



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE
PIGMENTOS DE JAZIDAS DO PARQUE NACIONAL DA
SERRA DA CAPIVARA**

Dissertação de Mestrado

Teresina – PI

2018

REGINALDO DA SILVA ALENCAR

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE PIGMENTOS DE
JAZIDAS DO PARQUE NACIONAL DA SERRA DA CAPIVARA, PIAUÍ,
BRASIL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como

Requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage

Teresina – PI

2018

REGINALDO DA SILVA ALENCAR

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE PIGMENTOS DE
JAZIDAS DO PARQUE NACIONAL DA SERRA DA CAPIVARA, PIAUÍ, BRASIL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de
Concentração: Química Analítica.

Aprovada por:

Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage

Universidade Federal do Piauí

(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Benedito Batista Farias Filho

Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim

Instituto Federal do Piauí

Teresina, 30 de, outubro, 2018

Dedico este trabalho à minha Mãe, Conceição por ter me ajudado a chegar aqui, sempre presente me apoiando, incentivando e me mostrando com seu exemplo de vida, que apesar das dificuldades serem imensas, jamais devemos desistir dos nossos objetivos.

Aos meus filhos, Isak e Roosely Nicole que são os meus maiores tesouros.

A todos, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização dessa etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui com saúde e capacidades para superar meus obstáculos e alcançar os meus objetivos.

À minha Mãe, por estar sempre presente, em todos os momentos me ajudando, apoiado e acreditando que meus sonhos podem ser realidade. Sem a senhora eu não seria nada. A senhora é minha maior fonte de inspiração por ser essa mulher guerreira que nunca fraquejou diante das dificuldades que passamos.

À Raiane Rocha por estar comigo todo esse tempo, apoiando, incentivando e acreditando no meu sucesso.

Aos meus filhos Isak e Roosely Nicole, é em vocês que eu encontro forças para seguir tentando. É por vocês também essa vitória.

À Livia minha irmã e Gabriel meu sobrinho, pelo apoio e ajuda nos momentos que mais precisei.

Aos meus amigos que fiz na graduação em química: Cabral, Lee, Jorge, Renata, Gildvan, Marcio, Quelson, Lenin, Mario, Amanda, Marta, Francisco Gomes, dentre outros. A convivência que tive com vocês foi incrível. Tive com vocês as melhores experiências (literalmente), guardo comigo as melhores e mais engraçadas lembranças.

À minha calorosa amiga Naymee pelos incentivos valiosos que a mim desprende. Suas palavra sempre me motivaram e me encheram de ânimo. Obrigado por torcer por mim todo esse tempo.

À minha orientadora Professora Dra. M. Conceição S. M. Lage, por aceitar me orientar. Meu muito obrigado por me oferecer parte do seu precioso tempo, atenção, conhecimento e sabedoria. Sinceramente não tenho palavras para expressar minha imensa gratidão.

Aos professores Benedito Filho, Francisco Eroni, Luiz Carlos, Aline Freitas, pela imensa ajuda desprendidas a mim no meu trabalho.

Ao técnico do LIMAV Edgar, pelas contribuições nas análises laboratoriais.

Aos amigos que fiz no departamento de Arqueologia: Igor, Heralda, Antônio Leite, Jardiel, Bruno Mesquita, Weverton, Pedro, Lucineide, Lucas, Renatinha, David Cappucho, etc. Conviver com vocês, foi muito gratificante.

Ao Reitor da UFPI, Prof. Dr. Arimateia Dantas e ao diretor do Campus de Bom Jesus, Prof. Dr. Stélio, por acreditar e permitir o meu afastamento. Não tenho palavras pra agradecer a imensa contribuição.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram de forma significativa para o êxito deste trabalho.

Meu muito obrigado.

“Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não tem alicerces. Sem prioridades os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos. Tudo que um sonho precisa é alguém que acredite que ele possa ser realizado.”

Augusto Cury

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE SIGLAS	XII
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1.0 INTRODUÇÃO	15
1.1 ARTE RUPESTRE	16
1.2 PIGMENTO ARQUEOLÓGICO	21
1.3 ARQUEOMETRIA	24
1.4 OBJETIVOS	27
2.0 METODOLOGIA	28
2.1 AMOSTRAS	29
2.2 ETAPA DE LABORATÓRIO	31
2.2.1 EXAMES	31
2.2.2 ANÁLISES	32
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cor, código e local de coleta dos pigmentos.

Tabela 2. Código Munsell das amostras de pigmentos.

Tabela 3: Resultado de EDS dos pigmentos (m/m %).

Tabela 4. Resultados das análises de fluorescência de raios-X portátil (FRXp).
Concentração dos elementos expressas porcentagem em massa (m/m %).
Alguns elementos apresentaram concentração abaixo do limite de detecção do aparelho (LOD).

Tabela 5. Resultados obtidos por espectroscopia Raman.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: A) Gravura Rupestre: Pedra do Ingá-PB; B) Pintura Rupestre: Toca do Boqueirão da Pedra Furada-PI.

FIGURA 2: Principais tipos figurativos de registros rupestres A) Antropomorfo; B) Zoomorfo; C) Fitomorfo; D) Registro de mão; E) Simbolo; F) Geometrico.

FIGURA 3: Principais locais onde o homem pré-histórico realizava os registros rupestres.

FIGURA 4: Parque Nacional da Serra da Capivara.

FIGURA 5: Principais fatores de degradação de registros rupestres. A) Vandalismo; B) Eflorescências salinas; C) Desplacamentos; D) Casas de vespas; E) Cupinzeiros; F) Raízes trepadeiras.

FIGURA 6: Homem pré-histórico realizando os registros rupestres. Minerais pigmentantes.

FIGURA 7: Jazidas de ocres minerais.

Figura 8. Localização geográfica do Parque Nacional da Serra da Capivara e dos sítios onde as amostras foram coletadas.

FIGURA 9: Sistema Munsell de Cores.

Figura 10. Imagem dos pigmentos com ampliação de 200X e escala de 0,5 mm. (A) amarelo escuro, (B) amarelo claro, (C) vermelho, (D) róseo, (E) branco.

Figura 11. Micrografias da amostra de pigmento amarelo escuro (A, B e C).

Figura 12. Micrografias da amostra de pigmento amarelo claro (D, E e F).

Figura 13. Micrografias da amostra de pigmento vermelho (G, H e I).

Figura 14. Micrografias da amostra de pigmento róseo (J, L e M).

Figura 15. Micrografias da amostra de pigmento branco (N, O e P).

Figura 16: Espectro Raman da amostra de pigmento amarelo escuro.

Figura 17: Espectros Raman das amostras de pigmento amarelo claro.

Figura 18: Espectros Raman das amostras de pigmento vermelho.

Figura 19: Espectros Raman das amostras de pigmento róseo.

Figura 20: Espectros Raman das amostras de pigmento branco.

LISTA DE SIGLAS

BPF - Boqueirão da Pedra Furada

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

ER - Espectroscopia Raman

FRXp - Fluorescência de Raios-X portátil

LOD - Limite de detecção do aparelho

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Óptica

IPHAN - Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional

UFPI - Universidade Federal do Piauí

USP - Universidade de São Paulo

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE PIGMENTOS DE JAZIDAS DO PARQUE NACIONAL DA SERRA DA CAPIVARA, PIAUÍ, BRASIL O Parque Nacional da Serra da Capivara, localizado no sudeste do estado do Piauí, possui grande concentração de sítios arqueológicos com registros de pinturas e/ou gravuras rupestres, bem como presença de inúmeras jazidas de argilas minerais de diferentes cores que poderiam ter sido utilizadas para o preparo das tintas arqueológicas. O estudo arqueométrico das pinturas rupestres, permite conhecer a constituição químico-mineralógica dos constituintes presentes nos pigmentos arqueológicos. Assim, esse trabalho tem por objetivo a caracterização químico-mineralógica de cinco pigmentos minerais coletados em jazidas no Parque Nacional da Serra da Capivara, utilizando técnicas de exame (Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura) e análise (Espectroscopia de Energia Dispersiva, Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia Raman). Com as técnicas de exame foi possível investigar a morfologia macro e microscópica dos fragmentos e com as técnicas de análise foi possível determinar a constituição químico-mineralógica majoritária dos pigmentos. Os elementos químicos determinados em maior concentração foram O, Al, Si, Ti, Fe e Ca para o pigmento branco. Por espectroscopia Raman foi possível identificar os minerais: goethita, hematita, calcita, anatase e quartzo. Os resultados aqui documentados, servem de base para novos estudos, trabalhos de intervenção e conservação dos painéis pictóricos tanto do Parque Nacional da Serra da Capivara bem como em outros parques.

Palavras chave: Pigmento Rupestre, Arqueometria, Serra da Capivara

ABSTRACT

CHEMICAL-MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF PIGMENT PIGMENTS OF THE NATIONAL PARK OF SERRA DA CAPIVARA, PIAUÍ, BRAZIL

The Serra da Capivara National Park, located in the southeast of the state of Piauí, has a great concentration of archaeological sites with records of paintings and / or rock engravings , as well as the presence of numerous deposits of mineral clays of different colors that could have been used for the preparation of the archaeological inks. The archaeometric study of rock paintings, allows to know the chemical-mineralogical constitution of the constituents present in the archaeological pigments. The objective of this work is to characterize the chemical and mineralogical properties of five mineral pigments collected in the Serra da Capivara National Park, using examination techniques (Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy) and analysis (Dispersive Energy Spectroscopy, Fluorescence of X-rays and Raman Spectroscopy). With the techniques of examination it was possible to investigate the macro and microscopic morphology of the fragments and with the techniques of analysis it was possible to determine the chemical-mineralogical constitution of the pigments. The chemical elements determined at the highest concentrations were O, Al, Si, Ti, Fe and Ca for the white pigment. By Raman spectroscopy it was possible to identify the minerals: goethite, hematite, calcite, anatase and quartz. The results documented herein serve as a basis for new studies, intervention works and conservation of the pictorial panels of Serra da Capivara National Park as well as other parks.

