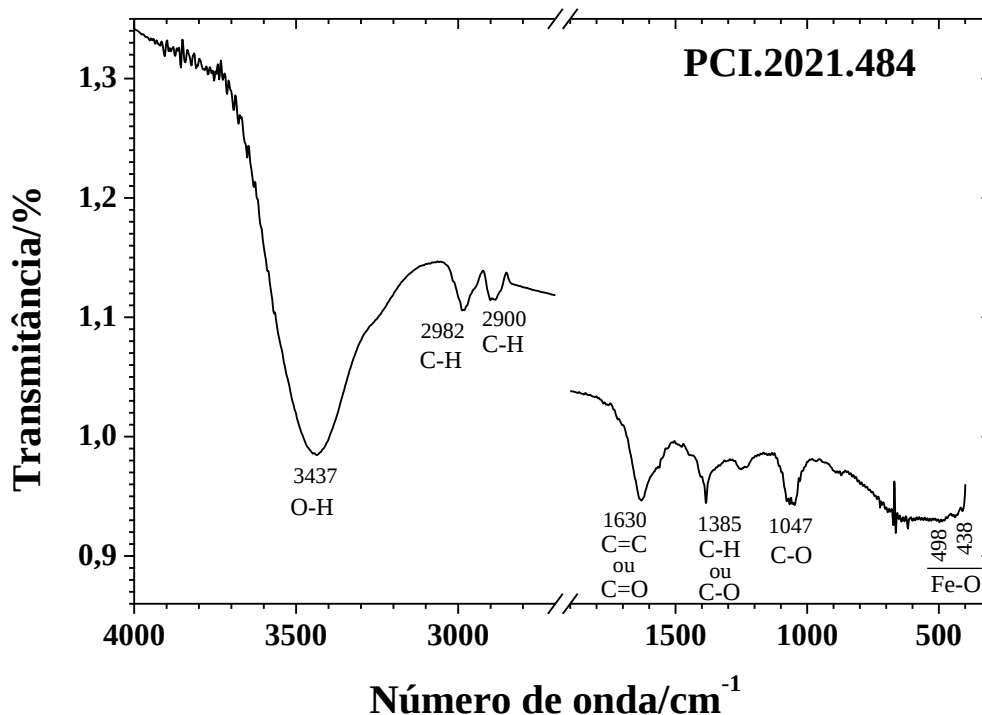
O perfil espectral FTIR da amostra PCI.2021.441 (Figura 14) mostra bandas de absorção de energia em $\sim 436\text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 536\text{ cm}^{-1}$ atribuíveis a vibrações Mn-O (Racik et al., 2019), destacando-se que o sinal em $\sim 536\text{ cm}^{-1}$ também é atribuível à vibração Fe-O em espécie ferruginosa, juntamente com a banda em $\sim 476\text{ cm}^{-1}$ que também é típica de vibração Fe-O em espécie ferruginosa (Cornell; Schwertmann, 2003). As bandas de absorção em ~ 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 ~ 692 e $\sim 1076\text{ cm}^{-1}$ são atribuíveis a quartzo (Silva, 2018).

O espectro FTIR da amostra PCI.2021.446 (Figura 14) exibe sinais de absorção de energia em ~ 498 e $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ atribuíveis a vibrações Fe-O em espécie ferruginosa (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 15) exibe bandas muito alargadas de absorção de energia em ~ 498 e ~ 438 atribuíveis a vibrações Fe-O em espécie ferruginosa (Cornell; Schwertmann, 2003). Os demais sinais espectrais são atribuíveis a carvão vegetal (Dias Júnior et al., 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 $\sim 1047\text{ cm}^{-1}$.

Figura 15: Espectro de absorção de energia no infravermelho obtido para a amostra PCI.2021.484.



Portanto, 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).

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).

A ocorrência de outras pinturas rupestres pretas no sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Figura 16), além da figura que foi investigada, pressupõe 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 cor correspondente resgatados da escavação desse abrigo arenítico, conforme demonstrado neste trabalho.

Figura 16: Pinturas pretas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Créditos das imagens: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2017 e 2024.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estratégia experimental adotada neste trabalho na investigação de pigmentos minerais 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.

