

RESEARCH ARTICLE

ANÁLISE QUÍMICO-MINERALÓGICA E PARÂMETROS DE QUEIMA DE CERÂMICAS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO ENTRADA DO CAMINHO DA CAIÇARA, BRASIL

Chemical-Mineralogical Analysis and Ceramic Firing Parameters from the Entrada do Caminho da Caiçara Archaeological Site, Brazil

Luis Carlos Duarte Cavalcante, José Weverton Lima de Sousa, Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva

Laboratório de Arqueometria, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Brasil
(cavalcanteufpi@ufpi.edu.br)

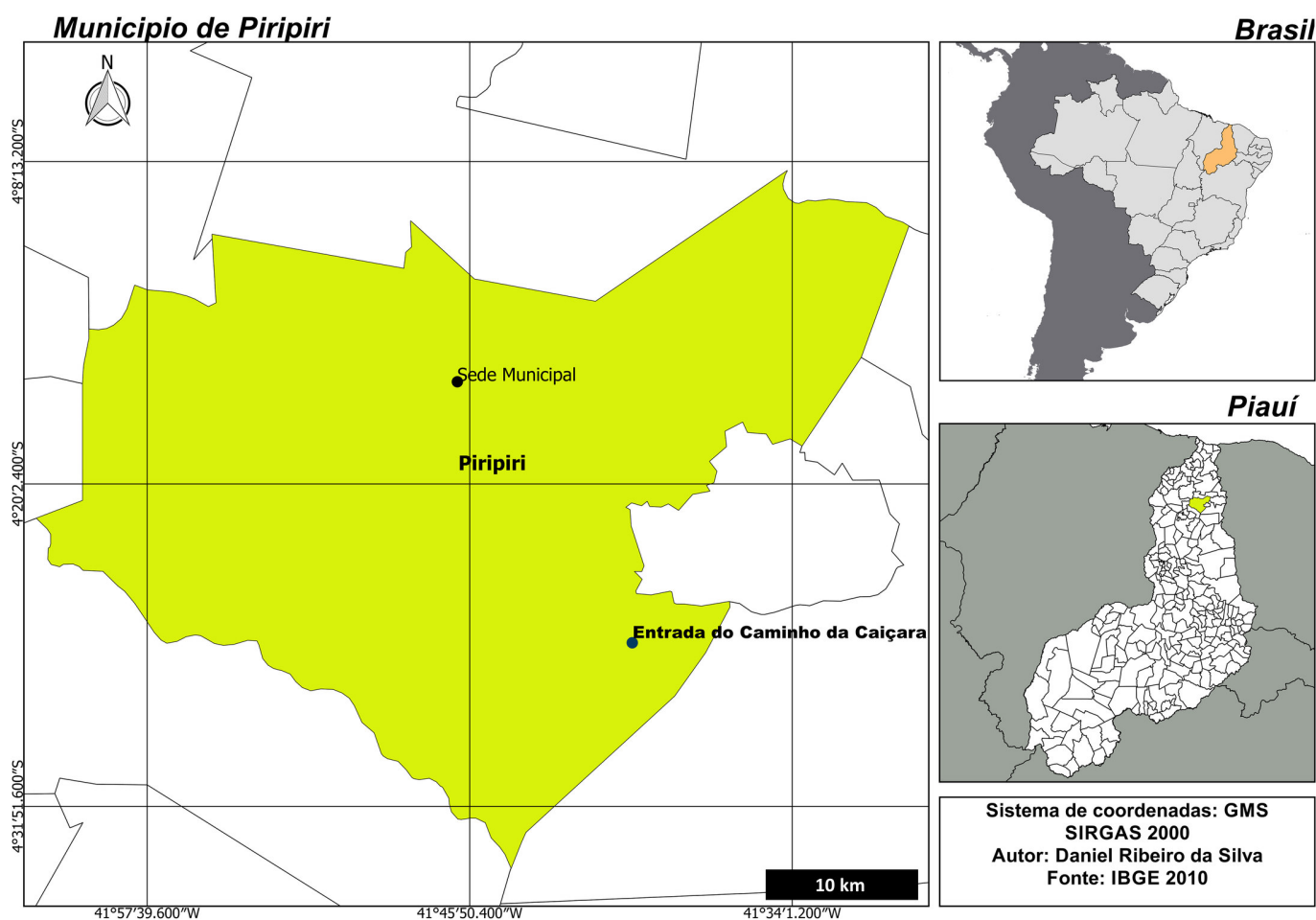


Figura 1. Localização geográfica do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara.

RESUMO. Amostras representativas dos diferentes padrões de queima dos materiais cerâmicos do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, localizado na área rural do município de Piripiri, Piauí, Brasil, foram examinadas sob estereomicroscópio e analisadas por fluorescência de raios X, análise elementar por CHN, espectroscopia de absorção

Recibido: 13-7-2019. Aceptado: 18-7-2019. Publicado: 26-7-2019.

Edited & Published by Pascual Izquierdo-Egea. English proofreading by Emily Lena Jones.
Arqueol. Iberoam. Open Access Journal. License CC BY 3.0 ES. <http://purl.org/aia/4303>.

no infravermelho com transformada de Fourier, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. Os espectros Mössbauer obtidos em 298 K e em 30 K são dominados por dupletos de Fe^{3+} , Fe^{2+} e $Fe^{2.5+}$. Em alguns casos, uma fração das espécies ferruginosas desses materiais ordena magneticamente em 298 K, mostrando um sexteto com campo magnético hiperfino atribuível à hematita (αFe_2O_3). Contudo, algumas amostras ordenam magneticamente somente em baixa temperatura, 30 K. Quartzo, anatásio, caulinita e feldspato também foram identificados. A ocorrência de caulinita em duas amostras indica queima em temperatura inferior a 500 °C e os dados gerais apontam que as demais peças devem ter sido queimadas entre 550 e 950 °C. As proporções de Fe^{3+} e Fe^{2+} nesses materiais apontam uma atmosfera dinâmica no ambiente de queima, sugerindo o uso de fogueira a céu aberto.

PALAVRAS-CHAVE. Cerâmica arqueológica; ambiente de queima; temperatura de queima; espectroscopia Mössbauer; arqueometria.

ABSTRACT. Samples of the ceramic materials from the Entrada do Caminho da Caiçara archaeological site, located in the rural area of the municipality of Piripiri, Piauí, Brazil, were examined under stereomicroscope and analyzed by X-ray fluorescence, CHN elemental analysis, Fourier-transform infrared absorption spectroscopy, X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy for information about different patterns in firing. The Mössbauer spectra, obtained in 298 K and 30 K, are dominated by Fe^{3+} , Fe^{2+} and $Fe^{2.5+}$ doublets. In some cases, a fraction of the ferruginous species of these materials order magnetically at 298 K, showing a sextet with magnetic hyperfine field attributed to hematite (αFe_2O_3). However, some samples only order magnetically at low temperature, 30 K. Quartz, anatase, kaolinite and feldspar were also identified. The occurrence of kaolinite in two samples indicates firing at a temperature lower than 500 °C and general data indicate that the other pieces must have been fired at 550 to 950 °C. The Fe^{3+} and Fe^{2+} proportions in these materials indicate a dynamic atmosphere in the firing environment, suggesting the use of open air firing.

KEYWORDS. Archaeological ceramic; firing environment; firing temperature; Mössbauer spectroscopy; archaeometry.

INTRODUÇÃO

O sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara está localizado no povoado Cadoz Velho, área rural do município de Piripiri (Figura 1), norte do Piauí, Brasil, rica em sítios pré-históricos contendo vestígios de atividade humana, em especial abrigos areníticos decorados com arte rupestre (Magalhães 2011; Cavalcante 2015a, 2016), sendo ele o único que não está diretamente ligado aos abrigos rochosos pintados e cujos vestígios estão depositados a céu aberto, em planície (Sousa & Cavalcante 2019).