Keywords: Rock Pigment, Archaeometry, Serra da Capivara

INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Arte Rupestre

Arte Rupestre ou Registros Rupestres são figuras ou imagens, que foram gravadas em rochas por povos pré-históricos que habitaram este planeta nos primórdios da história humana. Estes Registros Rupestres são encontrados na forma de gravuras rupestres que são figuras feitas a partir de cortes ou incisões na rocha ou como pinturas rupestres que são figuras feitas a partir da aplicação de pigmentos minerais que foram extraídos do solo ou de rochas (ALVES; BRITO; LAGE, 2011).

Arte rupestre, registro rupestre, inscrição rupestre ou ainda grafismo rupestre é toda expressão gráfica, gravada ou pintada em superfícies rochosas – especialmente em abrigos (paredes, tetos, e/ou assoalhos) ou paredões, embora também seja encontrado em grutas, blocos isolados, bem como em lajedos a céu abertos (CAVALCANTE, 2012, P. 23).

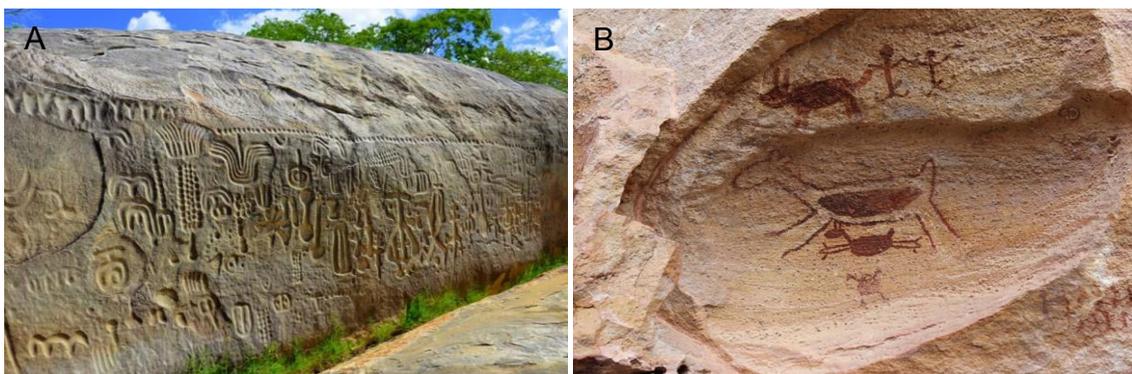


FIGURA 1: A) Gravura Rupestre: Pedra do Ingá-PB; B) Pintura Rupestre: Toca do Boqueirão da Pedra Furada-PI.

Os Registros Rupestres marcam a passagem de grupos humanos pré-históricos por determinadas regiões do planeta e nos permitem obter

informações acerca do modo de vida desses povos, pois estes registros retratam e/ou relatam o cotidiano desses grupos, como caçadas, pescas, lutas, rituais religiosos, sexuais, dentre outros, que chegam a datar de períodos pleistocênicos (GOMES, 2015; ALVES *et al.*, 2011).

Os tipos figurativos das representações rupestres são vultosos em diversidade de expressividades, cujo as principais, simbolizam imagens humanas (antropomorfos), imagens de animais (zoomorfos), imagens de vegetais (fitomorfos), imagens de carimbos de mão (registros de mão), além das representações não-figurativas, nas quais há imagens geométricas (compreendidas por traços retilíneos, curvilíneos, zigue-zague e pontos) e imagens que podem sugerir paisagens. O estudo desses registros tem intrigado estudiosos e cientistas dessa arte, há muitos anos, visando obter respostas às questões relacionadas aos motivos que levaram os artistas a elaborarem tais obras, que mensagens queriam transmitir, como foram preparadas, que materiais foram empregados, em que condições, em que tempo foram feitas, dentre muitas outras questões.

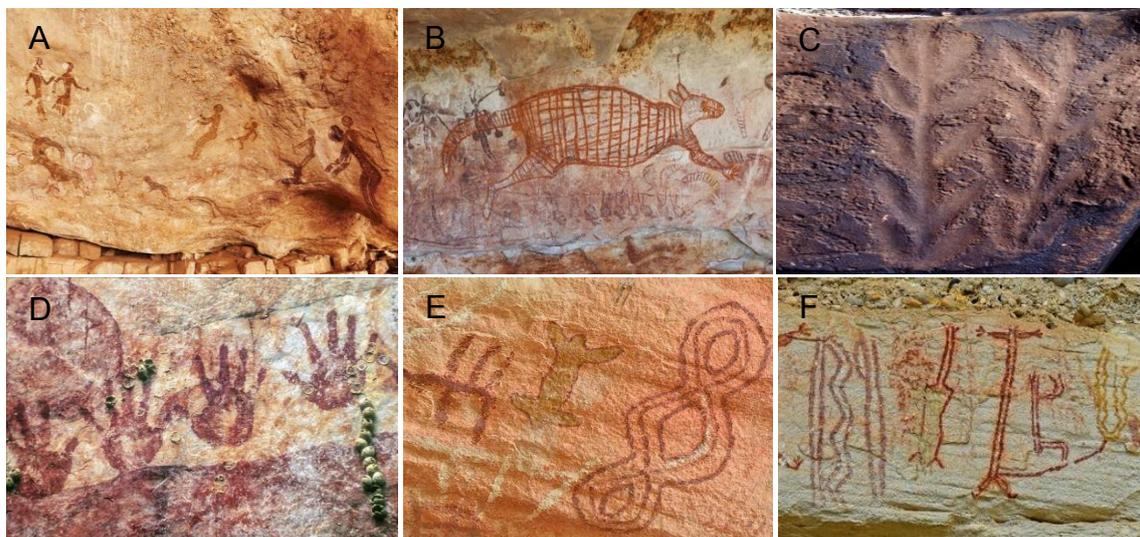


FIGURA 2: Principais tipos figurativos de registros rupestres A) Antropomorfo; B) Zoomorfo; C) Fitomorfo; D) Registro de mão; E) Símbolo; F) Geométrico.

A grande maioria dos registros rupestres foram feitos em paredes e tetos de cavernas e grutas (local onde o homem primitivo se abrigava para descansar, se alimentar, dormir, fugir dos predadores, se proteger das intempéries

climáticas, etc), porém, são também encontradas em paredões rochosos ao ar livre e blocos isolados.



FIGURA 3: Principais locais onde o homem pré-histórico realizava os registros rupestres.

Foram encontrados indícios de Arte Rupestre em praticamente todos os continentes do planeta. O Brasil possui um dos mais ricos acervos de arte rupestre do mundo, com mais de 26 mil sítios arqueológicos já cadastrados em todo o seu território, segundo dados do Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional-IPHAN (IPHAN, 2018).

GUIDON *et al*, 2002; SANTOS *et al*, 203; VALLADAS *et al*, 2003; WATANABE *et al*, 2003; (Apud, 2003, CAVALCANTE, 2012) relatam que o Piauí se destaca nesse cenário, por ser um dos estados brasileiros que possui grande concentração de sítios arqueológicos com registros de arte rupestre, possuindo milhares de sítios arqueológicos, além de evidências da ocupação humana com mais de 50 mil anos.

A região do Parque Nacional da Serra da Capivara abriga uma das maiores concentrações de sítios arqueológicos com presença de registros rupestres do continente americano, com cerca de 1.300 sítios arqueológicos e paleontológicos, dos quais mais de 900 sítios apresentam pinturas e/ou gravuras rupestres, 83 só com gravuras, que chegam a datar de períodos pleistocênicos (CAVALCANTE, 2012).



FIGURA 4: Parque Nacional da Serra da Capivara.

Este importante acervo rupestre é patrimônio cultural único para a humanidade, sobretudo, no aspecto científico, histórico, estético, etnológico, arqueológico e antropológico, mas embora o seu valor inestimável, muitos sítios se encontram gravemente danificados ou já deixaram de existir, devido a vários fatores de degradação, como ações antrópicas, associadas à degradação natural, eflorações salinas, intemperismo, ação de microrganismos e aos diversos depósitos de alteração, dentre outros.

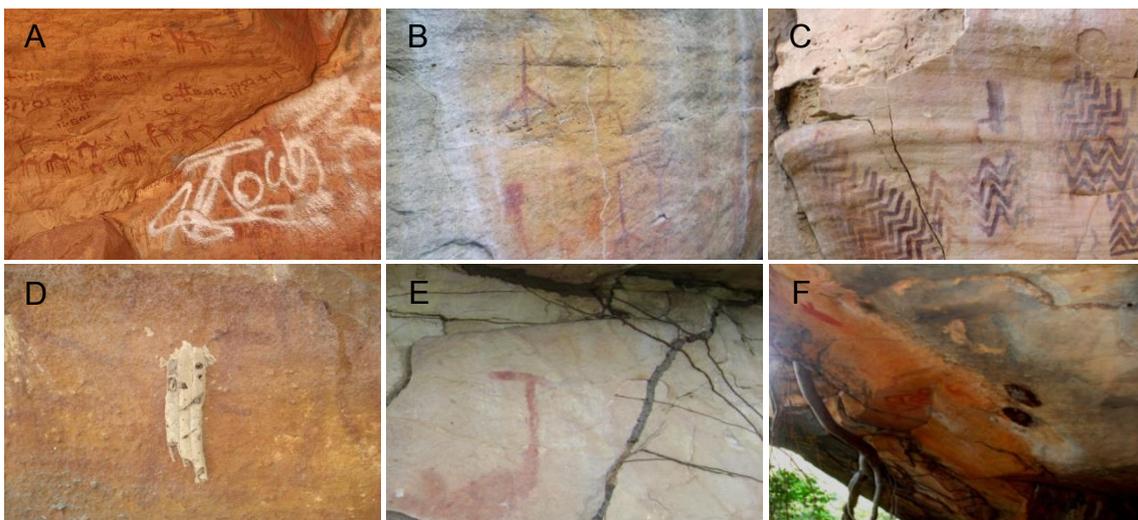


FIGURA 5: Principais fatores de degradação de registros rupestres. A) Vandalismo; B) Eflorações salinas; C) Deslocamentos; D) Casas de vespas; E) Cupinzeiros; F) Raízes trepadeiras.

