

RESEARCH ARTICLE

PIGMENTOS MINERAIS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO DICIONÁRIO, BRASIL, INVESTIGADOS POR EDXRF, FTIR E DRX

Mineral Pigments from the Pedra do Dicionário Archaeological Site, Brazil, Investigated by EDXRF, FTIR and XRD

Luis Carlos Duarte Cavalcante, Gilciane Lima do Nascimento

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

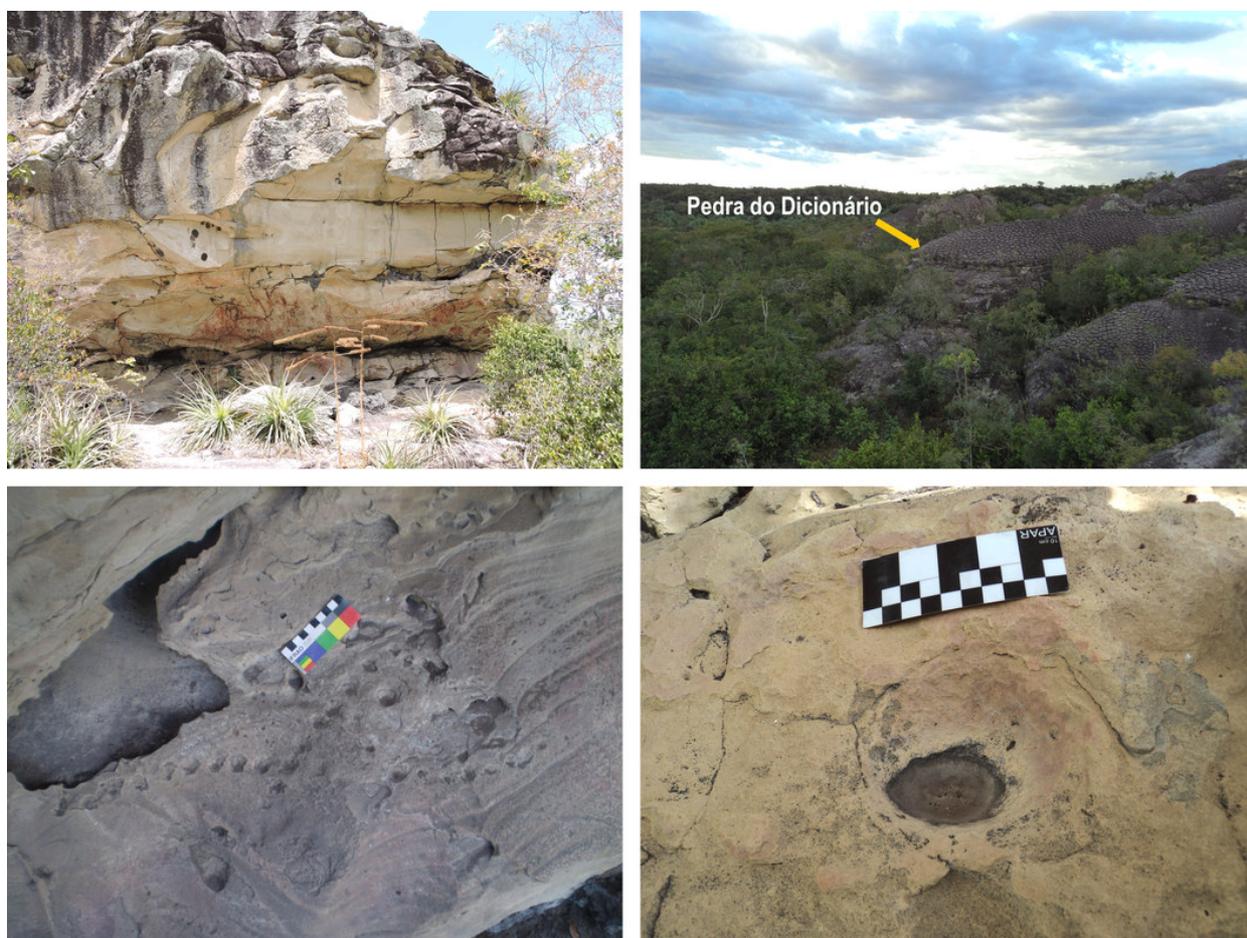


Figura 1. Vista parcial do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil, do ambiente de seu entorno e detalhes de cúpules e de um pilão esculpidos no abrigo arenítico.

RESUMO. O sítio arqueológico Pedra do Dicionário está localizado na área rural do município de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil, consistindo de um abrigo sob-rocha arenítica com 356 pinturas rupestres, além de algumas gravuras. Recentemente, pigmentos minerais foram encontrados dispersos nos sedimentos superficiais desse abrigo rochoso. Amostras

Recibido: 18-9-2022. Aceptado: 26-9-2022. Publicado: 7-10-2022.

Edited & Published by Pascual Izquierdo-Egea. Arqueol. Iberoam. Open Access Journal.
License CC BY 3.0 ES. <https://n2t.net/ark:/49934/279>. <http://purl.org/aia/5007>.

dos pigmentos minerais foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difratometria de raios X (DRX) do pó, visando determinar a composição químico-mineralógica desses materiais pictóricos. O teor de ferro nesses pigmentos minerais, como determinado por EDXRF, aqui expresso como Fe_2O_3 , é ~14 a ~57 massa%. Os dados de DRX e de FTIR mostram que esses materiais pictóricos contêm hematita (αFe_2O_3), goethita ($\alpha FeOOH$), quartzo (SiO_2) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) como fases minerais cristalinas. Os dados de DRX mostram evidências claras de que as espécies ferruginosas têm baixa cristalinidade.

PALAVRAS-CHAVE. Pigmentos minerais; ocre; arqueometria; Pedra do Dicionário; Brasil.