O sítio Entrada do Caminho da Caiçara (Figura 2) consiste, atualmente, em uma pequena área de afloramento de vestígios arqueológicos, mais especificamente em uma caixa de empréstimo, situada na margem de uma estrada vicinal de acesso ao povoado Cadoz Velho (Sousa & Cavalcante 2019). Essa caixa de empréstimo foi aberta para ceder material utilizado na construção de uma estrada que liga o Cadoz Velho a um outro povoado vizinho. Os vestígios arqueológicos afloram predominantemente nas bordas dessa caixa de empréstimo, cujo perímetro mede 27,86 m, com profundidade média de 46 cm, tendo comprimento e largura má-

ximos de 9,50 m e 7,90 m, respectivamente. Um total de 55 amostras de vestígios de cultura material foi coletado do solo superficial em quatro expedições a campo, realizadas em 2015, 2017, 2018 e 2019. Mais detalhadamente, consistem de 30 amostras de fragmentos cerâmicos, 4 de fragmentos de vidro, 2 de fragmentos de louça, 2 de líticos e 17 amostras de ocre.

O sítio começou a ser escavado na expedição realizada em 2018, na qual foi aberta uma trincheira com dimensões de 4 m x 1 m, que atingiu uma profundidade máxima de 85 cm, além de uma sondagem com dimensões de 1 m x 1 m, cuja profundidade máxima atingida foi de 27 cm. Da trincheira e da sondagem foram coletadas 72 amostras de vestígios de cultura material, sendo 25 de fragmentos cerâmicos, 22 de carvões, 19 de fragmentos de vidro, 1 de fragmento de louça, 3 de líticos e 2 amostras de ocre, além de 22 amostras de sedimentos.

O objetivo central deste trabalho experimental de pesquisa foi realizar a análise químico-mineralógica de cerâmicas arqueológicas do sítio Entrada do Caminho da Caiçara, visando acessar parâmetros de queima dos artefatos. Na investigação de artefatos cerâmicos de origem arqueológica, como a reportada neste trabalho,



Figura 2. Vista parcial do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, destacando-se a trincheira 1, aberta em agosto de 2018.

podem ser utilizados exames físicos e análises químico-mineralógicas, uma estratégia experimental interdisciplinar denominada arqueometria, cuja rotina analítica emprega ciências da natureza, como a química e a física, além de outras áreas do conhecimento, como a informática e ferramentas matemáticas e estatísticas (Wagner & Kyek 2004; Felicissimo *et al.* 2004; Cavalcante 2015b).

Em relação ao processo de queima de cerâmicas arqueológicas, Machado (2006) adverte que é necessária uma etapa de secagem das peças, após serem moldadas, pois caso contrário, se levadas ao fogo antes, a água contida na pasta argilosa úmida irá evaporar durante a etapa de aquecimento, ocasionando rachaduras e quebras das peças.

Essa mesma autora relata ainda que aspectos como porosidade, estabilidade e dureza de cerâmicas arqueológicas são adquiridas durante a etapa de queima. Felicissimo *et al.* (2004) reportam que:

“O aditivo adicionado pode conferir a argila propriedades interessantes prevenindo a ocorrência de rachaduras ou até mesmo a quebra do vasilhame durante a secagem ou queima. Estas propriedades nos remetam a materiais modernos, os compósitos, mostrando-nos quão antiga é a observação humana das vantagens obtidas com a confecção deste tipo de material” (Felicissimo *et al.* 2004: 349).

A maior ou menor resistência de uma peça cerâmica está diretamente relacionada ao aditivo acrescentado à argila, para obter a plasticidade desejada, pois a proximidade do coeficiente de expansão térmica do aditivo com os dos minerais próprios da argila é um aspecto crítico para evitar rachaduras promovidas por tensões no material (Felicissimo *et al.* 2004).

Bona (2006) ressalta que parâmetros como temperatura, tempo e tipo de atmosfera de queima de cerâmicas arqueológicas são fatores que acarretam altera-



Figura 3. Amostras representativas dos diferentes padrões de queima identificados visualmente nas cerâmicas coletadas em 2015 e 2017 do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, selecionadas para estudo neste trabalho.

ções na estrutura física e química da argila e ainda que a queima pode ocorrer em sistemas controlados, como fornos, ou não controlados, como fogueiras. Fato é que, pela seleção do tipo de combustível e forno utilizados na queima das peças, o ceramista pode controlar as temperaturas máxima e mínima atingidas (Machado 2006). O ambiente de queima é na maioria das vezes o fator primordial responsável pela coloração final das peças cerâmicas (Felicissimo *et al.* 2004). Sobre esse aspecto, Bona (2006) menciona:

“A atmosfera de queima está relacionada com a presença de gases durante o aquecimento e resfriamento da cerâmica, especialmente o oxigênio. Em uma fogueira usada para queima estão presentes os gases da atmosfera terrestre, sobretudo oxigênio, nitrogênio e outros resultantes da combustão como a água e o gás carbono. Monóxido de carbono (CO) é resultado da combustão incompleta em uma atmosfera com falta de oxigênio livre. Gases sulfurosos (SO₂) podem escapar do combustível usado para a

queima. A própria argila dependendo das inclusões e impurezas, pode liberar vapor de água, dióxido de carbono ou dióxido de enxofre, quando aquecida” (Bona 2006: 34-35).

Como consequência, há dois tipos de ambientes de queima, um denominado de queima oxidante, quando há uma grande quantidade de oxigênio rodeando a peça cerâmica no momento do cozimento, e outro dito queima redutora, caracterizado pela insuficiência de oxigênio e decorrente de uma maior quantidade de dióxido e monóxido de carbono (Felicissimo *et al.* 2004).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento metodológico adotado neste trabalho constou de (i) seleção das amostras a serem investigadas, (ii) exames físicos e (iii) análises químico-mineralógicas.

Tabela 1. Pulverização das amostras conforme os diferentes padrões cromáticos de queima identificados visualmente nas peças cerâmicas.

Amostra	Porções que foram pulverizadas separadamente
	Superfície externa clara amarronzada
ECC.2015.02	Superfície interna escura cinza
	Camada negra impregnada sobre a superfície externa
	Superfície externa clara alaranjada formando uma camada relativamente mais espessa do que a camada observada na superfície interna
ECC.2015.03	Superfície interna clara alaranjada formando uma camada relativamente menos espessa do que a camada observada na superfície externa
	Núcleo com coração negro
ECC.2015.05	Superfície externa formada por camada clara alaranjada
	Superfície interna e núcleo com padrão cromático negro uniforme
ECC.2015.06	Pasta cerâmica com padrão cromático uniforme negro em toda a amostra
ECC.2015.07	Pasta cerâmica com padrão cromático uniforme alaranjado em toda a amostra
ECC.2017.13	Superfície externa e núcleo com padrão cromático uniforme cinza-claro
	Superfície interna formando finíssima camada negra
ECC.2017.14	Superfície externa clara alaranjada
	Superfície interna e núcleo com padrão cromático uniforme amarronzado

Seleção de amostras

Sete amostras (Figura 3) representativas dos diferentes padrões de queima identificados visualmente nas cerâmicas coletadas do sítio Entrada do Caminho da Caiçara, nas expedições realizadas em 2015 e 2017, foram selecionadas para estudo neste trabalho.