A grande maioria dos sítios carecem de estudos, sobretudo, com técnicas analíticas instrumentais modernas de grande sensibilidade e não-destrutivas, pois muitos já se apresentam em um estado acelerado de degradação (CAVALCANTE, 2012). Neste cenário, o estado do Piauí se apresenta como um grande campo de trabalho para a arqueologia, pois em todo o seu território há registros de pinturas rupestre que necessitam de intervenções urgentes. Sem ações de intervenção apropriadas que possam frear a degradação e minimizar os danos, estes valiosos acervos rupestres podem rapidamente deixar de existir.

1.2 Pigmento Arqueológico

Em algum momento da história, o homem pré-histórico começou a registrar sua passagem por determinados locais. Subjacentemente de forma consciente ou inconscientemente, o homem pré-histórico percebeu que poderia trabalhar com determinadas matérias do ambiente que confeririam cor. Segundo estudos feitos em painéis pictóricos os pigmentos arqueológicos foram produzidos a partir de substâncias de origem mineral, retirados do solo ou de rochas (CAVALCANTE, 2012).



FIGURA 6: Homem pré-histórico realizando os registros rupestres. Minerais pigmentantes.

Os primeiros pigmentos arqueológicos eram constituídos principalmente por “Ocres”, que são basicamente argilas, de composições variadas, compostas principalmente por óxidos e hidróxidos de ferro, sendo os principais minerais pigmentantes a goethita (amarela), hematita (vermelha) e magnetita (preta). Como a disponibilidade de jazidas para extração de matérias-primas para a produção de pigmentos arqueológicos era escasso naquela época, a paleta de cores do homem pré-histórico era muito limitada e os poucos pigmentos que existiam, tinham basicamente coloração amarela, vermelha e preta além do pigmento branco e de outros menos comuns como laranja, róseo, castanho, azul, roxo, violeta e verde (GOMES, 2015).



FIGURA 7: Jazidas de ocreis minerais.

Na produção das pinturas rupestres, estes pigmentos minerais eram supostamente misturados a substâncias orgânicas de origem vegetal ou animal, que tinham propriedades aglutinantes e ligantes para promover a coesão das partículas pigmentantes, dando-lhes mais plasticidade, aderência e fixação do pigmento ao suporte rochoso. Estas substâncias orgânicas eram segundo a literatura, supostamente constituídas por gema de ovos, leite, mel, fezes, urina, água, saliva, sangue, seiva de plantas, gordura animal, dentre outras (CAVALCANTE, 2012).

A presença destas substâncias orgânicas em pinturas arqueológicas dificilmente é comprovada, pois tais substâncias se degradaram e desapareceram com o tempo devido ao natural envelhecimento, à ação de microrganismos e fatores climáticos que provocam alterações químicas na estrutura e composição dos materiais, além de outros fatores mais específicos que varia de acordo com a composição do material orgânico (GOMES, 2015). Na grande maioria dos casos o que se encontra de substâncias orgânicas é devido à presença de substâncias oriundas de microrganismos e plantas, que pelas ações climáticas e ambientais como umidade, chuvas, ventos, temperatura e radiação solar, vão se mineralizando sobre a superfície do painel pictórico e do suporte rochoso, além da ação de insetos que também pode fornecer substâncias orgânicas e inorgânicas (CAVALCANTE, 2012; GOMES, 2015). São por esses e outros

fatores que a presença de aglutinantes e ligantes em pinturas rupestres, dificilmente são comprovadas, com as técnicas de análises atuais. Ao contrário disso, pigmentos arqueológicos minerais apresentam uma grande estabilidade química e térmica, além de serem insolúveis em água, o que explica o fato de resistirem a tanto tempo sem desaparecer completamente (CAVALCANTE, 2012).

O estudo analítico instrumental da composição químico-mineralógica das matérias-primas utilizadas na preparação dos pigmentos arqueológicos, podem nós fornecer a possibilidade de reconstruir a rota de preparação dos pigmentos até a aplicação nos painéis pictóricos e com isso propor estratégias de intervenções e conservação.

1.3 Arqueometria

A partir da década de 70, a comunidade científica exigiu que nos trabalhos sobre arte rupestre, se confirmassem a autenticidade de artefatos arqueológicos e pinturas rupestres, o que levou a uma corrida para o desenvolvimento de métodos, técnicas e equipamentos apropriadas para a arqueologia, que pudessem atender a essa necessidade. Na década de 80, deu-se início uma nova área que veio satisfazer a essa exigência por comprovação científica, denominada de “Arqueometria”. Esta área multidisciplinar, emprega técnicas analíticas de ciências como química, física, biologia, matemática, computação, estatística, engenharia, astronomia, dentre outras, nas análises de artefatos arqueológicos (CAVALCANTE, 2012).

Atualmente, Arqueometria refere-se à aplicação de técnicas de exames e de análises científicas na investigação em Arqueologia, mais especificamente nas caracterizações químicas e mineralógicas dos mais diversos materiais e registros arqueológicos, usando as ciências da natureza (em especial química e física), ainda que também sejam observadas importantes contribuições pelo uso de outros ramos do conhecimento, como biologia e, com o advento da informática, pelo emprego de ferramentas da matemática e tratamentos estatísticos, entre outros (CAVALCANTE, 2012, P. 30).

Na última década, a crescente integração entre as várias áreas do conhecimento, levou à sofisticação das técnicas e equipamentos, criando e desenvolvendo métodos científicos e técnicas de análises ainda mais sofisticadas e específicas para a arqueometria, com o desenvolvimento de equipamentos portáteis mais confiáveis, robustos e com maior poder de resolução, que proporcionaram obter resultados mais satisfatórios, tanto em laboratório, quanto *in situ* (GOMES, 2015).

O advento da Arqueometria abriu passagem para linhas de pesquisa voltadas para a caracterização químico-mineralógica das matérias-primas de

pigmentos arqueológicos, monitorização e conservação de materiais pictóricos, dentre outros. O estudo da constituição químico-mineralógica de painéis pictóricos rupestres é uma das linhas de pesquisa que mais cresceram, se for comparado com o grande número de publicações em relação aos de análises de obras de arte antigas ou artefatos pré-históricos, dentre outros (GOMES, 2015).

No Brasil, os trabalhos pioneiros na área de análise arqueométrica de pinturas rupestres, foram conduzidos por:

- ✓ Dr^a. Maria Conceição Soares Meneses Lage (UFPI, 1990);
- ✓ Carlos Roberto Apolloni (UEL, 1995);
- ✓ Dr^a. Dalva Lúcia Araújo de Faria (USP, 2000);
- ✓ Dr. José Domingos Fabris (UFMG, 2008).

No Piauí os trabalhos arqueométricos de pinturas rupestres foram conduzidos e orientados pela Prof^a. Dr^a. Maria Conceição S. M. Lage, onde são destaque os trabalhos de:

- ✓ Emanuel Martins de Sousa (2002), investigou a composição das pinturas do Parque Nacional de Sete Cidades;
- ✓ Mishell Santos Ibiapina (2007), investigou as pinturas rupestres da Toca do Joel;
- ✓ Luiz Carlos Duarte Cavalcante (2008), analisou pinturas rupestres e depósitos de alteração de sítios do sudeste e centro-norte do estado do Piauí;
- ✓ Maria Cleidiane Pinheiro de Souza (2009), investigou os sítios Pedra Furada dos Picos e Letreiro do Ninho do Urubu, em Castelo do Piauí;
- ✓ Tetisuelma Leal Alves (2010), investigou dois sítios de registros rupestres do município de Pedro II;
- ✓ Livia Martins dos Santos (2010), analisou o sítio Salão dos Índios, em Castelo do Piauí;
- ✓ Benedito Batista Farias Filho (2010), investigou a paleodieta de povos pré-históricos que habitaram a região do Parque Nacional da Serra da Capivara;

- ✓ Wallonilson Veras Rodrigues (2013), investigou pinturas rupestres do Parque Nacional de Sete Cidades por Espectroscopia Raman;
- ✓ Marcos Jardiel Alves (2014), investigou pinturas rupestres de sítios arqueológicos de São Miguel do Tapuio;
- ✓ Bruna de Souza Lopes (2018), investigou pinturas rupestres do sítio Ponta da Serra Negra do Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí;

De acordo com o Cadastro Nacional de Sítios Arqueológicos do Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), no estado do Piauí há um rico acervo de arte rupestre, com a milhares de pinturas e gravuras rupestres espalhadas de norte a sul do seu território, com destaque para os sítios arqueológicos existentes no Parque Nacional da Serra da Capivara, Parque Nacional de Sete Cidades e no Parque Nacional da Serra das Confusões.

Nesse contexto o estado do Piauí se apresenta como um grande campo de estudo para a arqueometria, visto que muitos sítios arqueológicos ainda não foram estudados, outros apresentam painéis pictóricos gravemente danificados que precisam de intervenções urgentes, além de sítios já estudados que carecem de necessária revisão com a utilização de técnicas analíticas modernas (CAVALCANTE, 2012; RODRIGUES, 2013).

1.4 Objetivos

Este trabalho teve por objetivo geral a caracterização químico-mineralógica de cinco amostras de pigmentos minerais, coletadas em jazidas do Parque Nacional da Serra da Capivara, utilizando técnicas analíticas de exame e análise, não destrutiva ou semi-destrutivas, como Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Fluorescência de Raio-X e Espectroscopia Raman, afim de descobrir a identidade dos constituintes presentes no pigmentos.