ABSTRACT. The Pedra do Dicionário archaeological site is located in the rural area of the municipality of Piripiri, in northern Piauí, Brazil, consisting of a sandstone under-rock shelter with 356 rock paintings, as well as some engravings. Recently, mineral pigments were found dispersed in the superficial sediments of this rock shelter. Samples of the mineral pigments were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), Fourier transform infrared energy absorption spectroscopy (FTIR) and powder X-ray diffractometry (XRD) to determine the chemical-mineralogical composition of these pictorial materials. The iron content in these mineral pigments, as determined by EDXRF, here expressed as Fe_2O_3 , is ~14 to ~57 mass%. The XRD and FTIR data show that these pictorial materials contain hematite (αFe_2O_3), goethite ($\alpha FeOOH$), quartz (SiO_2) and kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) as crystalline mineral phases. The XRD data show clear evidence that the ferruginous species have low crystallinity.

KEYWORDS. Mineral pigments; ochre; archaeometry; Pedra do Dicionário; Brazil.

INTRODUÇÃO

O sítio arqueológico Pedra do Dicionário (Figura 1) é um abrigo sob-rocha arenítica ruiforme já intensamente degradado, cuja característica mais marcante é a ocorrência de 356 pinturas rupestres, além de alguns motivos gravados em forma de cúpulas (Cavalcante e Rodrigues 2012). Esse sítio encontra-se localizado no alto vale do riacho Corrente, em uma localidade conhecida como Buriti dos Cavalos, na área rural de Piripiri (Figura 2), município do norte do Estado do Piauí, Brasil.

Cavalcante e Rodrigues (2012) reportam que as pinturas rupestres da Pedra do Dicionário (Figura 3) caracterizam-se pela (i) policromia, (ii) ocorrência de sobreposições, tanto entre figuras quanto entre manchas de tinta sem contorno definido, além da (iii) recorrência dos motivos representados nos painéis pictóricos, destacando-se 53 figuras que têm sido interpretadas ora como ornitomorfos, conforme Martin (2008) e Magalhães (2011), ora como propulsores de dardos, segundo Rodrigues (2014).

Observam-se ainda, entre as figuras mais recorrentes, 11 carimbos de mãos em positivo, alguns motivos geométricos e zoomorfos (Cavalcante e Rodrigues 2012). As figuras pintadas foram realizadas predominantemente em diferentes padrões da cor vermelha,

sendo observadas ainda pinturas rupestres nas cores amarela, preta, rosa e em tonalidades alaranjadas, além de uma figura na cor cinza-esverdeada, destacando-se, esta última, pela raridade de seu padrão cromático (Cavalcante e Rodrigues 2012).

Vestígios de pigmentos minerais foram encontrados, na superfície dos sedimentos da área abrigada, em prospecções realizadas em agosto de 2017. Presume-se que tais materiais pictóricos possam ter sido utilizados na realização das pinturas rupestres ainda hoje visíveis nas paredes rochosas desse abrigo arenítico.

Neste trabalho, o objetivo geral é apresentar os dados da análise químico-mineralógica dos vestígios de pigmentos minerais encontrados no abrigo Pedra do Dicionário, visando acessar a composição química elementar e as fases minerais constituintes desses materiais pictóricos.

PIGMENTOS E A NECESSIDADE HUMANA DE SE EXPRESSAR

Desde muito tempo, os indivíduos humanos sentem a necessidade de se expressar de diversas formas, seja por meio da confecção de ferramentas líticas ou de objetos cerâmicos, seja usando suportes variados para esboçar seus dotes artísticos ou se comunicar através de

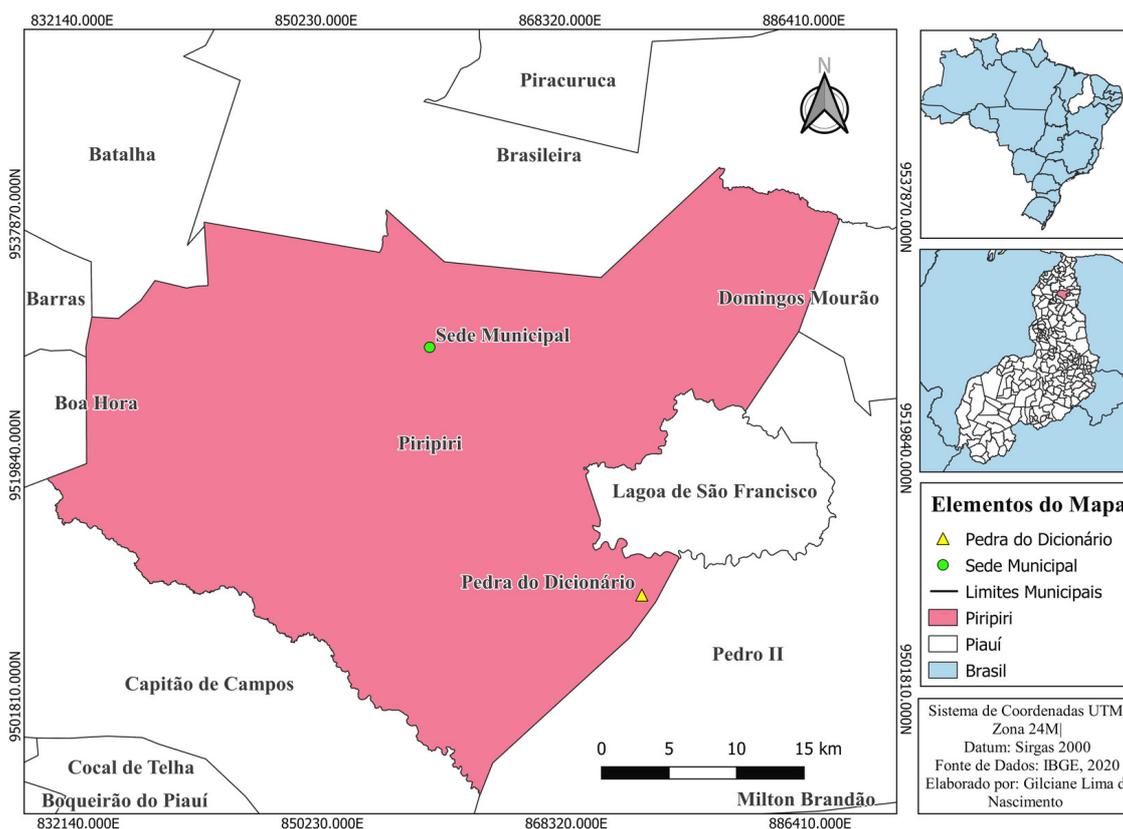


Figura 2. Localização do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil.

figuras pintadas ou gravadas na rocha, em osso, em argila ou em outros tipos de substratos.