Antes de serem submetidas aos exames físicos, as amostras passaram por uma limpeza mecânica usando-se um esculpidor *Hollemback 3SS*, da *Premium Instrumental Odonto-médico*, e um pincel de 38,1 mm, da *Tigre*, com o intuito de remover as sujidades impregnadas nas peças coletadas em campo. Após a limpeza mecânica, as amostras foram fotografadas em diferentes perspectivas, usando uma escala e câmeras digitais *Nikon COOLPIX P600* e *Canon EOS Rebel T3*, com uma lente *EFS 18-55 mm*. O objetivo da obtenção das imagens foi evidenciar aspectos morfológicos das peças, bem como detalhes das superfícies interna e externa, além de mostrar a existência ou não do denominado coração negro no núcleo da parede dos fragmentos cerâmicos.

Exames físicos

Os exames físicos constaram de observações minuciosas das amostras usando um estereomicroscópio *Zeiss™ Stemi 2000-C*, com recurso de ampliação de imagem de até 50x. O objetivo desse procedimento foi realizar uma descrição detalhada das amostras com foco na identificação de antiplásticos eventualmente utilizados na confecção das peças cerâmicas. A observação das amostras em diferentes magnitudes de ampliação foi registrada via obtenção de imagens digitais usando uma câmera *Sony DSC-W630* com 16.1 megapixels.

Análises químico-mineralógicas

Antes da realização das medidas experimentais, as amostras foram pulverizadas conforme os diferentes padrões cromáticos de queima identificados visualmente nos fragmentos cerâmicos (Tabela 1).

A determinação da composição química elementar simultânea das amostras na forma de pó foi realizada por fluorescência de raios X por dispersão de energia

(EDXRF) usando um espectrômetro *Shimadzu EDX-720*, equipado com tubo de Rh e as amostras sob vácuo de 40 Pa, usando um colimador de 10 mm. Medidas também foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X *Thermo Fisher Scientific Niton XL3t Ultra* portátil, 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 medição experimental. As sondagens foram realizadas em atmosfera ambiente, usando um colimador de 3 mm e 120 segundos de tempo de residência do feixe.

A quantificação dos teores de carbono e hidrogênio nos fragmentos cerâmicos foi realizada em um analisador elementar *CHNS/O PerkinElmer 2400 Series II*, com as amostras acondicionadas em cadinhos de estanho.

Uma medida experimental complementar por espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada, para a camada negra que aparece sobrepondo a superfície externa de uma das amostras, em um espectro *BX FTIR Spectrometer* da *PerkinElmer*. O espectro foi obtido com o material pulverizado em mistura com KBr, na faixa espectral de 4.500 a 370 cm^{-1} , com 64 varreduras.

As fases cristalinas dos materiais investigados foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) em um equipamento *Shimadzu XRD-6000*, operando com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, usando um tubo de raios X de cobre (Cu-K α ; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). As varreduras foram feitas no intervalo de 5 a 70° (2 θ), com velocidade de 1° (2 θ) min^{-1} . Medidas também foram efetuadas em um difratômetro *Rigaku D/Max Ultima Plus*, com tubo de cobre (Cu-K α ; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas igualmente no intervalo de 5 a 70° (2 θ), com velocidade de 1° (2 θ) min^{-1} . Análises difratométricas foram ainda realizadas em um difratômetro *Shimadzu XRD-7000*, operando com tensão de 30,0 kV e corrente de 30,0 mA, usando um tubo de raios X de cobre (Cu-K α ; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). As varreduras foram feitas no intervalo de 5 a 65° (2 θ), com velocidade de 1° (2 θ) min^{-1} . O silício foi utilizado como um padrão externo nos três difratômetros.

As espécies ferruginosas foram investigadas usando espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ (Klingelhöfer *et al.* 2002,

2004; Lage *et al.* 2016) e as amostras em $\sim 298 \text{ K}$. As medidas experimentais foram realizadas em um espectrômetro miniaturizado *MIMOS II* com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e $\sim 4 \text{ mCi}$ de atividade. Espectros também foram obtidos em um espectrômetro convencional em geometria de transmissão de raios γ e as amostras em 30 K, com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e $\sim 50 \text{ mCi}$ de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação a uma folha de αFe em temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados numericamente por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, usando o programa de computador *WinNormos™ for Igor™* versão 6.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fragmentos cerâmicos investigados têm dimensões variadas: 1,9 a 6,1 cm de comprimento; 1,4 a 5,1 cm de largura e 0,4 a 1,0 cm de espessura.

O exame detalhado das amostras realizado sob estereomicroscópio possibilitou acessar alguns dados gerais dos materiais cerâmicos investigados (Sousa & Cavalcante 2019): (i) antiplásticos utilizados para a obtenção da plasticidade desejada pelos artesãos, na confecção de cada peça cerâmica: grãos de quartzo, cacos cerâmicos moídos, grãos de hematita e bolos de argila; (ii) acabamento utilizado nas superfícies interna e externa das peças: alisado (majoritariamente) e escovado; (iii) não foram encontrados indícios de pintura nas superfícies externa e interna de nenhum dos fragmentos cerâmicos; (iv) o modo de produção da maioria das peças é misto, acordelado-modelado, com exceção de uma amostra, cujo modo de produção é apenas o modelado; (v) identificação, via padrões cromáticos da pasta cerâmica, dos diferentes tipos de queima das peças examinadas, em especial pela ocorrência ou não de coração negro no núcleo das amostras, pelo corte ou quebra transversal da parede dos fragmentos.

A composição química elementar das amostras de cerâmicas arqueológicas do sítio Entrada do Caminho da Caiçara, obtida por fluorescência de raios X, expressa em proporção em massa na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, permite inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos em alumínio, ferro e titânio (Tabelas 2 e 3). O ferro, com composição nas amostras aqui expressa como Fe_2O_3 ,

Tabela 2. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

	Teor de óxidos/massa%						
	ECC.2015.02		ECC.2015.03			ECC.2015.05	
	Superfície externa	Superfície interna	Superfície externa	Núcleo	Superfície Interna	Superfície externa	Superfície interna
Fe ₂ O ₃	8,281(9)	8,321(9)	8,45(1)	6,925(9)	6,068(7)	7,670(7)	5,262(5)
SiO ₂	60,60(9)	61,25(9)	66,86(9)	64,31(9)	67,97(9)	62,12(9)	61,21(9)
Al ₂ O ₃	27,32(9)	26,9(1)	19,54(9)	24,32(9)	20,73(9)	25,76(9)	27,32(9)
SO ₃	0,557(8)	0,353(7)	0,90(1)	0,703(8)	0,527(8)	0,747(8)	1,68(2)
P ₂ O ₅	0,222(9)	0,21(1)	0,25(1)	0,38(1)	1,05(2)	0,47(1)	1,74(3)
K ₂ O	0,219(4)	0,197(3)	0,343(4)	0,389(4)	0,198(6)	0,398(4)	0,338(6)
TiO ₂	2,430(9)	2,388(9)	2,95(1)	2,45(1)	3,16(1)	2,510(8)	1,899(6)
MnO	0,017(1)	0,019(1)	0,018(1)	0,020(1)	0,028(1)	0,012(1)	0,027(1)
CaO	0,271(3)	0,279(3)	0,418(4)	0,375(4)		0,217(3)	0,482(5)
ZrO ₂	0,041(1)	0,043(1)	0,081(1)	0,085(1)	0,065(1)	0,024(1)	0,014(1)
Cr ₂ O ₃	0,031(2)	0,027(2)	0,167(2)		0,158(2)	0,069(1)	0,024(1)
Y ₂ O ₃	0,005(1)	0,005(1)	0,009(1)	0,007(1)	0,005(1)		
NbO	0,002(1)	0,003(1)	0,005(1)	0,004(1)	0,003(1)		
SrO		0,003(1)	0,004(1)	0,004(1)			
PbO				0,019(1)	0,049(1)		

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como fornecido pelo espectrômetro.

contribuiu com uma proporção que varia de 5,262(5) a 12,04(9) massa%.