Como objetivos específicos:

- ✓ Examinar por Microscopia Óptica a morfológica dos fragmentos minerais;
- ✓ Examinar por Microscopia Eletrônica de Varredura a morfologia microscópica dos fragmentos minerais com recursos de ampliação de até 120000X;
- ✓ Analisar por Espectroscopia de Energia Dispersiva e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X a composição química elementar dos pigmentos;
- ✓ Analisar por Espectroscopia Raman a composição químico-mineralógica das amostras.

METODOLOGIA

longitude oeste, e possui uma área de 129.953 hectares e perímetro de 214,223 km, estendendo-se por terras dos municípios de João Costa, Coronel José Dias, São Raimundo Nonato e Brejo do Piauí. (IPHAN, 2018). A Tabela 1, apresenta a localização de coleta das cinco (05) amostras de pigmentos.

Tabela 1: Cor, código e local de coleta dos pigmentos.

COR	CÓDIGO	LOCAL DE COLETA
AMARELO ESCURO	S.C. 89.01	Próximo ao mirante da BR 020 localizado próximo ao município de Coronel José Dias. Coordenadas: S 08°47'31,6" – W 42°28'38,3"
AMARELO CLARO	BPF87. TRINCHEIRA LESTE	Sítio Boqueirão da Pedra Furada, escavação 87, trincheira leste e ponto 201. Coordenadas: S 08°50'0,9" – W 42°32'12,1"
VERMELHO	BPF87. 14022	Sítio arqueológico Toca do Boqueirão da Pedra Furada, camada 2, fase 3. Coordenadas S 08°49'13,7" – W 42°33'28,5"
RÓSEO	GRIS ZABELE	Coletado no povoado Zabelê, durante a construção de uma barragem, a 5,0 cm abaixo do solo. Coordenadas: S 08°48'01,3" – W 42°31'57,7"
BRANCO	TOCA DO INFERNO	Coletado na localidade Toca do Inferno, situada no desfiladeiro da Serra da Capivara. Coordenadas: S 08°46'47,6" – W 42°29'02,3"

Os pigmentos foram coletados em jazidas próximas dos sítios arqueológicos e selecionadas de acordo com exame de suas cores, de forma que estes representassem as principais cores observadas nos painéis pictóricos do sudeste do Estado do Piauí, conforme exame visual das principais pinturas rupestres catalogadas nessa região. Os pigmentos receberam códigos que indicam o sítio de coleta, ano da coleta ou ambas as informações.

2.2 Etapa de Laboratório

2.2.1 Exames

Código Munsell

Os pigmentos foram examinados visualmente com o padrão internacional de cores de solos, denominado “Código Munsell”. Neste sistema a classificação das cores se define em três componentes: Matiz, Valor e Cromo.

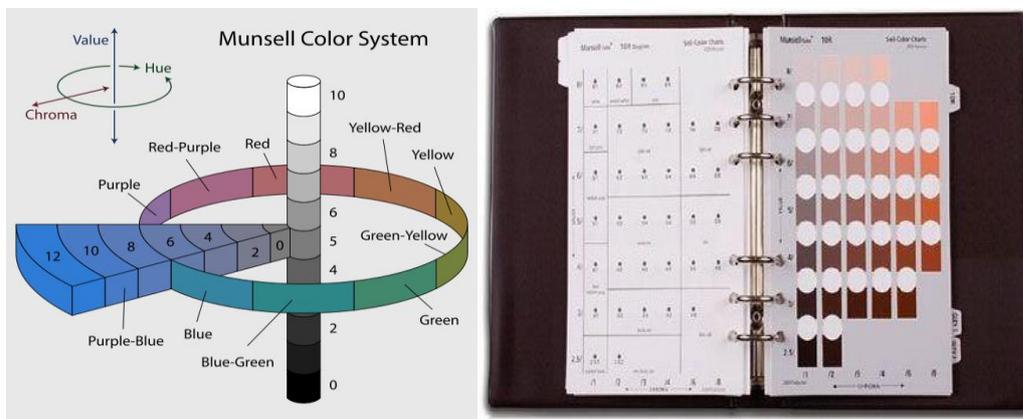


FIGURA 9: Sistema Munsell de Cores.

A Matiz representa a cor espectral dominante e está relacionado ao comprimento de onda da luz que é refletida por um objeto. É dividido em cinco cores principais, vermelho (R – red), amarelo (Y – yellow), verde (G – green), azul (B – blue), roxa (P – purple) e cinco cores intermediárias amarelo-vermelho (YR – yellow-red); verde-amarelo (GY – green-yellow); azul-verde (BG – blue-green); roxa-azul (PB – purple-blue) e vermelho-roxa (RP – red-purple).

O Valor representa a tonalidade da cor e está relacionada à intensidade de luz refletida ou ao brilho. É representada por uma escala acromática que varia do preto absoluto (valor 0) ao branco absoluto (valor 10).

O Cromo representa a pureza da cor em relação ao cinza e indica o grau de saturação. Varia de 0 (cores neutras: branco, cinza e preto) a 10 (cores mais vivas).

Microscopia Óptica USB

As imagens microscópicas dos pigmentos foram obtidas com o uso de um microscópio óptico USB portátil, da marca PROSCOPE HR CSI. Foi usado uma lente ocular com aumento de 200 vezes e as imagens capturadas por uma câmera CCD, acoplada ao equipamento e armazenadas na memória de computador.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV. Possui um espectrômetro de energia dispersiva acoplado. As amostras foram recobertas com ouro na metalizadora, marca Quorum, modelo Q150R, durante 25 segundos a 15 mA, e plasma gerado em atmosfera de argônio.

2.2.2 ANÁLISES

Espectroscopia de Energia Dispersiva

O espectrômetro de energia dispersiva, possibilitou a determinação da composição química elementar, qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Espectrômetro de energia dispersiva (EDS) de SDD (Silicon Drift Detectors), marca Ametek, modelo HX-1001 e detector Apollo X-SDD. As análises com EDS foram realizadas utilizando uma fita condutora adesiva dupla face de carbono.

Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X Portátil

A análise da composição química elementar dos pigmentos foi obtida utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X portátil da marca Thermo Fisher Scientific, modelo Niton XL3t Ultra portátil, equipado com Tubo

de raios-X com um ânodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD). O equipamento funciona com uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μA e 2,0 W de potência. Possui uma câmera CCD acoplada, que permite focar o ponto que o feixe vai incidir e registrá-lo junto ao resultado analítico da medida. Utiliza quatro filtros distintos para maior resolução de vários elementos químicos. As medidas foram realizadas sem previa preparação, utilizando um ponto focal de 3,0 mm de diâmetro sobre a amostra por um tempo total de 120 segundos, sendo 30 segundos para cada filtro.

Espectroscopia Raman

A análise da composição químico-mineralógica dos pigmentos foram obtidas por um espectrômetro Raman da marca Bruker, modelo Senterra com dispositivo de carga acoplado (CCD – Charge-Coupled-Device), equipado com um microscópio Olympus BX50. A coleta de dados foi realizada com uma resolução de 3,0 cm^{-1} , 10 mW de potência, linha de laser em 785 nm, por um tempo de integração de 10 segundos. As amostras foram analisadas sem previa preparação.

RESULTADOS E

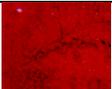
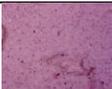
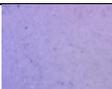
DISCUSSÕES

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Código Munsell

Os pigmentos passaram por uma primeira etapa de exame visual, para classificação de suas cores e tonalidades em comparação com um padrão internacional de cores da escala Munsell como apresentados na Tabela 2. As amostras apresentam visualmente as cores: amarelo escuro, amarelo claro, vermelho, róseo e branco.

Tabela 2. Código Munsell das amostras de pigmentos.

CÓDIGO DA AMOSTRA	COR VISÍVEL		CÓDIGO MUNSELL
S.C.89.01	AMARELO ESCURO		10YR 7/8
BPF87.TRINCHEIRA LESTE	AMARELO CLARO		10YR 8/4
BPF87.14022	VERMELHO		2,5YR 3/6
GRIS ZABELE	RÓSEO		5YR 8/3
TOCA DO INFERNO	BRANCO		5Y 8/1

Os pigmentos S.C.89.01 e BPF87.TRINCHEIRA LESTE apresentaram a mesma matiz 10YR, valor 7 e 8, croma 8 e 4, respectivamente. Os pigmentos BPF87.14022 e GRIS ZABELE apresentaram a mesma matiz YR, com uma variação de 2,5 para 5, valor 3 e 8, croma 6 e 3, respectivamente. O pigmento TOCA DO INFERNO apresentou matiz 5Y, valor 8 e croma 1.

Microscopia Óptica (MO)

Com o exame sobre o microscópio óptico USB portátil, utilizando uma lente óptica, com ampliação de 200 vezes, observou-se a distribuição superficial dos componentes pigmentantes e a morfologia macroscópica dos cristais, que revelou nitidamente a heterogeneidade das amostras, distribuição e conformação dos cristais e diferenças de tonalidade, como pode ser visualizado na Figura 10.