Para a realização de pinturas rupestres, os grupos humanos antigos utilizavam tintas de diversas cores (Pessis 2003; Etchevarne 2007; Martin 2008), entre as quais predomina um amplo leque de tonalidades vermelhas, mas também eram usadas as cores amarela, preta, branca e, menos frequentemente, a cinza.

Presume-se que as tintas utilizadas eram preparadas a partir de matérias-primas variadas, entre as quais fontes minerais e até mesmo pequenos galhos de algumas plantas ricas em compostos coloridos.

Os materiais orgânicos degradam-se mais facilmente e por essa razão os principais dados de composição químico-mineralógica, disponíveis na literatura especializada, para esses materiais pictóricos têm mostrado a ocorrência predominante de fases inorgânicas (Cavalcante *et al.* 2008a, 2016, 2017a, 2018; Faria *et al.* 2011; Alves *et al.* 2011; Cavalcante 2012; Lage *et al.* 2016; Santos *et al.* 2018; Nunes Júnior e Cavalcante 2020).

Pigmentos

A palavra pigmento tem origem no Latim *pigmentum*, um termo empregado para se referir a qualquer

substância usada para colorir (Heine e Völz 1998). Contudo, o avanço na investigação dos materiais colorantes estabeleceu duas categorias gerais para enquadrá-los: pigmento e corante. Observa-se na literatura uma certa confusão sobre a definição desses termos, mas a vasta maioria das publicações impõe a solubilidade como um aspecto central a partir do qual se pode diferenciá-los. Para maior clareza, as definições sintetizadas por Burgio (2021) são consideradas cirúrgicas: 1) *pigmento*: material essencialmente insolúvel, muitas vezes, mas não exclusivamente, de origem inorgânica; 2) *corante*: material essencialmente solúvel, muitas vezes, mas não exclusivamente, orgânico e de origem natural.

Os pigmentos podem ser classificados basicamente em orgânicos e inorgânicos, naturais e sintéticos (Pereira *et al.* 2007; Burgio 2021), podendo ser caracterizados por sua composição química e por suas propriedades ópticas ou técnicas (Heine e Völz 1998).

Bondioli, Manfredini e Oliveira (1998) mencionam que os pigmentos orgânicos se destacam principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração, enquanto os pigmentos inorgânicos mostram-se mais estáveis química e termicamente, em geral, apresentando menor toxicidade tanto