Sousa e Cavalcante (2019) argumentam que, ao contrário do observado para as amostras ECC.2015.02, ECC.2017.13 e ECC.2017.14, a proporção relativa entre alguns elementos químicos varia consideravelmente quando se comparam as superfícies externa e interna da ECC.2015.03 e da ECC.2015.05, sugerindo que um tratamento diferenciado deve ter sido utilizado no acabamento das superfícies externa e interna dessas peças: o teor de ferro, expresso como Fe₂O₃, nas superfícies externas, por exemplo, é aproximadamente 39% e 46% maior do que nas superfícies internas das amostras ECC.2015.03 e ECC.2015.05, respectivamente. Argumento similar pode ser considerado para os teores de enxofre, expressos como SO₃, 125 e 36% maiores nas superfícies internas do que nas externas das amostras

ECC.2015.05 e ECC.2017.13, respectivamente; e para as proporções de cálcio, expressas como CaO, 122 e 48% correspondentemente maiores nas superfícies internas do que nas externas dessas mesmas amostras. Na amostra ECC.2015.03 observa-se uma inversão nas proporções de enxofre e cálcio, expressos como SO₃ e CaO, ambos se apresentando nitidamente maiores na superfície externa do que na interna, 71 e 100%, respectivamente.

Deve-se destacar ainda as proporções de fósforo nessas amostras de cerâmicas arqueológicas, pois esse elemento químico é reconhecidamente um importante indicador de atividade humana pré-histórica (Holliday & Gartner 2007; Cavalcante & Lage 2010). Verificou-se, neste trabalho, que o teor de fósforo, expresso como P₂O₅, nas superfícies internas das amostras ECC. 2015. 03, ECC.2015.05 e ECC.2017.13 é, respectivamente,

Tabela 3. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

	Teor de óxidos/massa%					
	ECC.2015.06	ECC.2015.07	ECC.2017.13		ECC.2017.14	
			Sup. externa	Sup. Interna	Sup. externa	Sup. Interna
Fe ₂ O ₃	12,04(9)	11,62(9)	9,63(1)	8,184(9)	7,978(8)	8,489(9)
SiO ₂	67,8(9)	69,52(9)	62,49(9)	64,72(9)	62,26(9)	61,36(9)
Al ₂ O ₃	15,2(5)	14,63(9)	23,3(1)	21,71(9)	25,51(9)	25,55(9)
SO ₃	0,19(6)	0,261(6)	0,617(9)	0,84(1)	0,609(8)	0,760(9)
P ₂ O ₅	0,95(9)	0,42(4)	0,26(1)	0,66(2)	0,46(1)	0,44(1)
K ₂ O	0,29(1)	0,14(1)	0,282(4)	0,351(4)	0,302(4)	0,293(4)
TiO ₂	3,1(1)	3,06(9)	2,96(1)	2,88(1)	2,556(9)	2,696(9)
MnO			0,033(1)	0,026(1)	0,025(1)	0,025(1)
CaO	0,184(5)	0,096(3)	0,184(3)	0,272(3)	0,219(3)	0,235(3)
ZrO ₂	0,099(9)	0,098(9)	0,066(1)	0,040(1)	0,036(1)	0,048(1)
Cr ₂ O ₃	0,054(4)	0,059(2)	0,167(2)	0,253(2)	0,033(1)	0,030(2)
Y ₂ O ₃			0,005(1)		0,003(1)	0,004(1)
NbO	0,006(1)	0,005(1)	0,004(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,006(1)
PbO				0,072(1)		
V ₂ O ₅	0,077(5)	0,075(6)				0,057(3)
CdO	0,002(5)					
SrO	0,004(1)					
Bi ₂ O ₃	0,003(1)	0,003(1)				
ZnO	0,001(1)	0,003(2)				
Cl		0,010(2)				

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como fornecido pelo espectrômetro.

320, 270 e 154% maior do que nas superfícies externas correspondentes. O argumento que se coloca aqui é o de que o alto teor de fósforo na superfície interna dessas peças cerâmicas seja um indicativo de uso pelos grupos humanos autores.

A determinação dos teores de carbono e hidrogênio (Tabela 4) para essas cerâmicas arqueológicas mostrou que a proporção de carbono nesses materiais varia de 0,9(2) massa%, na ECC.2015.07, a 6,2(5) massa% na superfície interna da ECC.2017.13; os teores de hidrogênio estão entre 0,17(9) massa% no núcleo da ECC.2015.03 e 1,2(1) massa% na superfície interna da ECC.2015.02.

Alguns teores de carbono podem ser discutidos em mais detalhes, como na amostra ECC.2015.02: com 1,20(8) massa% na superfície interna e 1,54(4) massa% na superfície externa. Observa-se, contudo, que o teor correspondente na camada negra que sobrepõe a superfície externa é 28,5(5) massa%, indicando que essa camada deve ser constituída por resíduos de fuligem impregnados na parede externa da peça cerâmica. Presume-se que o carvão aderido à superfície externa dessa amostra seja resultante de combustão parcial de madeira usada na rotina diária do grupo humano autor dos artefatos cerâmicos encontrados no sítio Entrada do Caminho da Caiçara. O carvão eventualmente pode ter

Tabela 4. Teores de carbono e hidrogênio determinados por análise por CHN.

Amostra		Teor/massa%	
		Carbono	Hidrogênio
ECC.2015.02	Superfície externa	1,54(4)	1,01(1)
	Superfície interna	1,20(8)	1,2(1)
	Camada negra sobre a superfície externa	28,5(5)	1,92(5)
ECC.2015.03	Superfície externa	5,8(3)	0,43(1)
	Superfície interna	2,42(8)	0,30(1)
	Núcleo	2,73(4)	0,17(9)
ECC.2015.05	Superfície externa	1,3(3)	1,12(2)
	Superfície interna	3,2(2)	1,02(4)
ECC.2015.06		4,2(2)	0,78(7)
ECC.2015.07		0,9(2)	0,4(2)
ECC.2017.13	Superfície externa	5,24(1)	0,54(7)
	Superfície interna	6,2(5)	0,6(2)
ECC.2017.14	Superfície externa	2,6(4)	0,47(7)
	Superfície interna	4,0(5)	0,59(5)

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, obtidas pelo cálculo de medidas experimentais em duplicatas.

aderido quando a peça cerâmica foi usada para aquecimento rotineiro de alimentos, por exemplo.

A superfície externa da ECC.2015.03 contém 5,8 (3) massa% de carbono, aproximadamente o dobro do que foi encontrado na superfície interna, 2,42(8) massa%, e no núcleo, 2,73(4) massa%.

O teor de carbono na superfície interna da amostra ECC.2015.05 é 3,2(2) massa%, consideravelmente superior ao encontrado para a superfície externa, 1,3 (3) massa%, uma proporção aproximadamente duas vezes e meia menor. A mesma tendência foi observada para as amostras ECC.2017.13 e ECC.2017.14, com proporções de carbono mais elevadas nas superfícies internas, diferentemente do padrão encontrado para a amostra ECC.2015.03, que apresenta maior proporção de carbono na superfície externa.

Em relação aos dados de composição química dessas cerâmicas arqueológicas, Sousa e Cavalcante (2019) mencionam que, em geral, o conjunto dos dados obtidos se correlaciona com dois aspectos interpretativos propostos neste trabalho: (i) a utilização de tratamentos diferenciados no acabamento das superfícies interna e externa no momento da confecção das peças cerâmicas, e (ii) a ocorrência de resíduos químicos ge-

rados pela utilização dos artefatos em tempos pretéritos. Um aspecto pode ser excludente em relação ao outro, ou ambos podem ser considerados simultaneamente, dependendo do parâmetro experimental analisado.