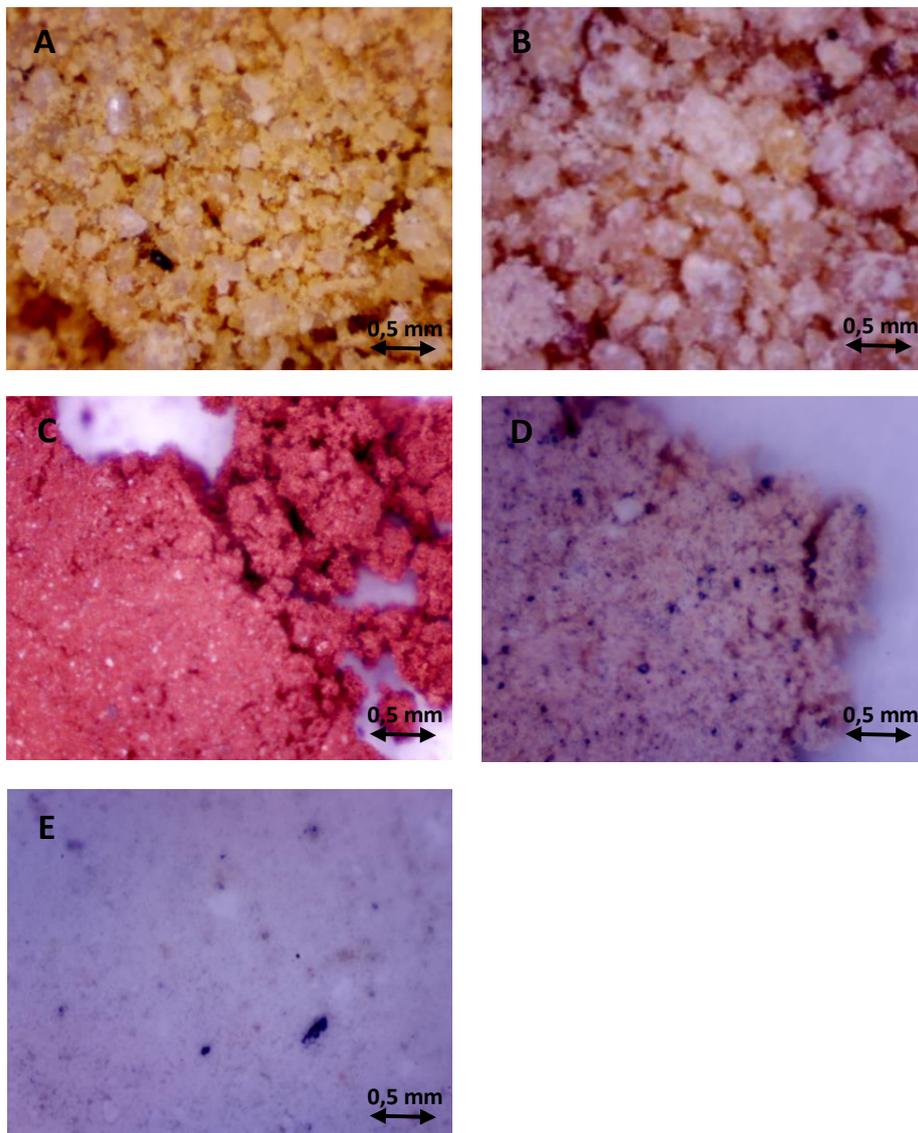


Figura 10. Imagem dos pigmentos com ampliação de 200X e escala de 0,5 mm. (A) amarelo escuro, (B) amarelo claro, (C) vermelho, (D) róseo, (E) branco.

Nas imagens 10A e 10B, pode-se observar fragmentos com morfologias aciculares e arredondadas, cristais com tamanhos de partículas que variam de 0,1 a 0,4 mm, cristais claros e brilhantes de quartzo e partículas dos compostos pigmentantes. Nas imagens 10C, 10D e 10E, foi possível observar a constituição heterogênea dos pigmentos, que não é possível de ser observado sem o recurso de ampliação, cristais com tamanho de partícula inferiores a 0,1 mm e a presença de cristais claro e brilhantes de quartzo.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas com ampliações que variaram de 2.500 a 120.000 vezes, com escala que variaram de 1 a 20 μm , que revelaram nitidamente a morfologia microscópica dos cristais.

As micrografias do pigmento amarelo escuro são vistas na Figura 11, imagens A, B e C. Na imagem 11A, com escala 4 μm e ampliação de 30.000 x, apresenta fragmentos com morfologia laminar em conformação hexagonal plana, organizadas paralelamente umas às outras, com aproximadamente 10 μm de comprimento. Na imagem 11B, com escala de 3 μm e ampliação de 60.000 x, apresenta fragmentos com morfologia laminar, paralelamente organizadas com tamanho de partícula que variam de 3 a 7 μm de diâmetro. Na imagem 11C, com escala de 5 μm e ampliação de 15.000 x, apresenta partículas com morfologia laminar desordenados e aciculares com tamanho de partícula variando de 4 a 10 μm de diâmetro.



Figura 11. Micrografias da amostra de pigmento amarelo escuro (A, B e C).

As micrografias do pigmento amarelo claro, apresentadas na Figura 12, imagens D, E e F. Na imagem 12D, com escala de 30 μm e ampliação de 4.000 x, temos um cristal euédrico (bem formado), com morfologia prismática e tamanho de partícula em torno de 50 μm . A imagem 12E, com escala de 10 μm e ampliação de 8.000 x, mostra um fragmento que apresenta aspecto morfológico globular, com dimensões que variam de 15 a 40 μm de diâmetro, que é formado por um grande número fragmentos menores de morfologia anédrica e arredondadas, que possuem em torno de 5 μm de diâmetro. Na

imagem 12F, com escala de 10 μm e ampliação de 10.000 x, o fragmento apresenta morfologia anédrica possuindo fragmentos anedricos agregados, com tamanho de partícula em torno de 30 μm de diâmetro.

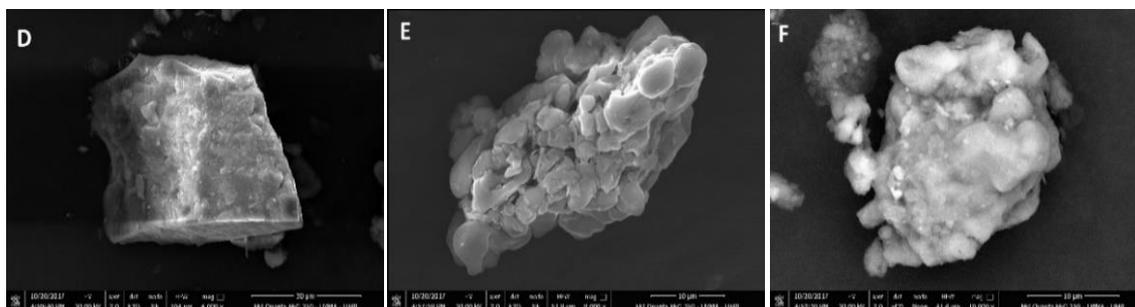


Figura 12. Micrografias da amostra de pigmento amarelo claro (D, E e F).

As micrografias do pigmento vermelho, apresentadas na Figura 13, imagens G, H e I. A imagem 13G, com escala de 5 μm e ampliação de 20.000 x, mostra fragmento compacto de morfologia anédrica que possui em torno de 20 μm de diâmetro, apresentando aglomerados de micropartículas umas aglutinadas e outras isoladas. A imagem 13H, com escala de 2 μm e ampliação de 60.000 x, mostra partículas com morfologia tabular, em formato de pequenos bastões aglomerados, possuindo tamanho de partícula em torno de 1 μm . A imagem 13I, com escala de 4 μm e ampliação de 30.000 x, apresenta fragmento com morfologia anédrica, que possui tamanho de partícula em torno de 8 μm de diâmetro.

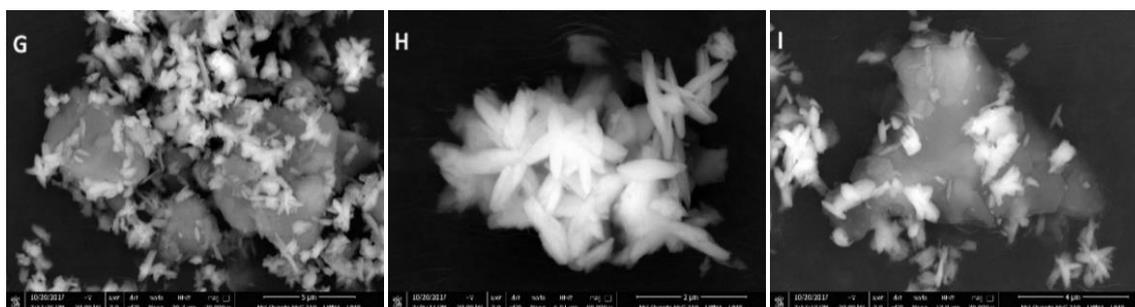


Figura 13. Micrografias da amostra de pigmento vermelho (G, H e I).

As micrografias do pigmento róseo são apresentadas na Figura 14, imagens J, L e M. A imagem 14J, com escala de 5 μm e ampliação de 20.000 x,

apresenta um fragmento com morfologia plumosa ou escamosa, que possui tamanho de partícula em torno de 10 μm . A imagem 14L, com escala de 1 μm e ampliação de 120.000 x, apresenta cristais com morfologia laminar dispostas paralelamente, com tamanho de partícula que variam de 1 a 4 μm . A imagem 14M, com escala de 1 μm e ampliação de 120.000 x, apresenta partículas com morfologia laminar, dispostas paralelamente umas às outras, com tamanho de partícula em torno de 1 a 2 μm de diâmetro.

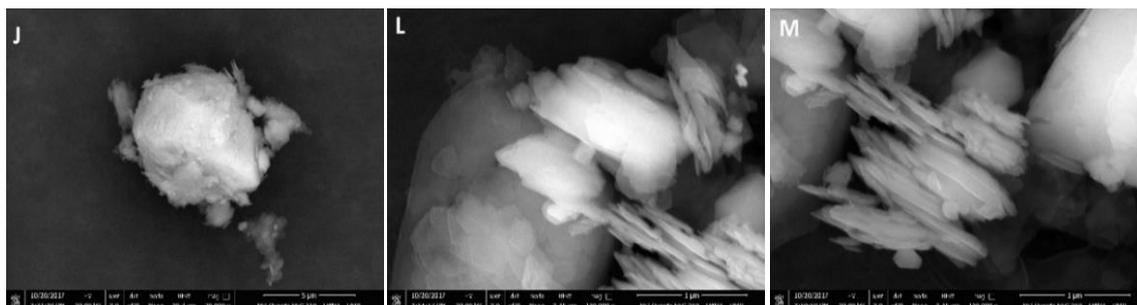


Figura 14. Micrografias da amostra de pigmento róseo (J, L e M).