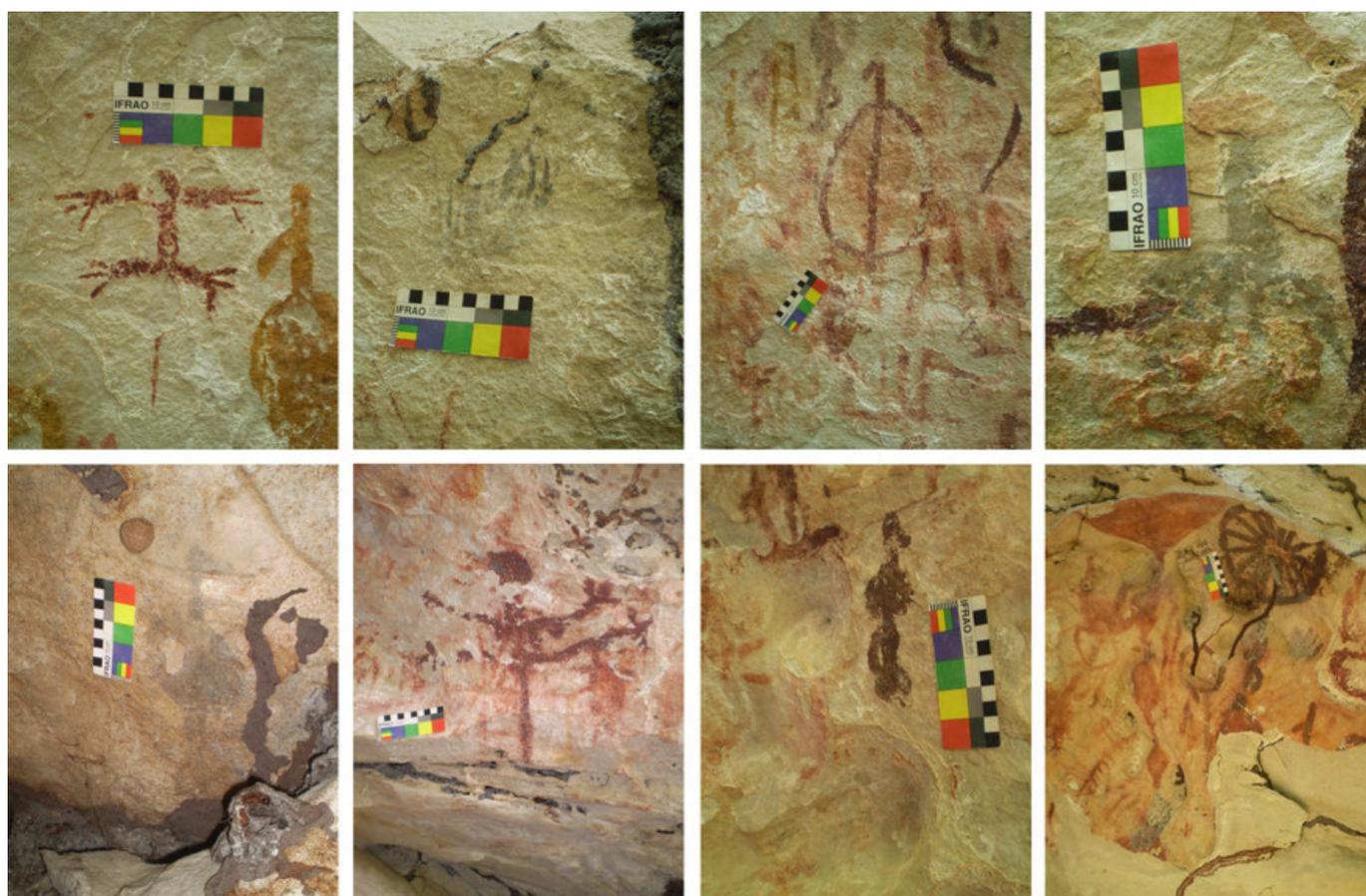


Figura 3. Detalhes das pinturas rupestres do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil.

para os humanos quanto para o ambiente, se comparados aos pigmentos orgânicos.

Conforme mencionado, os filmes pictóricos de pinturas rupestres variam em um amplo espectro cromático, no qual predominam variados padrões da cor vermelha, embora também sejam encontradas figuras pintadas nas cores amarela, branca, preta e cinza, entre outras tonalidades menos frequentes.

A análise arqueométrica de sítios arqueológicos brasileiros mostrou a seguinte composição desses materiais: (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 principal constituinte 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, maghe-

mita 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).

Ocres

Ocres são os pigmentos minerais mais comumente encontrados em sítios arqueológicos pré-históricos (Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005; Barnett *et al.* 2006).

Termo inicialmente usado para se referir somente a pigmentos minerais amarelos, atualmente é utilizado de forma genérica para se reportar a toda matéria mineral colorida, desde tons do amarelo até o púrpura, em que espécies ferruginosas são as responsáveis pela cor (Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005; Silva



Figura 4. Vestígios de pigmentos minerais encontrados no sítio arqueológico Pedra do Dicionário e aspectos das amostras após a pulverização.

2018). A cor desses materiais pictóricos é influenciada por três fatores: (i) a natureza da espécie ferruginosa predominante na constituição: ocre vermelho são ricos em hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), enquanto os ocres amarelos contêm goethita (αFeOOH) como fase majoritária; (ii) a associação das espécies ferruginosas com outros minerais, como argila ou diferentes óxidos metálicos e (iii) a distribuição de tamanho de partículas no material (Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005; Silva 2018).

Diversos usos são documentados para o ocre, entre os quais pode-se destacar (i) o emprego como pigmento em si, em que o aspecto central é o poder de coloração da espécie ferruginosa predominante entre os constituintes desse material, tanto em filmes pictóricos de pinturas rupestres (Bahn 1998; Klingelhöfer *et al.* 2002; Faria *et al.* 2011; Cavalcante 2012; Lage *et al.* 2016; Cavalcante *et al.* 2018; Santos *et al.* 2018), quanto para colorir o próprio corpo humano (Finlay 2002; Barnett *et al.* 2006) ou para decorar peles de animais (Bahn

1998), (ii) em contextos funerários (Bahn 1998; Guidon e Luz 2009; Padilla *et al.* 2012; Román *et al.* 2015; Cavalcante *et al.* 2008b, 2011), (iii) no tratamento de peles de animais, pois preserva os tecidos orgânicos, protegendo-os da putrefação e de vermes, como as larvas (Bahn 1998; Wadley *et al.* 2004; Audouin e Plisson 1982; Rifkin 2011), ou até mesmo, conforme presume Bahn (1988), para neutralizar odores e ajudar a preservar cadáveres humanos.

Outro uso importante do ocre a se destacar é (iv) o medicinal, podendo-se mencionar o emprego eficaz na cauterização e limpeza de ferimentos (Bahn 1998), bem como as variadas destinações desse material no Egito antigo, como no tratamento de cáries dentárias, no tratamento de mordidas e picadas de diversos animais, visando evitar e combater conseqüentes infecções, além do uso no tratamento da mastite; embora seja uma infecção que acomete a mãe e não os recém-nascidos, esse uso é considerado pediátrico (Contin 2005).

Face ao exposto, fica evidente a importância de se investigar esse tipo de vestígio arqueológico, na busca pelo entendimento mais aprofundado da história dos povos antigos que dele fizeram uso.

Pigmentos minerais encontrados em sítios arqueológicos de Piripiri

Os sítios arqueológicos existentes na área rural de Piripiri foram registrados, inicialmente, como contendo apenas arte rupestre. Contudo, investigações sistemáticas desenvolvidas desde abril de 2009 têm demonstrado que os vestígios de atividades humanas antigas nesses sítios são muito mais diversificados do que se presumia.

Mesmo em relação à arte rupestre, registrou-se essencialmente a ocorrência de pinturas rupestres, mas o exame detalhado mostrou também a ocorrência de gravuras em parcela expressiva dos abrigos rochosos (Cavalcante 2015, 2016). Com o avanço das pesquisas, verificou-se que, além das pinturas e gravuras rupestres, também havia remanescentes cerâmicos, vestígios líticos, pigmentos minerais, além de pilões ou almofarizes esculpidos na rocha (Cavalcante *et al.* 2014).

Os primeiros vestígios de pigmentos minerais nos sítios de Piripiri foram encontrados nos sedimentos superficiais do abrigo arenítico Pedra do Cantagalo I, material que se mostrou muito abundante em estratigrafia, inclusive em nível arqueológico datado em 1180 ± 30 anos antes do presente (Beta 420913) (Silva *et al.* 2019). Desse sítio foram resgatadas dezenas de

amostras em variados padrões cromáticos de vermelho e em amarelo, alguns apresentando caráter magnético (Silva *et al.* 2019). Esses materiais pictóricos foram analisados por Cavalcante (2012) e Silva (2018).

