

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANÁLISE QUÍMICA DE PIGMENTOS RUPESTRES DO SÍTIO PONTA DA SERRA
NEGRA - PARQUE NACIONAL DE SETE CIDADES, PIAUÍ**

BRUNA DE SOUZA LOPES

TERESINA – PI

2018

BRUNA DE SOUZA LOPES

**ANÁLISE QUÍMICA DE PIGMENTOS RUPESTRES DO SÍTIO PONTA DA SERRA
NEGRA - PARQUE NACIONAL DE SETE CIDADES, PIAUÍ**

**Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química, do Centro
de Ciências da Natureza da
Universidade Federal do Piauí,
como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Química.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Conceição Soares Meneses Lage

Coorientador: Prof. Dr. Benedito Batista Farias Filho

Teresina – PI

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

L864 Lopes, Bruna de Souza.

Análise química de pigmentos rupestres do sítio Ponta da Serra Negra – Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí / Bruna Souza Lopes. – Teresina, 2018.
48f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria da Conceição Soares Meneses Lage.

Co-orientador: Prof. Dr. Benedito Batista Farias Filho.

1. Química Analítica. 2. Pigmentos Rupestres. 3. Espectroscopia Raman. 4. Sítio Ponta da Serra Negra – Piauí. I. Título

CDD 543.085 8

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha luz.

Aos meus pais, Maria Marta de Souza Lopes e Antônio Ferreira Lopes Neto, pelo amor, o cuidado e por sempre acreditarem em mim e me apoiarem. Por serem responsáveis por todos os sonhos que realizei e os que hei de realizar.

A tia Diva e família, pelo carinho, conselhos, acolhimento e o apoio aqui em Teresina desde a época do vestibular.

A Camila Barbosa pela amizade em todo o tempo.

A Claudio Enrique pelo amor e companheirismo, por sonhar e realizar coisas incríveis comigo, e por ser extremamente importante na minha vida.

Ao amigo Nielson Furtado pela amizade, força e o incentivo durante os estudos para seleção do mestrado.

Ao amigo Jadiel Alves, pela amizade, orientação e os conselhos durante toda a vida acadêmica.

A professora Conceição Lage, pela orientação, pela paciência e o amor que tem por nós alunos, exemplo que levo para minha vida profissional.

Ao professor Benedito B. Farias Filho, pela amizade, paciência e por sempre ser prestativo em ajudar nos trabalhos do mestrado.

Ao professor Eroni Paz dos Santos pela ajuda na análise dos espectros Raman.

Ao amigo Xavier Nobre pela amizade e ajuda na obtenção dos espectros Raman.

Aos amigos Mikael Kelvin, Maelson Sousa e Mateus Soares pela amizade e convivência durante o mestrado.

Ao amigo César Toshio pela amizade e a convivência desde a época do estágio na Ambev, por ter recuperado o arquivo da dissertação quando estava tudo perdido.

Às professoras Alana Kellen e Graziela Ciaramella Moita por todo aprendizado que me proporcionaram.

A UFPI, ao CNPQ e à CAPES, pela oportunidade e fomento à pesquisa.

RESUMO

ANALISE QUIMICA DE PIGMENTOS RUPESTRES DO SÍTIO PONTA DA SERRA NEGRA - PARQUE NACIONAL DE SETE CIDADES, PIAUÍ. O sítio arqueológico Ponta da Serra Negra é um importante patrimônio cultural de arte rupestre localizado no Parque Nacional de Sete Cidades (PiauÍ - Brasil). O presente trabalho objetiva a análise química de pinturas rupestres do sítio, por meio de técnicas analíticas como a Fluorescência de Raios-X portátil (pFRX) e a espectroscopia Raman. Os resultados revelam que as principais substâncias responsáveis pela cor nos pigmentos foram: hematita (vermelho em diferentes tonalidades), goetita (amarelo) e carbono amorfo (preto). A Fluorescência de Raios-X portátil em conjunto com a espectroscopia Raman revelaram-se importantes ferramentas analíticas não-destrutivas no estudo de pinturas rupestres.

Palavras-chave: pigmentos rupestres; Fluorescência de Raios-X portátil; espectroscopia Raman

ABSTRACT

CHEMICAL ANALYSIS OF ROCK PIGMENTS FROM SITE PONTA DA SERRA NEGRA IN THE SETE CIDADES NATIONAL PARK, PIAUÍ. The archaeological site Ponta da Serra Negra is an important cultural heritage of rock art located in the Sete Cidades National Park (PiauÍ - Brazil). The present work aims at the chemical analysis of rock paintings by means of analytical techniques such as portable X-Ray Fluorescence (pXRF) and Raman spectroscopy. The results revealed that the main substances responsible for color in the pigments were: hematite (red in different shades), goethite (yellow) and amorphous carbon (black). Portable X-Ray Fluorescence in combination with Raman spectroscopy revealed to be important non-destructive analytical tools in the study of rock paintings.