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

REFERÊNCIAS

- ALVES, Y. R. V.; CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria *in situ* no abrigo Pedra do Cantagalo I: medidas termo-higrométricas e de velocidade dos ventos. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 22., 2013, Teresina. **Resumos...** Teresina: CGP-PRPPG-UFPI, 2013. p. 1-3.
- APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S. Doze anos de atividades em arte e arqueometria no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v.1, n. 6, p. 301-304, 2007.
- BARROS, J. S.; FERREIRA, R. V.; PEDREIRA, A. J. **Geoparque Sete Cidades – PI**: proposta. [S.l.]: Serviço Geológico do Brasil, 2011.
- BICHO, N. F. **Manual de arqueologia pré-histórica**. Lisboa: Edições 70, 2006.
- BRASIL. [Constituição (1988)]. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília: Senado Federal, Coordenação de Edições Técnicas, 2008.
- CADERNOS DO CEOM. Chapecó: Universidade Comunitária da Região de Chapecó, v. 28, n. 43, 2015. Temática: Arqueometria para Bens Culturais.
- CADERNOS DO LEPAARQ. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, v. 15, n. 30, 2018. Dossiê: Estudos em Arqueometria.
- CAVALCANTE, L. C. D. Análise arqueométrica de eflorescências salinas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, Brasil. **Arqueología Iberoamericana**, v. 50, p. 5-14, 2022.
- CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. **Cadernos do CEOM**, v. 28, n. 43, p. 7-19, 2015a.
- CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria e o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I: uma estratégia de investigação como modelo para a América do Sul. **Cadernos do LEPAArq**, v. 15, n. 30, p. 315-326, 2018.
- CAVALCANTE, L. C. D. **Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos**. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- CAVALCANTE, L. C. D. **Pré-história em cores**: arte rupestre da região arqueológica de Piripiri. Teresina: EdUFPI, 2015b.
- CAVALCANTE, L. C. D.; ALVES, Y. R. V. Caracterização mineralógica de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I por espectroscopia Raman. **Relatório Final de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UFPI 2013-2014**. Teresina: CPES-PROPESQ-UFPI, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; COSTA, E. N. L. Caracterização química e mineralógica dos restos cerâmicos do sítio Pedra do Cantagalo I. **Relatório Final de Iniciação Científica ICV/UFPI 2013-2014**. Teresina: CPES-PROPESQ-UFPI, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M. Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 18, p. 798-803, 2018.

CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, R. N.; FABRIS, J. D. Análise química e mineralógica de pinturas rupestres da Pedra do Dicionário, Piripiri, Piauí, Brasil. In: ALBUQUERQUE, M. L.; BORGES, S. E. N. **Identidades e diversidade cultural: patrimônio arqueológico e antropológico do Piauí-Brasil e do Alto Ribatejo-Portugal**. Teresina – Mação: FUNDAC – CEIPHAR/ITM, 2013. p. 34-52.

CAVALCANTE, L. C. D.; NASCIMENTO, G. L. Pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil, investigados por EDXRF, FTIR e DRX. **Arqueologia Iberoamericana**, v. 50, p. 54-65, 2022.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A. Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I. **International Journal of South American Archaeology**, n. 7, p. 15-21, 2010.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A.; COSTA, E. N. L.; SILVA, H. K. S. B. RODRIGUES, P. R. A.; OLIVEIRA, P. F.; ALVES, Y. R. V.; FABRIS, J. D. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. **Arqueologia Iberoamericana**, n. 23, p. 45-60, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; SILVA, H. K. S. B.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. **Hyperfine Interactions**, v. 238, p.22.1-22.7, 2017.

CHALMIN, E., VIGNAUD, C., SALOMON, H., FARGES, F., SUSINI, J.; MENU, M. Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. **Applied Physics A**, v. 83, p. 213-218, 2006.

CHOUGALA, L.S.; YATNATTI, M. S.; LINGANAGOUDAR, R. K.; KAMBLE, R. R.; KADADEVARMATH, J. S. A simple approach on synthesis of TiO₂ nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells. **Journal of Nano- and Electronic Physics**, v. 9, n. 4, p. 04005.1-04005.6, 2017.

CNSA - Cadastrado Nacional de Sítios Arqueológicos. **Lista de sítios arqueológicos de Piripiri**. Fazer a busca por sítios arqueológicos no município de Piripiri, Estado do Piauí. Disponível em: http://portal.iphan.gov.br/sgpa/cnsa_resultado.php. Acesso em: 25 jul. 2024.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

COSTA, E. N. L.; CAVALCANTE, L. C. D. Análise arqueométrica de paleossedimentos do sítio Pedra do Cantagalo I: uma busca por marcadores químico-mineralógicos de atividade humana antiga. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 23., 2014, Teresina.