Nas expedições mais recentes, vestígios de pigmentos minerais também foram encontrados nos sítios arqueológicos Pedra do Atlas e Entrada do Caminho da Caiçara, investigados por Cavalcante e Tostes (2017, 2020) e por Sousa e Cavalcante (2021), respectivamente.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de pigmentos minerais (Figura 4) analisadas neste trabalho foram coletadas diretamente dos sedimentos superficiais abrigados do sítio arqueológico Pedra do Dicionário em uma expedição realizada em agosto de 2017.

No laboratório as amostras passaram por uma limpeza mecânica, cujo objetivo foi eliminar resíduos de sedimentos ou outros materiais aderidos à superfície. A limpeza mecânica foi realizada usando pincéis de cerdas macias e esculpidores odontológicos, nos casos em que as sujidades estavam mais aderidas.

Porções representativas das amostras (PDc.2017.12, PDc.2017.13, PDc.2017.14 e PDc.2017.15) foram pulverizadas usando um almofariz e pistilo de ágata, e os pós obtidos foram submetidos a análises arqueométricas.

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

A determinação da composição química elementar foi realizada por 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.

Espectros na região do infravermelho foram obtidos 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 120 varreduras.

As fases minerais cristalinas foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, usan-

Tabela 1. Composição química elementar, determinada por EDXRF, obtida para os pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário. Resultados expressos em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

	Teor de óxidos/massa%			
	PDc.2017.12	PDc.2017.13	PDc.2017.14	PDc.2017.15
Fe ₂ O ₃	56,6(3)	45,9(1)	13,72(3)	50,4(3)
SiO ₂	24,6(4)	42,55(9)	70,8(3)	37,0(4)
Al ₂ O ₃	8,58(7)	2,24(5)	8,25(8)	3,47(7)
P ₂ O ₅	4,80(4)	5,2(1)	2,41(4)	4,8(2)
TiO ₂	1,72(1)	1,01(2)	1,781(7)	1,50(2)
MgO	1,6(9)	1,6(2)	1,01(9)	1,0(5)
SO ₃	0,922(6)	0,78(2)	0,96(2)	0,93(2)
CaO	0,16(1)	0,18(1)	0,31(1)	0,17(1)
K ₂ O	0,146(5)		0,098(8)	
Cl	0,189(2)	0,164(1)	0,340(4)	0,211(2)
ZrO ₂	0,171(2)	0,143(2)	0,096(1)	0,198(4)
Cr ₂ O ₃	0,148(4)	0,086(3)	0,061(1)	0,095(1)
V ₂ O ₅	0,233(5)	0,060(6)	0,062(2)	0,132(4)
CuO	0,023(1)	0,021(1)	0,013(1)	0,025(1)
W	0,041(3)	0,038(1)	0,027(2)	0,041(3)
MnO		0,017(9)		
SrO	0,002(1)	0,001(1)	0,002(1)	
Bi ₂ O ₃	0,011(1)		0,002(1)	0,004(1)
As ₂ O ₃	0,034(1)	0,004(1)	0,007(1)	0,018(1)
MoO ₃	0,009(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,002(1)

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

do um difratômetro *Shimadzu XRD-6000*, operando com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, equipado com tubo de raios X de cobre (CuK α ; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). As medidas experimentais foram realizadas no intervalo de 5 a 60° (2 θ), com velocidade de varredura de 1° (2 θ) min⁻¹. O silício foi usado como um padrão externo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio com um pequeno ímã permanente de mão mostrou a ausência de caráter magnético nos pigmentos minerais aqui investigados, enquanto a pulverização das amostras mostrou que a cor do pó nem sempre coincide com a cor do fragmento coletado: a amostra