Espectros Mössbauer obtidos para cinco amostras dessas cerâmicas arqueológicas em temperatura ambiente, ~ 298 K, e uma em 30 K (Figura 4; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 5) são dominados por dupletos centrais típicos de Fe^{3+} , Fe^{2+} e ou de $\text{Fe}^{2,5+}$.

Em alguns casos, como para a amostra ECC.2015.05 (superfície externa), uma pequena fração das espécies ferruginosas dessas cerâmicas arqueológicas ordena magneticamente em temperatura ambiente, mostrando um sexteto com campo magnético hiperfino (B_{hf}) atribuível à hematita (fórmula química ideal, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). Contudo, algumas amostras ordenam magneticamente somente em baixa temperatura, como é o caso da ECC.2015.07, que mostrou um sexteto com campo magnético hiperfino característico de hematita. Tanto os valores de B_{hf} quanto os de deslocamento quadrupolar (2ϵ) para a hematita, obtidos dos ajustes numéricos desses espectros Mössbauer, apresentam boa concordân-

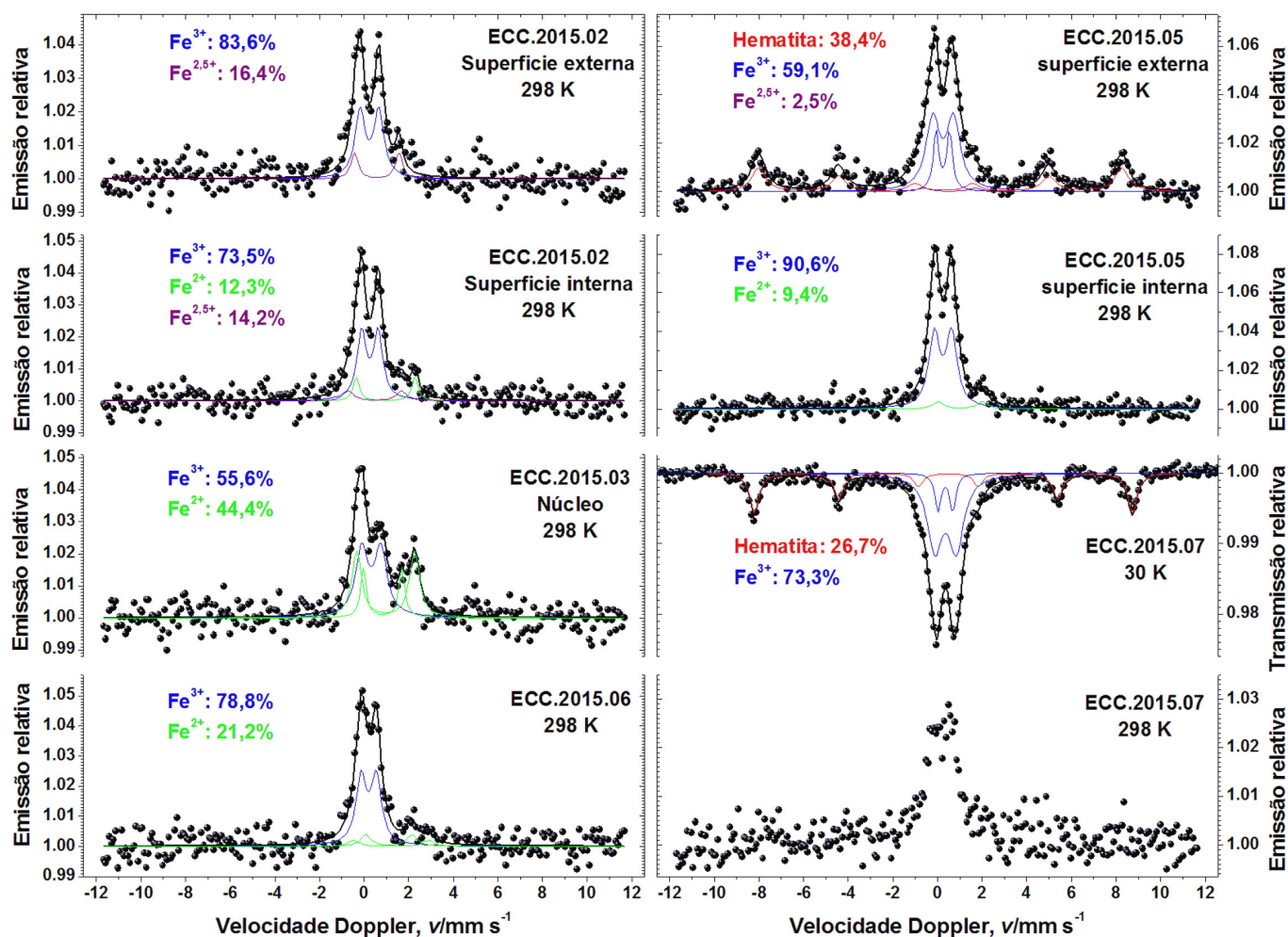


Figura 4. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras ECC.2015.02, ECC.2015.03, ECC.2015.05, ECC.2015.06 e ECC.2015.07 em $\sim 298\text{ K}$ e para a amostra ECC.2015.07 em 30 K .

cia com valores correspondentes mencionados na literatura (Cavalcante *et al.* 2011; Lage *et al.* 2016; Melo *et al.* 2017; Cavalcante & Tostes 2017; Silva *et al.* 2017).

Considerando a proporção de Fe^{2+} como indicadora relativa de queima em atmosfera redutora e as evidências experimentais obtidas neste trabalho, pode-se inferir que as amostras queimadas em atmosfera mais redutora foram, em ordem decrescente, a ECC.2015.03 com 44,4% e a ECC.2015.06 com 21,2%. No outro extremo, a amostra ECC.2015.07 foi queimada em atmosfera severamente oxidante, contendo apenas Fe^{3+} .

A ECC.2015.02 e a ECC.2015.05 foram queimadas em uma atmosfera intermediária, pois mostraram proporções de Fe^{2+} de apenas 12,3% e 9,4%, respectivamente; a ocorrência do cátion ferroso apenas na parte interna dos fragmentos analisados sugere um menor acesso ao oxigênio disponível no ambiente de queima, indicando que as peças cerâmicas de origem desses fragmentos devem ter sido acomodadas no local de queima (forno/fogueira) de boca para baixo. Deve-se men-

cionar ainda que o duplete de valência mista, $\text{Fe}^{2,5+}$, encontrado na superfície externa dessas amostras, fortalece os argumentos aqui expostos de que tais peças teriam sido queimadas em uma atmosfera intermediária e com a boca dos vasilhames posicionada para baixo.

De modo geral, os dados Mössbauer são consideravelmente consistentes com os teores de carbono obtidos por CHN.

Sousa *et al.* (2018) reportaram que os perfis difratométricos (Figuras 5, 6 e 7) dessas cerâmicas arqueológicas mostram reflexões de Bragg dos minerais quartzo, anatásio, caulinita, feldspato e hematita. Um aspecto que se destaca na análise mineralógica desses materiais cerâmicos é a ocorrência de caulinita nas amostras ECC.2015.05 e ECC.2015.06, indicando que essas peças foram queimadas em temperatura inferior a $500\text{ }^\circ\text{C}$, patamar térmico em que a caulinita sofre transformação de fase via desidroxilação, convertendo-se em metacaulinita (Rice 1987; Murad & Wagner 1998).