Resumos... Teresina: CPES-PROPEQS-UFPI, 2014. p. 1-3.

DIAS JÚNIOR, A. F.; OLIVEIRA, R. N.; DEGLISE, X.; SOUSA, N. D.; BRITO, J. O. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. **Matéria**, v. 24, n. 3, p. e12387, 2019.

FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N.; SOUZA, L. A. C.; BRANCO, H. D. O. C. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1358-1364, 2011.

FONTES, L. M. **Caracterização químico-mineralógica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios arqueológicos pernambucanos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.

GUIDON, N. Peintures rupestres de Varzea Grande, Piaui, Brésil. **Cahiers d'Archéologie d'Amérique du Sud**, n. 3, p. 1-174, 1975.

GUIDON, N.; PESSIS, A. M.; MARTIN, G. Pesquisas arqueológicas na região do Parque Nacional Serra da Capivara e seu entorno (Piauí – 1998 – 2008). **FUMDHAMentos**, n. 8, p. 1-61, 2009.

HEINE, H.; VÖLZ, H. G. Industrial inorganic pigments. In: BUXBAUM, G. (Edit.). **Industrial inorganic pigments**. 2. ed., Weinheim: Wiley-VCH, 1998. Chap. 1.

IPHAN. Instrução normativa nº 1, de 25 de março de 2015. Estabelece procedimentos administrativos a serem observados pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional nos processos de licenciamento ambiental dos quais participe. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**: Seção 1, Brasília, DF, ano 152, n. 58, p. 11, 26 mar. 2015.

IPHAN. Portaria nº 159, de 11 de maio de 2016. Regulamenta os requisitos e procedimentos para celebração de Termo de Ajustamento de Conduta - TAC pelo IPHAN. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**: Seção 1, Brasília, DF, ano 153, n. 90, p. 37, 12 mai. 2016.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. **Mineral Powder Diffraction Files Data Book**. Pennsylvania: Swarthmore, 1980.

JEZEQUEL, P.; WILLE, G.; BÉÉNY, C.; DELORME, F.; JEAN-PROST, V.; COTTIER, R.; BRETON, J.; DURE, F.; DESPRIEE, J. Characterization and origin of black and red Magdalenian pigments from Grottes de la Garenne (Vallée moyenne de la Creuse-France): a mineralogical and geochemical approach of the study of prehistorical paintings. **Journal of Archaeological Science**, v. 38, n. 6, p. 1165-1172, 2011.

KLINGELHÖFER, G.; COSTA, G. M.; PROUS, A.; BERNHARDT, B. Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. In: **Hyperfine Interactions** (C). Dordrecht: Springer, 2002. p. 423-426.

LAGE, M. C. S. M. A conservação de sítios de arte rupestre. **Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional**, n. 33, p. 94-107, 2007.

LAGE, M. C. S. M. **Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est Piauí – Brésil**. Tese (Doctorat Anthropologie, Ethnologie, Préhistoire) – Université de Paris I, Paris, 1990.

LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; KLINGELHÖFER, G.; FABRIS, J. D. *In-situ* ⁵⁷Fe 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**, v. 237, n. 1, p. 49.1-7, 2016.

LEROI-GOURHAN, A. The Archaeology of Lascaux Cave. **Scientific American**, v. 246, n. 6 p. 104-113, 1982.

LOPES, B. S. **Análise química de pigmentos rupestres do sítio Ponta da Serra Negra – Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

MAGALHÃES, S. M. C. **A arte rupestre no centro-norte do Piauí**: indícios de narrativas icônicas. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

MARQUES, M.; LAGE, C. A preparação da tinta pré-histórica numa perspectiva etnoarqueológica e a materialidade da tela rupestre. **O Público e o Privado**, v. 6, n. 12, p. 83-103, 2008.

MARTIN, G. **Pré-História do Nordeste do Brasil**. 5. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2008.

MOURA, J. I.; LAGE, M. C. S. M.; FARIAS FILHO, B. B.; FARIA, D. L. A.; BARROS, W. O.; LOUREIRO, H. C. Multi-analytical characterization of rupestrian precolonial paintings of Inhumas, Piauí, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 6, p. 826-837, 2023.

NAP-UFPI/IPHAN. **Cadastramento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí**. Relatório de atividades do projeto de Levantamento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí. 3.^a etapa. Teresina: UFPI/IPHAN, 1995.