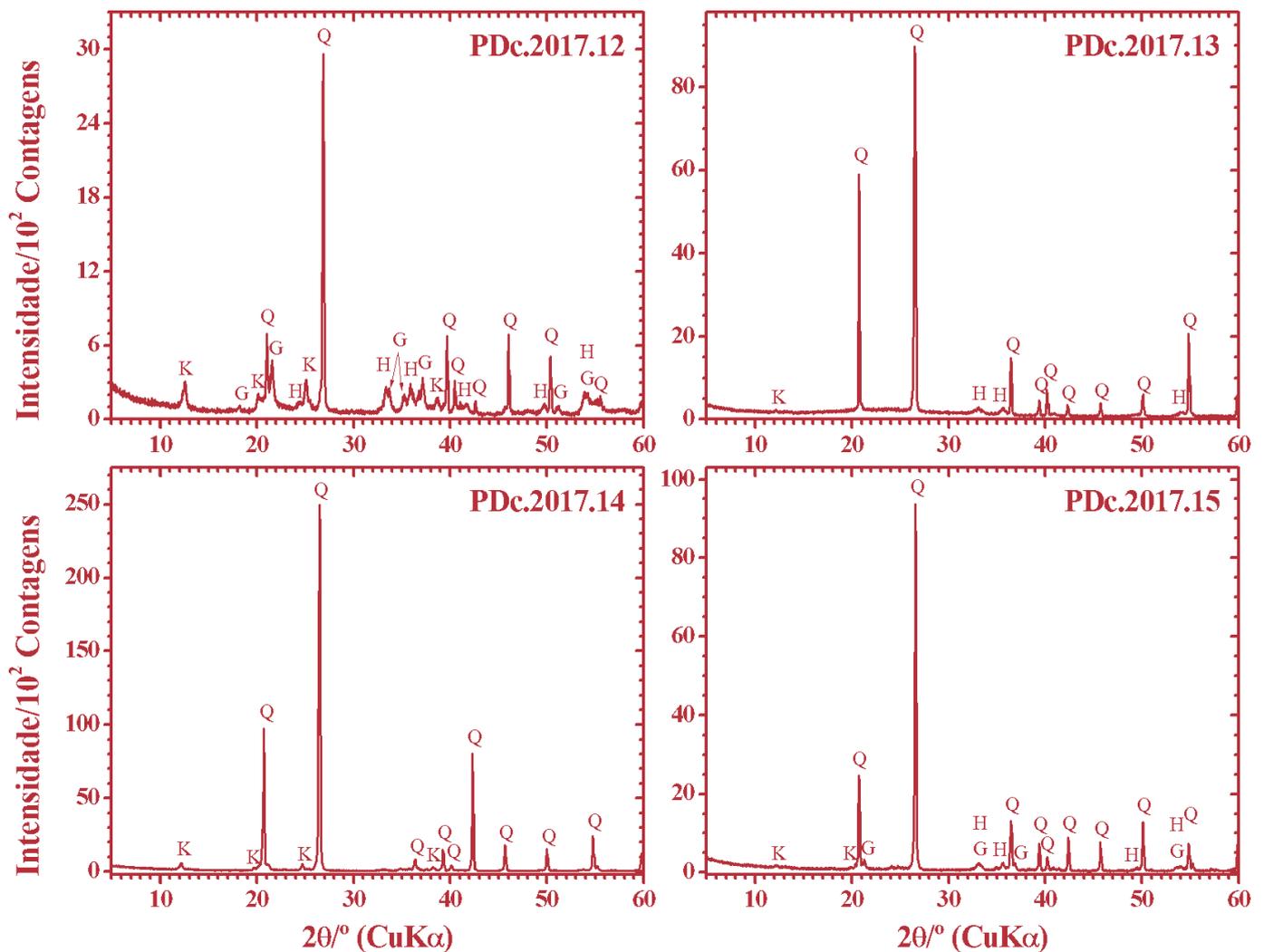


Figura 5. Perfis difratométricos obtidos para os pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil.
Q = quartzo, H = hematita, G = goethita, K = caulinita.

que se mostrou mais amarela em campo tinha núcleo vermelho, resultando em um pó vermelho-alaranjado (PDC.2017.12).

Os dados de composição química elementar dos pigmentos minerais, conforme determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, sugerem, para a maioria das amostras, uma constituição majoritária por espécies ferruginosas e minerais silicatados ricos em alumínio, fósforo, titânio, magnésio e enxofre (Tabela 1).

O ferro, com teor aqui expresso na forma de Fe_2O_3 , varia de 13,72(3) a 56,6(3) massa%, mostrando-se majoritário nos pigmentos minerais com padrões de cor vermelha (amostras PDC.2017.12, PDC.2017.13 e PDC.2017.15), com proporções entre 45,9(1) e 56,6 (3) massa%. Já na amostra de pigmento de cor amarela (PDC.2017.14), a proporção correspondente é nitidamente menor, tendo sido encontrados somente 13,72(3) mas-

sa%. Os teores de ferro encontrados neste trabalho para os pigmentos minerais vermelhos do sítio Pedra do Dicionário são comparáveis aos encontrados em ocres com padrões cromáticos similares de outros sítios arqueológicos do Nordeste brasileiro, como a Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (Lage *et al.* 2016), situada no Parque Nacional Serra da Capivara no Piauí, a Pedra do Atlas (Cavalcante e Tostes 2017) e a Entrada do Caminho da Caiçara (Sousa e Cavalcante 2021), localizados na área rural de Piri-piri, no Piauí. A proporção de ferro aqui obtida para o pigmento mineral amarelo encontra-se drasticamente abaixo do teor comumente encontrado em ocres com esse padrão cromático resgatados de outros sítios arqueológicos da região (Cavalcante *et al.* 2017b; Cavalcante e Tostes 2020; Sousa e Cavalcante 2021), mostrando-se comparável ao teor encontrado em pigmento mineral de mesma tonalidade coletado de uma jazida das imediações do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, sugerindo que