As micrografias do pigmento branco, apresentadas na Figura 15, imagens N, O e P. A imagem 15N, com escala de 5 μm e ampliação de 15.000 x, apresenta fragmentos com morfologia globular, com tamanho de partícula em torno de 20 μm de diâmetro. A imagem 15O, com escala de 5 μm e ampliação de 20.000 x, mostra um fragmento com morfologia anédrica, formada por aglomerados de fragmentos menores que apresentam tamanho de partícula em torno de 1 a 2 μm de diâmetro. A imagem 15P, com escala de 3 μm e ampliação de 40.000 x, mostra um fragmento com morfologia globular, formado por várias partículas aglutinadas, que possui tamanho de partícula em torno de 8 μm de diâmetro.

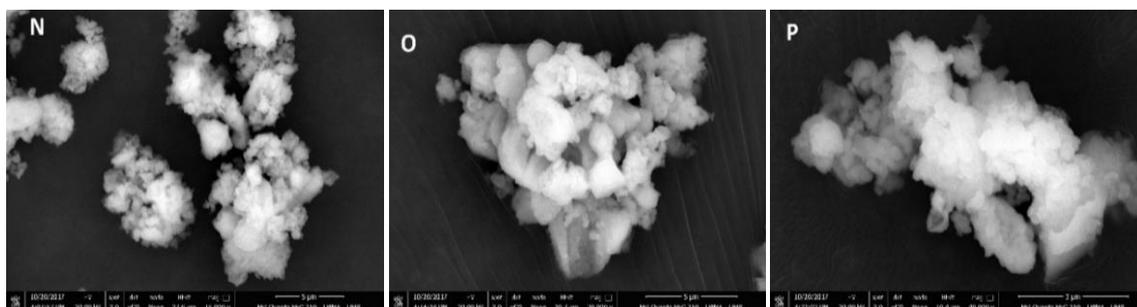


Figura 15. Micrografias da amostra de pigmento branco (N, O e P).

Como pôde ser comprovado no exame com MEV, apesar dos pigmentos terem sido coletados em jazidas próximas umas das outras, microscopicamente eles apresentam cristais com morfologias e tamanhos de partículas distintas.

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Simultaneamente ao exame MEV, foram realizadas as análises pontuais com EDS. A composição química elementar das partículas ou microestruturas foram obtidas por espectroscopia de energia dispersiva a partir de 10 pontos distintos de cada pigmento. Os elementos que fazem parte da composição majoritária, foram detectados na maioria dos pontos analisados e em concentrações significativas. Os resultados de EDS são apresentados na Tabela 3, cujo a concentração de cada elemento é dada em porcentagem de massa (m/m %).

Tabela 3: Resultado de EDS dos pigmentos (m/m %). Valores em (x) indicam desvio padrão.

	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Ca
AMARELO	51,1	0,2	11,2	10,4	0,2	0,1	10,6	
ESCURO	(5)	(0,1)	(2,2)	(1,7)	(0,05)	(0,02)	(1,2)	
AMARELO	48,3		14,1	15,5	0,4		1,3	
CLARO	(3,5)		(2,1)	(2,2)	(0,1)		(0,5)	
	42,0	0,2	5,4	7,3	0,9	0,2	29,3	
VERMELHO	(2,5)	(0,1)	(1,8)	(0,2)	(0,1)	(0,05)	(3)	
	37,7	0,1	6,0	8,0	0,4	1,6	14,8	
RÓSEO	(3)	(0,01)	(1,2)	(1)	(0,1)	(0,1)	(2)	
	46,2	0,2	0,1	2,0				42,1
BRANCO	(3)	(0,02)	(0,01)	(0,2)				(5,5)

Os pigmentos apresentaram como composição química majoritária os elementos: amarelo escuro: Al (11,2%), Si (10,4%) e Fe (10,6%); Amarelo claro Al (14,1%), Si (15,5%) e Fe (1,3%); Vermelho Al (5,4%), Si (7,3%) e Fe (29,3%); Róseo Al (6,0%), Si (8,0%), Ti (1,6%) e Fe (14,8%); Branco Si (2,0%), e Ca (42,1%). Os elementos Al, Si e Fe fazem parte da composição química elementar de praticamente todos os pigmentos analisados. O Fe foi detectado em concentrações elevadas nos pigmentos amarelo escuro, vermelho e róseo o que indica que o elemento é responsável pela coloração dos pigmentos.

Fluorescência de Raios-X portátil (FRXp)

A composição química elementar dos pigmentos foram obtidas por Fluorescência de Raios-X com um equipamento portátil. Os pigmentos foram analisados sem previa preparação e submetidos a análises em triplicatas para melhorar a resolução de todos elementos, visto que os pigmentos se apresentam microscopicamente heterogêneos. Os resultados de FRX são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das análises de fluorescência de raios-X portátil (FRXp). Concentração dos elementos expressas porcentagem em massa (m/m %). Alguns elementos apresentaram concentração abaixo do limite de detecção do aparelho (LOD).

	AMARELO ESCURO	AMARELO CLARO	VERMELHO	RÓSEO	BRANCO
Nb	0,001	0,0009	0,001	0,002	0,001
Zr	0,03	0,02	0,009	0,02	LOD
Sr	0,01	0,02	0,007	0,03	0,07
Pb	0,001	LOD	0,009	0,04	LOD
Fe	3,4	0,9	37,7	5,6	0,2
Cr	0,02	0,008	0,05	0,03	LOD
V	0,02	LOD	0,04	0,02	LOD
Ti	0,6	0,4	0,4	0,7	0,05
Ca	0,04	0,03	LOD	0,06	60,0
K	0,02	0,2	0,6	1,7	0,12
Al	3,2	6,2	5,0	11,0	0,3
P	0,13	0,2	0,4	0,14	LOD
Si	28,7	22,7	11,0	32,9	3,0
S	0,09	0,5	0,02	0,08	0,4

Os elementos Si, Fe, Ti e Al se apresentaram como elementos majoritários nos pigmentos amarelo escuro, amarelo claro, vermelho e róseo. Estes elementos fazem parte da constituição arenítica do solo, na forma de aluminossilicatos e anatase, de onde foram obtidas as matérias primas para a confecção de todos os pigmentos arqueológicos minerais.

O ferro, presente nos pigmentos amarelo escuro, amarelo claro, vermelho e róseo é o elemento químico responsável pela coloração dos pigmentos. O tom mais escuro está associado a maior concentração deste elemento o que pode ser observado no pigmento vermelho e amarelo escuro, o que está possivelmente associado à maior concentração dos minerais hematita e goethita, respectivamente. A concentração de ferro no pigmento vermelho é maior que a soma da concentração de ferro existente nos outros pigmentos juntos.

O pigmento branco apresentou o Ca como elemento químico majoritário, com uma massa de Ca correspondendo a 60,0 % da massa total do pigmento. Cálcio é comum em pigmentos arqueológicos de coloração branca e está principalmente associado ao composto mineral carbonato de cálcio (CaCO_3), que é o principal mineral encontrado em rochas calcárias. Provavelmente, este composto foi utilizado na paleta de cores do homem pré-histórico como pigmento, material para atenuar a cor de outros pigmentos ou como suporte ou camada preparatória em painéis pictóricos (GOMES, 2015).

Espectroscopia Raman (ER)

As análises de Raman foram realizadas objetivando-se determinar a composição químico-mineralógica dos pigmentos. Foram realizadas análises sem previa preparação das amostra e em triplicata, buscando-se três pontos distintos dos pigmentos. Os resultados dos espectros obtidos, foram comparados com informações da literatura.

O espectro Raman para o pigmento amarelo escuro revelou as bandas características dos compostos goethita, anatase e quartzo, como são apresentados na Figura 16 e Tabela 5.

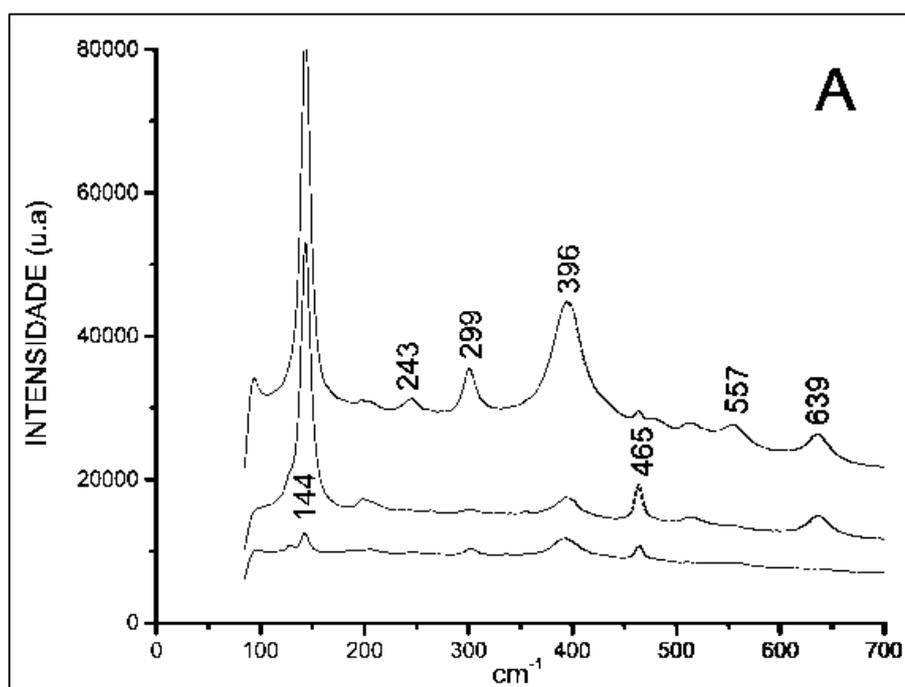


Figura 16: Espectros Raman da amostra de pigmento amarelo escuro.