NAP-UFPI/IPHAN. **Cadastramento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí**. Relatório de atividades do projeto de levantamento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí. 4.^a etapa. Teresina: UFPI/IPHAN/FUNDEC, 1997.

OLIVEIRA, P. F. **Análise tipológica preliminar da cultura material do sítio Pedra do Cantagalo I e seu entorno**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.

PESSIS, A. M. **Imagens da pré-história**: Parque Nacional Serra da Capivara. São Paulo: FUMDHAM/Petrobrás, 2003.

POLLARD, A. M.; BATT, C.; STERN, B.; YOUNG, Z. M. M. **Analytical chemistry in archaeology**. New York: Cambridge University Press, 2007.

PROUS, A. O povoamento da América visto do Brasil: uma perspectiva crítica. **Revista USP**, n. 34, p. 8-21, 1997.

RACIK, K. M.; GURUPRASAD, K.; MAHENDIRAN, M. M. J.; MAIYALAGAN, T.; RAJ, M. V. A. Enhanced electrochemical performance of MnO₂/NiO nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent cycling stability. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 5222-5232, 2019.

ROLDÁN, C.; VILLAVERDE, V.; RÓDENAS, I.; NOVELLI, F.; MURCIA, S. Preliminary analysis of Palaeolithic black pigments in plaquettes from the Parpalló cave (Gandía, Spain) carried out by means of non-destructive techniques. **Journal of Archaeological Science**, v. 40, n. 1, p. 744-754, 2013.

SALLUM, M.; APPOLONI, C. R.; ORTIZ, A.; CECCANTINI, G.; AFONSO, M. C. Estudos de pigmentos, pastas e vestígios químicos de cerâmica Tupí do sítio Gramado (Brotas, São Paulo - Brasil). **Cadernos do LEPAArq**, v. 15, n. 30, p. 191-218, 2018.

SANTOS, J. O. D.; MUNITA, C. S.; VALERIO, M. E. G.; VERGNE, C. Arqueoestatística aplicada ao estudo composicional de cerâmicas arqueológicas. **Canindé**, n. 9, p. 59-88, 2007.

SANTOS, L. M.; OLIVEIRA, F. M.; FARIAS FILHO, B. B.; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. 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**, v. 18, p. 792-797, 2018.

SANTOS, M. P. D.; SOARES, L. M. S.; LOPES, F. M.; CARVALHO, S. T.; SILVA, M. S.; SANTOS, D. D. Birds of Sete Cidades National Park, Brazil: ecotonal patterns and habitat use. **Cotinga**, v. 35, p. 48-60, 2013.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SCOTT, D. A.; MEYERS, P. (Ed.). **Archaeometry of pre-columbian sites and artifacts**. Los Angeles: UCLA Institute of Archaeology, Getty Conservation Institute, 1992.

SICG - Sistema Integrado de Conhecimento e Gestão. Fazer a busca por sítios arqueológicos na área do município de Piripiri, Estado do Piauí. Disponível em: <https://sicg.iphan.gov.br/sicg/pesquisarBem>. Acesso em: 25 jul. 2024.

SILVA, F. A.; APPOLONI, C. R.; QUIÑONES, F. R.; SANTOS, A. O.; SILVA, L. M.; BARBIERI, P. F.; NASCIMENTO FILHO, V. F. A arqueometria e a análise de artefatos cerâmicos: um estudo de fragmentos cerâmicos etnográficos e arqueológicos por fluorescência de raios X (EDXRF) e transmissão gama. **Revista de Arqueologia**, v. 17, n. 1, p. 41-61, 2004.

SILVA, H. K. S. B. **Análise de pinturas rupestres da Pedra do Cantagalo I com um espectrômetro Mössbauer miniaturizado MIMOS II.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2015.

SILVA, H. K. S. B. **Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I.** Dissertação (Mestrado, em Arqueologia) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

TOMASINI, E. P.; DUBOIS, C. M. F.; LITTLE, N. C.; CENTENO, S. A.; MAIER, M. S. Identification of pyroxene minerals used as black pigments in painted human bones excavated in Northern Patagonia by Raman spectroscopy and XRD. **Microchemical Journal**, v. 121, p. 157-162, 2015.

TOYOTA, R. G.; MUNITA, C. S.; NEVES, E. G.; DEMARTINI, C. C. Estudo do efeito do tempero na cerâmica Marajoara. **Canindé**, n. 11, p. 55-64, 2008.

TRIGGER, B. G. **História do pensamento arqueológico.** 2 ed. São Paulo: Odysseus, 2004.