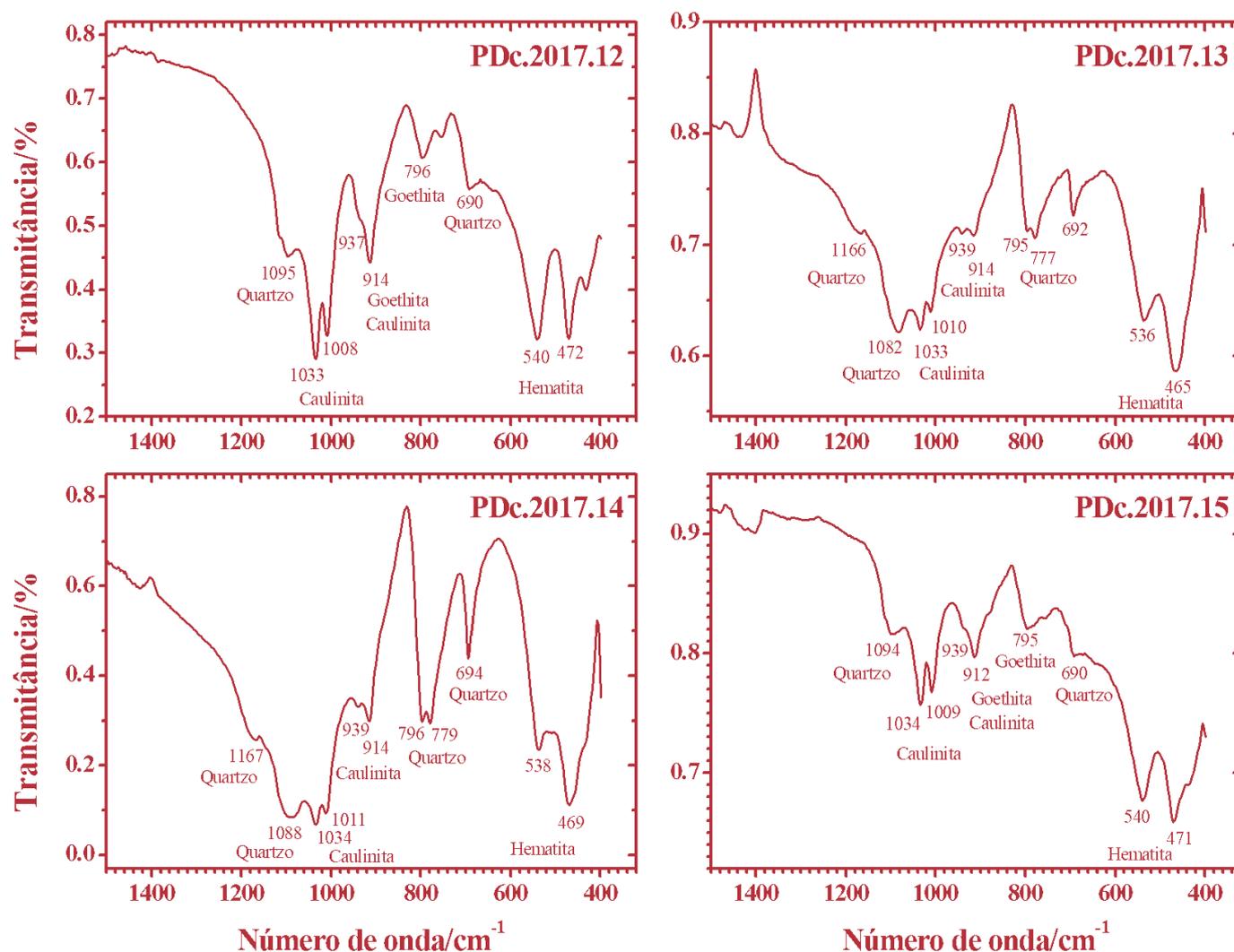


Figura 6. Espectros de absorção de energia no infravermelho obtidos para os pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil.

a amostra PDC.2017.14 da Pedra do Dicionário possa corresponder a um material precursor de ocre amarelo, conforme defendido por Silva *et al.* (2017).

A investigação mineralógica desses materiais revelou a ocorrência de quartzo (SiO_2 , ficha JCPDS # 46-1045), hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS # 33-664), goethita (αFeOOH , JCPDS # 29-713) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS # 29-1488) como fases cristalinas, com perfis difratométricos dominados por reflexões de Bragg características de quartzo (Figura 5).

A baixa intensidade das reflexões cristalográficas típicas de espécies ferruginosas é incompatível com os elevados teores de ferro encontrados nas medidas por fluorescência de raios X (Tabela 1), indicando que as fases minerais contendo esse elemento químico exibem baixa cristalinidade.

Os espectros de absorção de energia no infravermelho (Figura 6) obtidos para os materiais pictóricos aqui in-

vestigados mostram sinais típicos atribuíveis aos minerais hematita (sinais vibracionais em ~ 470 e ~ 540 cm^{-1}), goethita (sinais vibracionais em ~ 796 e ~ 912 cm^{-1}), caulinita (sinais vibracionais em ~ 914 , ~ 939 , ~ 1010 e ~ 1033 cm^{-1}) e quartzo (sinais vibracionais em ~ 694 , ~ 779 , ~ 796 , ~ 1088 e ~ 1067 cm^{-1}) (Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005; Cavalcante *et al.* 2011; Cavalcante e Tostes 2017, 2020; Sousa e Cavalcante 2021).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados experimentais obtidos neste trabalho mostraram que a hematita é a espécie ferruginosa responsável pelos padrões cromáticos vermelhos ou vermelho-alaranjados dos pigmentos minerais encontrados no sítio Pedra do Dicionário. Em algumas amostras encon-

trou-se a hematita em mistura com goethita. Para todas as amostras, as espécies ferruginosas desses materiais pictóricos exibiram baixa cristalinidade. A amostra de pigmento mineral amarelo mostrou baixo teor de ferro, indicando tratar-se de um material precursor para a preparação de ocre de cor correspondente.

As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho têm se mostrado muito adequadas como estratégia experimental para investigar a composição químico-mineralógica de pigmentos minerais encontrados em sítios arqueológicos do Nordeste brasileiro, possibilitando estabelecer correlações importantes, especialmente quando no sítio também há pinturas rupestres.

Pigmentos minerais são encontrados em diversos contextos arqueológicos e têm sido empregados em variadas atividades humanas, desde tempos muito remotos. A investigação arqueométrica desses vestígios é de fundamental importância, tanto para auxiliar na compreensão mais aprofundada sobre os grupos humanos que os utilizaram, quanto para entender as tecnologias e procedimentos utilizados na preparação desses materiais antigos.

A investigação de materiais do patrimônio arqueológico brasileiro não é uma tarefa trivial, pois esses materiais comumente podem apresentar expressiva complexidade na constituição e em suas características químico-estruturais, resultando em diferentes graus de dificuldades experimentais a serem enfrentadas. Nessa rotina, deve-se priorizar, sempre que possível, o uso de técnicas analíticas não destrutivas ou minimamente invasivas.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Produtividade em Pesquisa concedida a LCDC (Processo # 315709/2020-0) e pela bolsa de Iniciação Científica concedida a GLN (Processo # 125012/2021-7). Agradecimentos também ao Dr. Benedito Batista Farias Filho (UFPI) pelas medidas de EDXRF, ao Dr. Luciano Clécio Brandão Lima (LIMAv/UFPI) pelas análises de DRX, e ao Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos (UFPI) pelas medidas de FTIR.