As bandas em 243 cm^{-1} , 299 cm^{-1} e 557 cm^{-1} , são relativas às bandas de baixa frequência relacionadas às vibrações do octaedro Fe-O da goethita (FeOOH). As bandas fortes em 144 cm^{-1} , 396 cm^{-1} e 639 cm^{-1} , são característica das vibrações de estiramento simétrico das ligações de TiO_2 do mineral anatase e a banda em 465 cm^{-1} é relativa à frequência vibracional de estiramento simétrico das ligações de SiO_2 do mineral quartzo (FARIA, 2011; LOPES, 2005).

O espectro Raman para o pigmento amarelo claro, revelou as bandas características dos compostos hematita, anatase e quartzo, como são apresentados na Figura 17 e Tabela 5.

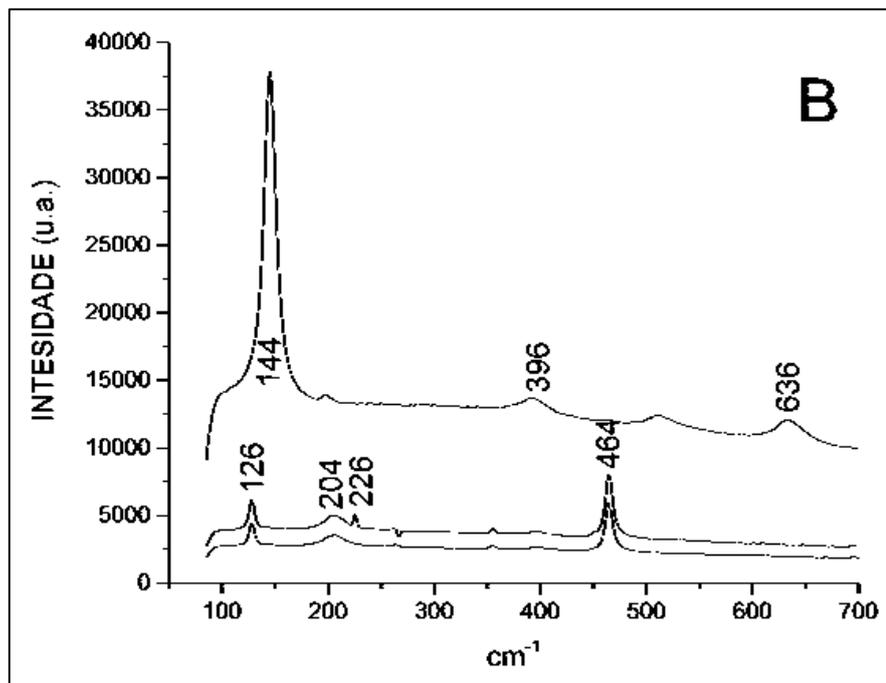


Figura 17: Espectro Raman da amostra de pigmento amarelo claro.

A banda de deslocamento Raman em 226 cm⁻¹, corresponde a uma das frequências vibracionais características do mineral hematita. A forte banda em 144 cm⁻¹ e as bandas fracas em 396 cm⁻¹ e 636 cm⁻¹, correspondem às frequências vibracionais características do mineral anatase (TiO₂) e as bandas em 126 cm⁻¹, 204 cm⁻¹ e 464 cm⁻¹, correspondem às frequências vibracionais características do mineral quartzo (SiO₂) (FARIA, 2011; LOPES, 2005).

As análises do pigmento vermelho, foram realizadas em três pontos distintos que geraram espectros coincidentes. O espectro Raman para o pigmento vermelho, revelou as bandas características dos compostos hematita, anatase e quartzo, como são apresentados na Figura 18 e Tabela 5.

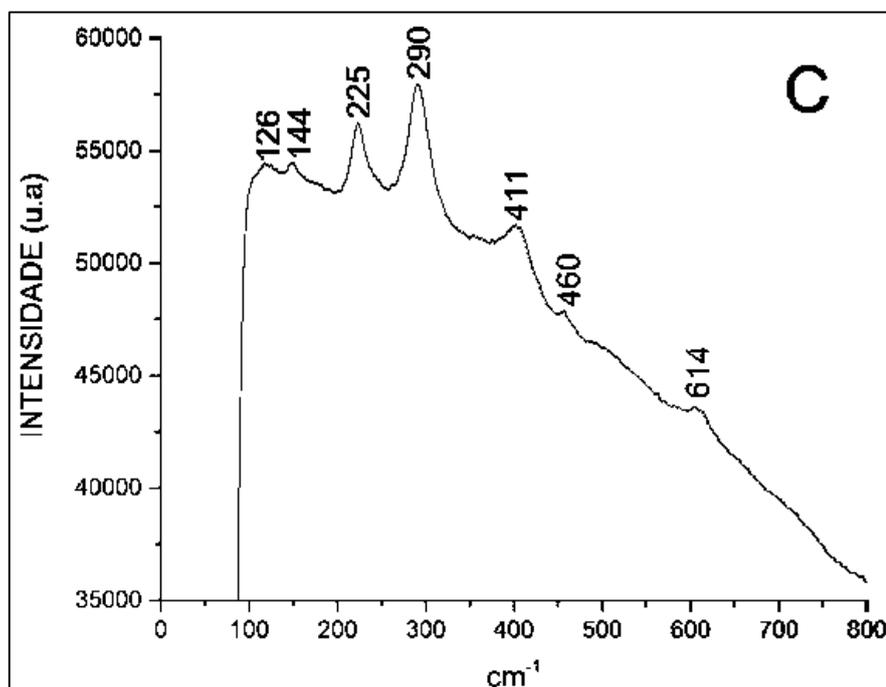


Figura 18: Espectros Raman das amostras de pigmento vermelho.

As bandas de deslocamento Raman em 225 cm⁻¹, 290 cm⁻¹, 411 cm⁻¹ e 614 cm⁻¹ correspondem às frequências vibracionais características do mineral hematita. A banda em 144 cm⁻¹, é característica do mineral anatase (TiO₂) e as bandas em 126 cm⁻¹ e 460 cm⁻¹ são características do mineral quartzo (SiO₂) (FARIA, 2011; LOPES, 2005).

O espectro Raman para o pigmento róseo revelou as bandas características dos minerais hematita, anatase e quartzo como são apresentados na Figura 19 e Tabela 5.

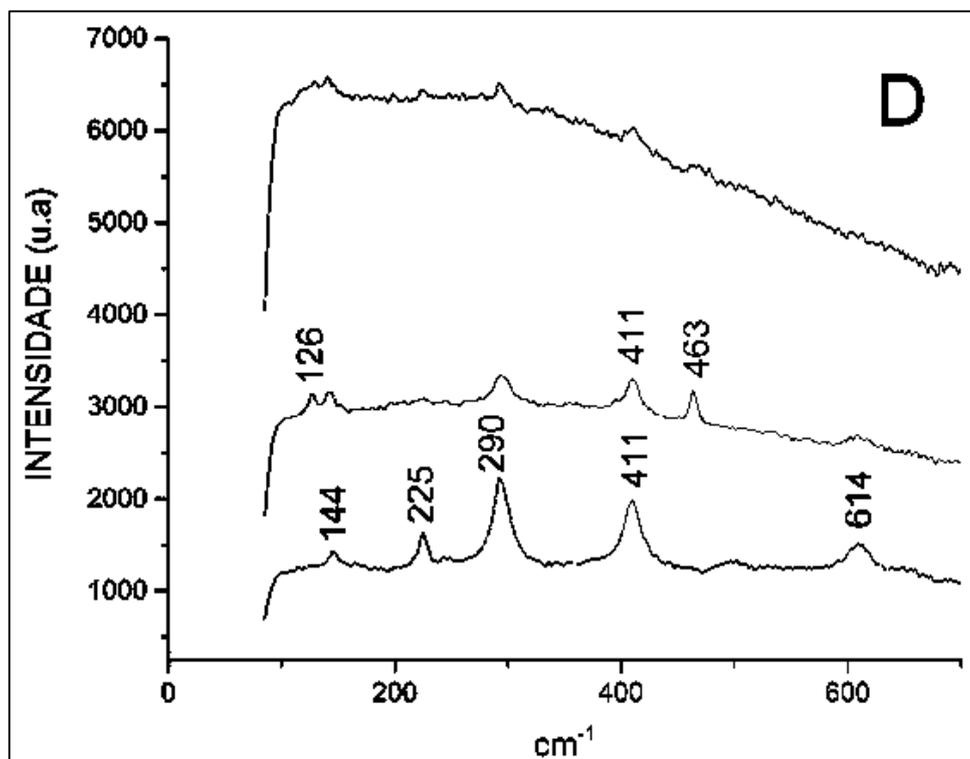


Figura 19: Espectro Raman da amostra de pigmento róseo.

As bandas em 225 cm^{-1} , 293 cm^{-1} , 411 cm^{-1} e 614 cm^{-1} correspondem às frequências vibracionais características do mineral hematita. A banda em 144 cm^{-1} corresponde à frequência vibracional de estiramento simétrico do mineral anatase (TiO_2). As bandas em 126 cm^{-1} e 463 cm^{-1} correspondem às frequências vibracionais de estiramento simétrico do mineral quartzo (SiO_2) (FARIA, 2011; LOPES, 2005).

O espectro Raman para o pigmento branco revelou as bandas características do mineral calcita, como são apresentados na Figura 20 e Tabela 5.