Tabela 5. Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para quatro amostras em temperatura ambiente, ~ 298 K, e uma em 30 K.

Amostra	Temperatura/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
ECC.2015.02	298	Fe^{3+}	0,36(1)	0,84(2)	0,54(4)		83,6(3)
Superfície externa		$\text{Fe}^{2,5+}$	0,69(4)	2,00(8)	0,38(9)		16,4(3)
ECC.2015.02	298	Fe^{3+}	0,37(11)	0,74(2)	0,54(4)		73,5(3)
Superfície interna		Fe^{2+}	1,08(4)	2,62(8)	0,3(1)		12,3(4)
		$\text{Fe}^{2,5+}$	0,61(9)	2,4(1)	0,6(3)		14,2(6)
ECC.2015.03	298	Fe^{3+}	0,44(5)	0,85(7)	0,67(8)		55,6(4)
Núcleo		Fe^{2+}	1,08(3)	2,58(8)	0,5(1)		34,8(8)
		Fe^{2+}	0,96(8)	1,7(2)	0,3(3)		9,6(7)
ECC.2015.05	298	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,31(2)	-0,16(5)	0,77(8)	50,5(2)	38,4(7)
Superfície externa		Fe^{3+}	0,36(1)	0,93(5)	0,73(7)**		51,6(8)
		Fe^{3+}	0,34(2)	0,61(9)	0,30*		7,5(7)
ECC.2015.05	298	$\text{Fe}^{2,5+}$	0,6(3)	2,3(5)	0,73(7)**		2,5(4)
Superfície interna		Fe^{3+}	0,35(1)	0,78(2)	0,59(2)		90,6(4)
ECC.2015.06	298	Fe^{2+}	1,1(1)	2,0(2)	0,6(4)		9,4(6)
		Fe^{3+}	0,32(2)	0,68(2)	0,56(5)**		78,8(4)
		Fe^{2+}	1,3(1)	3,4(3)	0,56(5)**		7,5(4)
ECC.2015.07	30	Fe^{2+}	1,23(8)	2,1(2)	0,56(5)**		13,7(4)
		$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,47(1)	-0,22(2)	0,49(3)	52,54(7)	26,7(1)
		Fe^{3+}	0,46(1)	0,97(9)	0,82(5)		67,8(9)
		Fe^{3+}	0,45(2)	0,66(5)	0,3(2)		5,5(9)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

* parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

** parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

A ausência de caulinita e de fases minerais tipicamente formadas em altas temperaturas, tais como a mulita, restringe a faixa de temperaturas inferior e superior de queima das demais peças arqueológicas, sugerindo que a queima delas tenha ocorrido em uma faixa de temperatura entre 550 e 950 °C (Rice 1987).

O exame da superfície externa da amostra ECC.2015.02, sob a ocular de um estereomicroscópio, mostrou que essa superfície se encontra coberta por uma camada consideravelmente espessa de material negro, provavelmente carvão vegetal, a qual aparece sobreposta por uma camada relativamente mais fina de material

esbranquiçado, presumidamente uma espécie de lama argilosa impregnada em processos pós-deposicionais.

Análises complementares desse material negro aderido à superfície externa da amostra ECC.2015.02 foram realizadas por espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho (Figura 8). O espectro obtido mostra bandas de vibrações típicas de absorção de energia por materiais orgânicos. A banda de absorção em $\sim 3418\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a ligações O–H (Figueredo 2012; Costa *et al.* 2015). O sinal em $\sim 2928\text{ cm}^{-1}$ é atribuído a ligações C–H (Costa *et al.* 2015). A vibração em $\sim 1598\text{ cm}^{-1}$ é devida ao estiramento do grupamen-

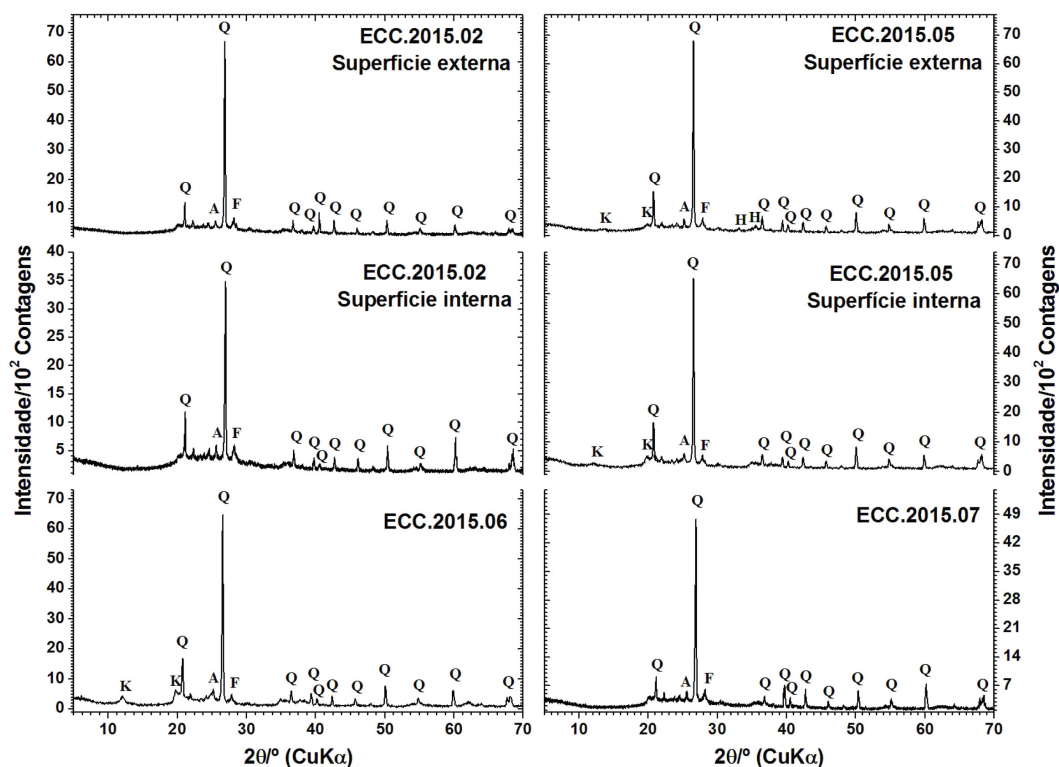


Figura 5. Padrões de DRX para as amostras ECC.2015.02, ECC.2015.05, ECC.2015.06 e ECC.2015.07.
Q = quartzo, A = anatásio, K = caulinita, H = hematita, F = feldspato.

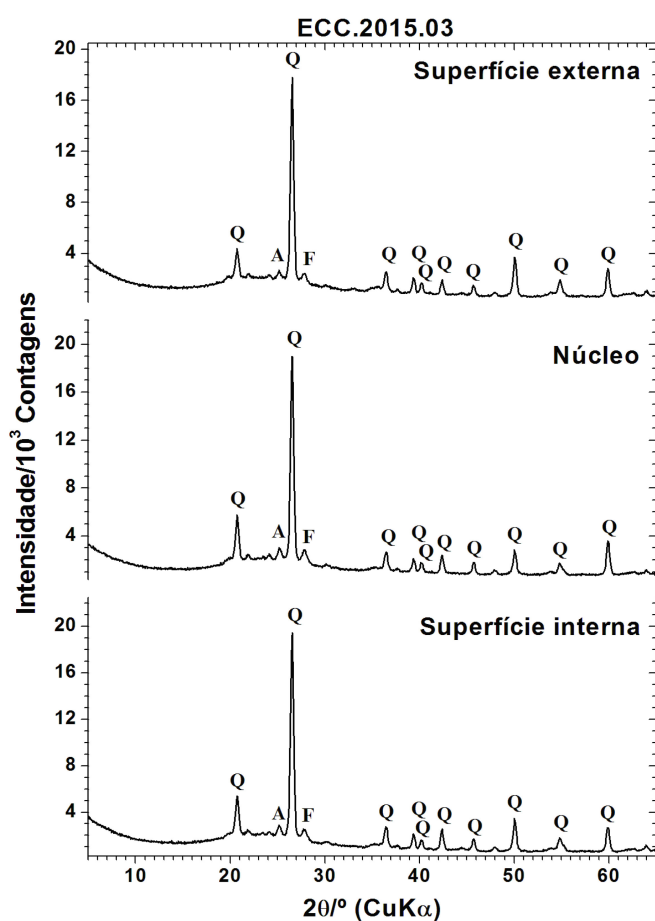


Figura 6. Padrões de DRX para a amostra ECC.2015.03.
Q = quartzo, A = anatásio e F = feldspato.