REFERÊNCIAS

- ALVES, T. L. *ET ALII*. 2011. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova* 34, 2: 181-185.
- AUDOUIN, F.; H. PLISSON. 1982. Les ochres et leurs témoins au Paléolithique en France: enquête et expériences sur leur validité archéologique. *Cahiers du Centre de Recherches Préhistoriques* 8: 33-80.
- BAHN, P. G. 1998. *The Cambridge Illustrated History of Prehistoric Art*. Cambridge: Cambridge University Press.
- BARNETT, J. R. *ET ALII*. 2006. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology* 38, 4-6: 445-453.
- BONDIOLI, F. *ET ALII*. 1998. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. *Cerâmica Industrial* 3, 4-6: 13-17.
- BURGIO, L. 2021. Pigments, dyes and inks: their analysis on manuscripts, scrolls and papyri. *Archaeological and Anthropological Sciences* 13: 194.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2012. *Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos*. Tese de Doutorado, Ciências-Química. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2015. Pinturas rupestres da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 26: 6-12.
- 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*. 2008a. Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil. *International Journal of South American Archaeology* 3: 59-66.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII*. 2008b. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. *Química Nova* 31, 5: 1117-1120.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII*. 2011. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 203: 39-45.

- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII.* 2014. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. *Arqueologia Iberoamericana* 23: 45-60.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII.* 2016. Análise arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Tamboril, Barras, Piauí, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 29: 44-49.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII.* 2017a. Iron-bearing minerals of a rupestrian painting from the Manantial Solís site, Cardiel Lake, Patagonia, Argentina. *Hyperfine Interactions* 238: 58.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII.* 2017b. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 238: 22.
- CAVALCANTE, L. C. D. *ET ALII.* 2018. Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 798-803.
- CAVALCANTE, L. C. D.; P. R. A. RODRIGUES. 2012. Pedra do Dicionário: registros rupestres e propostas de intervenção de conservação. *Clio Arqueológica* 27, 2: 241-264.
- 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.
- CAVALCANTE, L. C. D.; V. H. G. TOSTES. 2020. Análise arqueométrica de ocres amarelos do sítio arqueológico Pedra do Atlas, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 45: 3-10.
- CONTIN, F. 2005. La medicina nell'antico Egitto. *Antrocom* 1, 2: 115-120.
- ETCHEVARNE, C. 2007. *Escrito na pedra: cor, forma e movimento nos grafismos rupestres da Bahia*. Rio de Janeiro: Odebrecht.
- FARIA, D. L. A. *ET ALII.* 2011. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. *Química Nova* 34, 8: 1358-1364.
- FINLAY, V. 2002. *Colour: Travels Through the Paintbox*. London: Hodder and Stoughton.
- GUIDON, N.; M. F. LUZ. 2009. Sepultamentos na Toca do Enoque (Serras das Confusões-Piauí). *FUMDHAMentos* 8: 115-123.
- HEINE, H.; H. G. VÖLZ. 1998. Introduction. In *Industrial Inorganic Pigments*, edited by G. Buxbaum. Weinheim: Wiley-VCH.
- KLINGELHÖFER, G. *ET ALII.* 2002. Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. In *Hyperfine Interactions (C)*, edited by M. F. Thomas, J. M. Williams & T. C. Gibb, pp. 423-426. Dordrecht: Springer.
- LAGE, M. C. S. M. 1990. *Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est Piauí – Brésil*. Thèse de doctorat en Art et archéologie. Paris: Université de Paris I.
- LAGE, M. C. S. M. *ET ALII.* 2016. 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* 237: 49.
- 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* 61, 1-2: 233-241.
- MARTIN, G. 2008. *Pré-história do Nordeste do Brasil*. Recife: Ed. Universitária da UFPE.
- 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 Part A* 60, 5: 1179-1188.
- NUNES JÚNIOR, J. J.; L. C. D. CAVALCANTE. 2020. Pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada: micromorfologia, composição química e espécies ferruginosas dos filmes pictóricos. *Clio Arqueológica* 35, 1: 74-104.
- PADILLA, J. A. L. *ET ALII.* 2012. Ocre y cinabrio en el registro funerario de El Argar. *Trabajos de Prehistoria* 69, 2: 273-292.
- PEREIRA, A. R. P. *ET ALII.* 2007. Análise química de pigmentos-minerais de Itabirito (MG). *Cerâmica* 53, 325: 35-41.
- PESSIS, A. M. 2003. *Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara*. São Paulo: FUMDHAM/Petrobrás.
- RIFKIN, R. F. 2011. Assessing the Efficacy of Red Ochre as a Prehistoric Hide Tanning Ingredient. *Journal of African Archaeology* 9, 2: 131-158.
- RODRIGUES, P. R. A. 2014. *Motivo rupestre como indicativo cronológico: análise morfológica, contextual e intercultural*. Dissertação de Mestrado, Arqueologia. Teresina: Universidade Federal do Piauí.
- ROMÁN, R. S. *ET ALII.* 2015. Analysis of red ochre of the El Mirón burial (Ramales de la Victoria, Cantabria, Spain). *Journal of Archaeological Science* 60: 84-98.

- SANTOS, L. M. *ET ALII*. 2018. Chemical and mineralogical characteristics of the pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 792-797.
- SILVA, H. K. S. B. 2018. *Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I*. Dissertação de Mestrado, Arqueologia. Teresina: Universidade Federal do Piauí.
- SILVA, H. K. S. B. *ET ALII*. 2017. Características mineralógicas de fontes de pigmentos minerais em depósitos naturais do entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, em Piripiri, Piauí, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 36: 36-42.
- SILVA, H. K. S. B. *ET ALII*. 2019. Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I. *Clio Arqueológica* 34, 1: 126-162.
- SOUSA, J. W. L.; L. C. D. CAVALCANTE. 2021. Análise arqueométrica de ocre do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 47: 145-152.
- WADLEY, L. *ET ALII*. 2004. Ochre in hafting in Middle Stone Age southern Africa: a practical role. *Antiquity* 78, 301: 661-675.