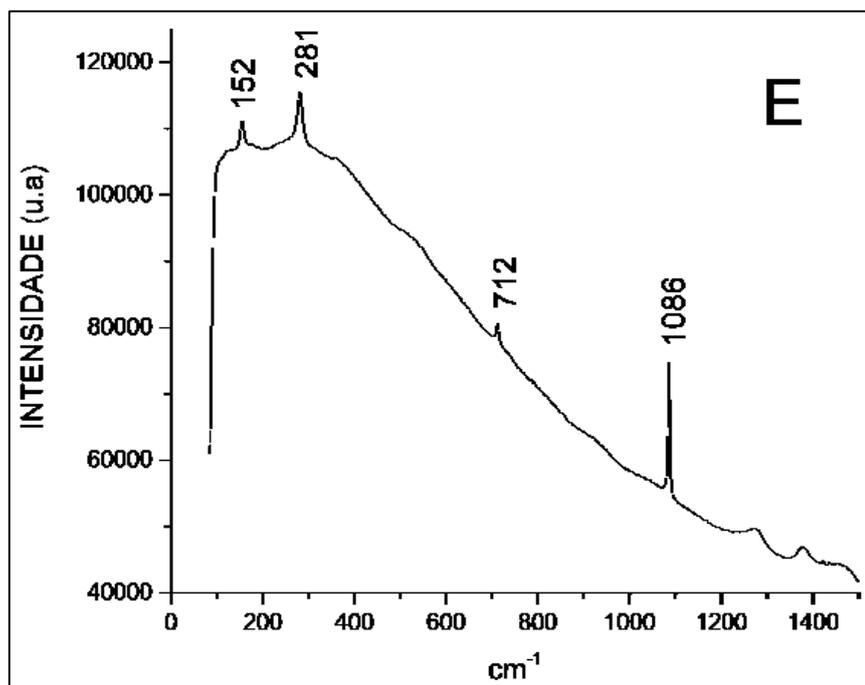


Figura 20: Espectros Raman das amostras de pigmento branco.

Estas bandas correspondem às vibrações características do mineral calcita (CaCO_3). A banda em 281 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular fora do plano das ligações C-O. A banda em 712 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular no plano do íon CO_3^{2-} . A banda em 1086 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento simétrico de C-O do grupo CO_3^{2-} (FARIA, 2011; LOPES, 2005).

A Tabela 5, apresenta um resumo dos resultados obtidos nas análises realizadas com a técnica de espectroscopia Raman.

Tabela 5. Resultados obtidos por espectroscopia Raman.

PIGMENTOS	COMPOSTOS IDENTIFICADOS
AMARELO	GOETHITA (243f, 299m, 557f)
ESCURO	ANATASE (144F, 396f, 639f), QUARTZO (465f)
AMARELO	HEMATITA (226f), ANATASE (144F, 396f, 636m)
CLARO	QUARTZO (126m, 204f, 464m)
	HEMATITA (225F, 290F, 411F, 614m)
VERMELHO	ANATASE (144m), QUARTZO (126f, 460m)
	HEMATITA (225F, 290F, 411F, 614m)
RÓSEO	ANATASE (144m), QUARTZO (126m, 463f)
BRANCO	CALCITA (152F, 281m, 712f, 1086F)

CONSIDERAÇÕES

FINAIS

4.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os exames realizados com o Microscópio Óptico mostraram que os pigmentos possuem cristais morfológicamente semelhantes, quando comparamos os pigmentos (amarelo escuro e claro) e (vermelho, róseo e branco), mas pelo exame com microscopia eletrônica de varredura foi observado que os cristais apresentam morfologia significativamente divergentes entre si.

O pigmento amarelo escuro é formado majoritariamente por partículas laminares, amarelo claro por partículas globulares anédricas, vermelho por partículas bastonetes, róseo por partículas laminares e branco por partículas globulares.

Os pigmentos apresentaram em suas composições químicas majoritárias os elementos: Si, Ti, Al e Fe, para os pigmentos amarelo escuro e claro, vermelho e róseo e os elementos Si e Ca para o pigmento branco. A variação na concentração destes elementos influencia significativamente nas tonalidades dos pigmentos. A cor torna-se mais escura, quando a concentração do Fe, principal agente pigmentante, se torna mais elevada.

As análises por Espectrometria Raman, permitiram a confirmar a composição química-mineralógica. Foram identificados os minerais goethita, hematita, calcita, anatase e quartzo. O anatase identificado em quase todos os pigmentos, é um mineral polimorfo do dióxido de titânio, um forte espalhador Raman e essa característica pode ter prejudicado a identificação de bandas menos intensas.

Os resultados obtidos com esse trabalho servirão de base para a execução de posteriores trabalhos, de pesquisa, intervenções e conservação de painéis pictóricos no Parque Nacional da Serra da Capivara bem como em outros parques do estado do Piauí ou de outros estados.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRAFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, T. L.; BRITO, M. A. M. L.; LAGE, M. C. S. M.; Pigmentos de pinturas pré- rupestre pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. ***Química Nova***, 2011, 34, 181-185.
2. CAVALCANTE, L. C. D.; Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil, ***Cadernos do Ceom***, 2015, 28, 43.
3. CAVALCANTE, L. C. D.; Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítio arqueológicos. ***Tese de Doutorado***, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2012.
4. <http://portal.iphan.gov.br/>, acessada em julho de 2018.
5. GOMES, H; ROSINA, P; MARTINS, A; OOSTERBEEK, L; Pinturas rupestres: matérias-primas, técnicas e gestão do território, ***Estudos do Quaternário***, 2013, 45-55.
6. CAVALCANTE, L. C. D.; MAGALHÃES, S. M. C.; SILVA, E. L. S.; SILVA, H. K. S. B.; Análise arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Tamboril, Barras, Piauí, Brasil. ***Arqueologia Iberoamericana***, 2016, 2999, 44-49.
7. GOMES, H. F. T.; Arqueometria de Pigmentos da Arte Rupestre: Caracterização mineralógica e técnicas de produção na arte esquemática da Península Ibérica ocidental, ***Tese de Doutorado***, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2015.

8. LOPES, F. N.; Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos e bens culturais: I – pinturas rupestres, **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Brasil, **2005**.

9. CAVALHERI, A. S.; Identificação de pigmentos em artefatos arqueológicos via espectroscopia micro-Raman, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Brasil, **2010**.

10. FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N.; Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman, **Química Nova**, 2011, 34, 8.

11. FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M.; Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais, **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, 2002, 12, 249-267.

12. LAGE, M. C. S. M.; Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. **Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia**, 1997, 2, 89-101.

13. FILHO, B. B. F.; LAGE, M. C. S. M.; LIMA, R. A. M.; Estudo químico de eflorescências salinas do sítio arqueológico Toca Exú do Jurubeba do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. **Química Nova**, 2017, 40, 9, 983-988.

14. MENEZES, J. A.; SOUZA, W. B.; SANTANA, G. P.; Caracterização de óxidos de ferro presentes em fragmentos cerâmicos de Terra Preta de Índio, **Scientia Amazonia**, 2013, 2.

15. CALZA, C; ANJOS, M. J.; BRANCAGLION JR., A.; SOUZA, S. M.; LIMA, A. L.; LOPES, R. T.; Fluorescência de raios-X aplicada à arqueometria. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, 2007, 1, 338-342.

16. CAVALCANTE, L. C. D.; Conservação de arte rupestre no nordeste do Brasil, **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, 2010, 3.
17. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; Análise química de pigmento vermelho em osso humano, **Química Nova**, 2008, 31, 1117-1120.
18. APPOLONI, C. R.; PARRERIA, P. S.; RIZZO, M.; Aplicação de um equipamento portátil de EDXRF no acompanhamento dos trabalhos de restauro de pinturas murais na igreja da paróquia Imaculada Conceição (São Paulo, SP), **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, 2007, 1, 161-164.
19. PEREIRA, A. R. P.; SILVA, M. J. S. F.; OLIVEIRA, J. A. S.; Análise química de pigmentos minerais de Itabirito (MG), **Cerâmica 53**, 2007, 35-41.
20. LUZ, C. F. M.; Sítios arqueológicos de registros rupestres: gestão compartilhada e as ações de preservação do IPHAN no Parque Nacional Serra da Capivara e entorno – Piauí, Brasil. **Dissertação de mestrado**, Rio de Janeiro, 2012.
21. HUNT, A.; THOMAS, P.; JAMES, D.; DAVID, B.; GENESTE, J. M.; DELANNOY, J. J.; STUART, B.; The characterisation of pigments used in X-ray rock art at Dalakngalarr 1, central-western Arnhem Land. **Microchemical Journal**, 2016.
22. TASCÓN, M.; MASTRANGELO, N.; GHECO, L.; GASTALDI, M.; QUESADA, M.; MARTE, F.; Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers on prehispanic rock art at the Oyola's caves, Argentina, using a stratigraphic approach. **Microchemical Journal**, 2016.

23. IRIARTE, M.; HERNANZ, A.; VALLEJO, J. M. G.; BURUAGA, A. S.; MARTIN, S.; Micro-Raman spectroscopy of rock paintings from the Galb Budarga and Tuama Budarga rock shelters, Western Sahara. ***Microchemical Journal***, 2018.
24. GAY, M.; MULLER, K.; PLASSARD, F.; CLEYET-MERLE, J. J.; ARIAS.; Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge. ***Journal of Archaeological Science: Reports***, 2016.
25. IRIARTE, M.; HERNANZ, A.; VALLEJO, J. M. G.; GONZALEZ, J. A.; BEHRMANN, R. B.; μ -Raman spectroscopy of prehistoric paintings from the El Reno cave (Valdesotos, Guadalajara, Spain). ***Journal of Archaeological Science: Reports***, 2017.
26. DA SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; Características químico-mineralógicas de fontes de pigmentos minerais em depósitos naturais do entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, em Piripiri, Piauí, Brasil. ***Arqueología Iberoamericana***, 2017.