to C=C de compostos aromáticos (Figueredo 2012). As bandas de absorção em ~ 1096 , ~ 786 e ~ 690 cm^{-1} são atribuíveis ao quartzo (Genestar & Pons 2005; Dar-chuk *et al.* 2010; Salama *et al.* 2015). As vibrações em ~ 914 cm^{-1} , ~ 1012 cm^{-1} e ~ 1034 cm^{-1} são típicas de caulinita (Bikiaris *et al.* 2000; Genestar & Pons 2005; Salama *et al.* 2015). Além disso, o espectro mostra bandas de absorção em ~ 470 e ~ 536 cm^{-1} , características de vibrações Fe–O de hematita (Cornell & Schwertmann 2003; Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005; Salama *et al.* 2015).

Considerando que bandas de vibração por absorção de energia na região do infravermelho por compostos orgânicos foram identificadas no material investigado, presume-se que o carvão aderido à superfície externa da amostra ECC.2015.02 seja resultante de combustão parcial de madeira usada na rotina diária do grupo humano autor dos artefatos cerâmicos do sítio Entrada do Caminho da Caiçara. Como mencionado, o carvão eventualmente pode ter aderido, por exemplo, quando a peça cerâmica foi usada para aquecimento rotineiro de alimentos. A ocorrência de caulinita e hematita já era previsível, por decorrência da fina camada de material esbranquiçado que sobrepõe a camada de carvão e que se supõe seja decorrente de processos pós-deposi-

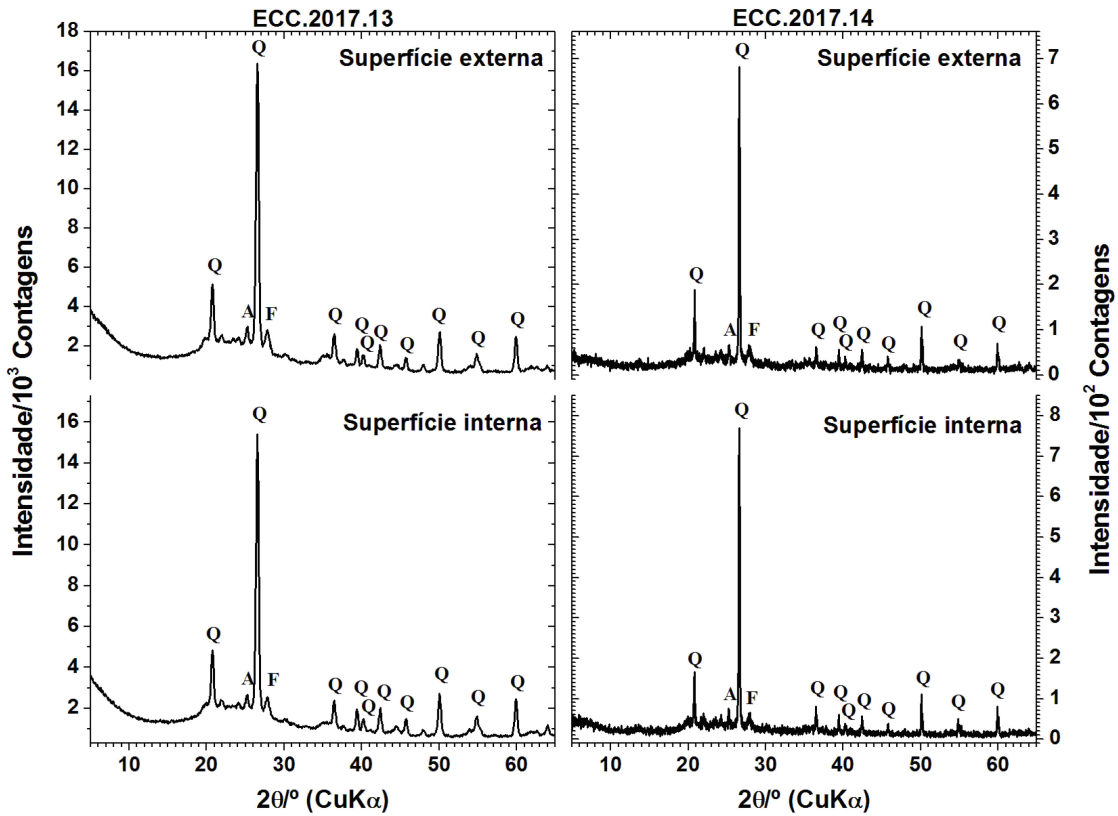


Figura 7. Padrões de DRX para as amostras ECC.2017.13 e ECC.2017.14. Q = quartzo, A = anatásio, F = feldspato.

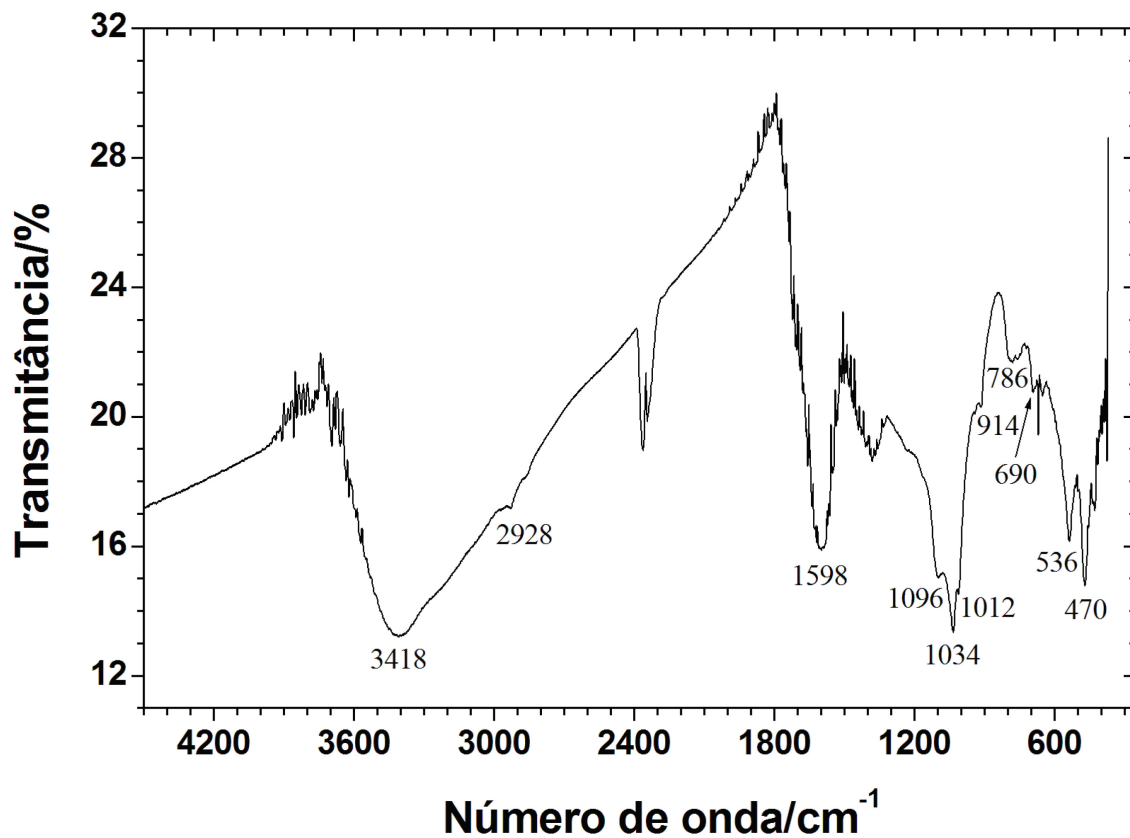


Figura 8. Espectro de absorção de energia na região do infravermelho obtido para o material negro aderido à superfície externa da amostra ECC.2015.02.

cionais ocorridos ao longo do tempo de exposição da amostra aos agentes ambientais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os exames físicos e as análises químico-mineralógicas dos fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara evidenciaram características nítidas de diferenciação entre as amostras investigadas e possibilitaram acessar alguns dados gerais de preparação desses materiais, como (i) os antiplásticos empregados para obter a plasticidade desejada, (ii) o modo de produção das peças e (iii) os tipos de acabamento utilizado na confecção dos artefatos.

Os dados obtidos por difratometria de raios X sugerem que dois artefatos foram queimados em temperatura inferior a 500 °C e que os demais devem ter sofrido queima em uma faixa de temperatura entre 550 e 950 °C.

As proporções de Fe³⁺ e Fe²⁺ nas amostras apontam uma atmosfera dinâmica no ambiente de queima das cerâmicas arqueológicas, sugerindo o uso de fogueira a céu aberto e, em alguns casos inclusive, o modo de aco-

modação das peças na fogueira com a boca posicionada para baixo.

A espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe mostrou-se como uma poderosa ferramenta na análise arqueométrica de materiais do patrimônio cultural e foi utilizada neste trabalho como uma técnica analítica central na investigação da atmosfera de queima dessas cerâmicas arqueológicas.

Agradecimentos

Ao CNPq-Brasil (Processo: 313431/2017-5) pela bolsa de Produtividade em Pesquisa de L. C. D. Cavalcante, e à UFPI pela Iniciação Científica de J. W. L. Sousa. Ao Sr. Luiz C. Silva (CDTN) pelas medidas de EDXRF; ao Sr. João B. S. Barbosa (CDTN), à Dra. Juliana A. S. Oliveira (UFMG) e ao Sr. Luciano C. B. Lima (UFPI) pelas medidas de DRX; ao Dr. José D. Ardisson (CDTN) pelas medidas Mössbauer em 30 K, à Sra. Ana Cristina Morgado pela medida de FTIR, e ao Sr. Marley A. P. Assis (UFMG) pelas medidas de CHN.

REFERÊNCIAS

- BIKIARIS, D. *ET ALII*. 2000. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56/1: 3-18.
- BONA, I. A. T. 2006. *Estudo de assinaturas químicas em cerâmica da tradição Tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil*. Tese de Doutorado, Ciências-Tecnologia Nuclear. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2015a. Pinturas rupestres da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 26: 6-12.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2015b. Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Cadernos do CEOM* 28/43: 7-19.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2016. Sítios arqueológicos do vale do Buriti dos Cavalos: uma breve revisão. *Arqueologia Iberoamericana* 30: 16-22.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII*. 2011. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 203/1-3: 39-45.
- CAVALCANTE, L. C. D., M. C. S. M. LAGE. 2010. Fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo total como indicadores de ocupação humana pré-histórica: otimização e validação de metodologia em paleossedimentos. *Clio Arqueológica* 25/2: 11-36.
- CAVALCANTE, L. C. D., V. H. G. TOSTES. 2017. Espécies ferruginosas em pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Atlas. *Arqueologia Iberoamericana* 36: 48-53.
- CORNELL, R. M., U. SCHWERTMANN. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- COSTA, P. D. *ET ALII*. 2015. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. *Revista Virtual de Química* 7/4: 1272-1285.
- DARCHUK, L. *ET ALII*. 2010. Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75/5: 1398-1402.
- FELICISSIMO, M. *ET ALII*. 2004. Estudos arqueométricos de cerâmicas indígenas pré-coloniais das lagoas do Castelo e Vermelha, localizadas no Pantanal Sul-Mato-Grossense. *Canindé* 4: 325-368.
- FIGUEREDO, N. A. 2012. *Caracterização química e mineralógica de carvões vegetais coletados em diferentes ambientes*. Dissertação de Mestrado, Solos e Nutrição de Plantas. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa.
- GENESTAR, C., C. PONS. 2005. Earth pigments in painting: characterization and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382/2: 269-274.
- HOLLIDAY, V. T., W. G. GARTNER. 2007. Methods of soil P analysis in archaeology. *Journal of Archaeological Science* 34/2: 301-333.
- KLINGELHÖFER, G. *ET ALII*. 2002. Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions (C)*: 423-426.
- KLINGELHÖFER, G. *ET ALII*. 2004. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer. *Science* 306/5702: 1740-1745.
- LAGE, M. C. S. M. *ET ALII*. 2016. In-situ ^{57}Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. *Hyperfine Interactions* 237/1: 1-7.
- MACHADO, J. S. 2006. O potencial interpretativo das análises tecnológicas: um exemplo amazônico. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* 15-16: 87-111.
- MAGALHÃES, S. M. C. 2011. *A arte rupestre no centro-norte do Piauí: indícios de narrativas icônicas*. Tese de Doutorado, História. Niterói: Universidade Federal Fluminense.
- MARSHALL, L. J. R. *ET ALII*. 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61/1-2: 233-241.
- MELO, E. J. *ET ALII*. 2017. Synthesis and characterization of $\alpha\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Co, Ni, Cu or Zn) photocatalysts for the degradation of the indigo carmine dye in water. *Hyperfine Interactions* 238: 59.
- MORTIMORE, J. L. *ET ALII*. 2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60/5: 1179-1188.
- MURAD, E., U. WAGNER. 1998. Clays and clay minerals: the firing process. *Hyperfine Interactions* 117/1-4: 337-356.
- RICE, P. M. 1987. *Pottery Analysis: A Sourcebook*. Chicago: University of Chicago Press.
- SALAMA, W. *ET ALII*. 2015. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136: 1816-1826.
- SILVA, H. K. S. B. *ET ALII*. 2017. Características químico-mineralógicas de fontes de pigmentos minerais em depósitos naturais do entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, em Piripiri, Piauí, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 36: 36-42.
- SOUSA, J. W. L., L. C. D. CAVALCANTE. 2019. Cerâmicas arqueológicas do sítio Entrada do Caminho da Caiçara. In *Impactos das Tecnologias nas Ciências Humanas e Sociais Aplicadas* 6, pp. 410-427. Ponta Grossa: Atena Editora.
- SOUSA, J. W. L. *ET ALII*. 2018. Exames físicos e análise químico-mineralógica de cerâmicas arqueológicas do sítio Entrada do Caminho da Caiçara. In *XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica da Universidade do Vale do Paraíba*, Anais de Trabalhos Completos, pp. 1-6. São José dos Campos: UniVap.
- WAGNER, F. E., A. KYEK. 2004. Mössbauer spectroscopy in archaeology: introduction and experimental considerations. *Hyperfine Interactions* 154/1-4: 5-33.