Keywords: rock paintings; Portable X-Ray Fluorescence; Raman spectroscopy, archaeometry.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Filtros utilizados no Modo Mineração, tempo de leitura e elementos analisados por pXRF	16
Tabela 2 - Descrição das amostras de acordo com o Código Munsell e a cor observada.....	18
Tabela 3 - Resultados da análise por fluorescência de raios-X portátil (pXRF)..	20
Tabela 4 - Substâncias identificadas por espectroscopia Raman no Sítio Ponta da Serra Negra.....	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do efeito fotoelétrico (SHIMAMOTO, 2013)	6
Figura 2 - Representação do processo de relaxação do átomo e emissão de raios-X (SHIMAMOTO, 2013).....	6
Figura 3 - (a) Linha Stokes (Rayleigh) (b) Espalhamento Rayleigh e (c) Linhas anti-Stokes) em função das energias incidente e dispersa (RODRIGES, 2013).....	8
Figura 4 - Pinturas rupestres encontradas no sítio Ponta da Serra Negra	11
Figura 5 - Localização geográfica do sítio Ponta da Serra Negra	12
Figura 6 - Imagem dos pigmentos das amostras PSN1701(A), PSN1702(B), PSN1703(C), PSN1704(D), PSN1705(F) e Rocha respectivamente, obtida pelo microscópio óptico a um aumento de 50x	19
Figura 7 - Espectro Raman das amostras do sítio Ponta da Serra Negra (PSN)	25
Figura 8 - Painel pictórico com eflorescência salina, da qual foi obtida a amostra PSN1703	27
Figura 9 - Tratamento de imagens por DStretch do painel pictórico da amostra PSN1704.....	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Arqueometria aplicada ao estudo da arte rupestre	1
1.2	Pigmentos rupestres	2
1.3	Métodos não-destrutivos	3
1.3.1	Fluorescência de Raios-X.....	4
1.3.2	Espectroscopia Raman.....	7
1.4	O Sítio Ponta da Serra Negra (PSN) – Parque Nacional de Sete Cidades	9
2	MOTIVAÇÃO.....	13
3	OBJETIVOS	14
4	METODOLOGIA	15
4.1	Análises in situ	15
4.1.1	Código Munsell.....	15
4.1.2	Microscopia óptica USB.....	15
4.1.3	Tratamento de imagem por DStretch.....	15
4.1.4	Fluorescência de raios-X	15
4.2	Análises no laboratório.....	17
4.2.1	Coleta das amostras.....	17
4.2.2	Espectroscopia Raman.....	17
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1	Código Munsell	18
5.2	Microscopia óptica.....	18
5.3	Fluorescência de raios-X.....	19
5.4	Análises Raman	23
6	CONCLUSÕES	31
7	REFERÊNCIAS.....	32

1 INTRODUÇÃO

1.1 Arqueometria aplicada ao estudo da arte rupestre

A arte rupestre representa uma das mais belas e extraordinárias formas de expressão deixadas pelas populações humanas antigas. Esta era realizada tanto em paredes de abrigos rochosos quanto na decoração de cerâmicas, estando associada aos primórdios do surgimento das artes entre as sociedades. Desta forma, um maior conhecimento a respeito das técnicas e dos recursos empregados na elaboração das pinturas permite ampliar a compreensão de aspectos antropológicos e históricos dos povos que as criaram.

Neste sentido, a Arqueometria, ciência que utiliza o emprego e desenvolvimento de métodos físico-químicos no estudo de artefatos arqueológicos, permite revelar e identificar os materiais e tecnologias utilizados no passado para elaboração de pinturas rupestres, possibilitando assim um melhor entendimento da história, das características culturais e ainda ter parâmetros mais embasados para preservação e conservação deste patrimônio cultural (RIZZUTTO, 2015).

Para obtenção destas informações é necessário o uso de metodologias analíticas que respeitem a integridade do material, uma vez que em se tratando do patrimônio cultural, torna-se imprescindível evitar quaisquer danos ou alterações ao objeto que está sendo analisado (FARIA et al, 2011).

Os estudos realizados com pinturas rupestres têm como objetivo identificar a composição química do pigmento, bem como a composição mineralógica da rocha. Diante de tais dados é possível relacioná-los ao estágio de desenvolvimento tecnológico dos grupos culturais autores dos registros (FONTES, 2010).

O Estado do Piauí é rico em sítios e arte rupestre, onde diversos trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de caracterizar químico-mineralogicamente os pigmentos empregados nas pinturas aqui deixadas. Como exemplo, temos o trabalho de Maria Conceição Soares Meneses Lage que iniciou as pesquisas arqueométricas no estado analisando pigmentos de pinturas rupestres do Parque Nacional Serra da Capivara (LAGE,1990). Luís Carlos Duarte Cavalcante que

estudou pinturas rupestres e depósitos de alteração vários sítios do sudeste e centro-norte (CAVALCANTE, 2008). Souza (2002) investigou a composição das pinturas do Parque Nacional de Sete Cidades, Alves (2010) estudou dois sítios de arte rupestre de Pedro II, Rodrigues (2013) reanalisou amostras de pigmentos do Parque Nacional de Sete Cidades utilizando espectroscopia Raman, Alves (2014) caracterizou pigmentos de vários sítios encontrados em São Miguel do Tapuío.

As investigações arqueométricas sobre pinturas rupestres, pigmentos pré-históricos e depósitos de alteração contribuem para o levantamento de dados científicos sobre os sítios, preservação e valorização destes, tornando possível compreender um pouco do passado por meio destes vestígios, que são importantes testemunhos do desenvolvimento cultural da humanidade (CAVALCANTE, 2012).

1.2 Pigmentos rupestres

A pintura é uma atividade criativa, na qual são expressas ideias e visões humanas de forma bastante materialista através da cor (HRADIL et al, 2003). Esta é recorrentemente utilizada como forma de expressão por populações em todo o Mundo, e pode ser interpretada como uma percepção sensual ou um fenômeno físico (HRADIL et al, 2003; BARNETT; MILLER; PEARCE, 2003). Porém, indubitavelmente está relacionada às características químicas e estruturais do material da qual é feita.

Pigmentos são substâncias cuja finalidade é fornecer cor às tintas. No entanto, estes não devem ser confundidos com corantes. A diferença entre ambos reside em suas solubilidades. Pigmentos são sólidos insolúveis que promovem a cor através da simples dispersão num veículo, e corantes são compostos que permanecem dissolvidos no meio através de mecanismos de adsorção ou ligações iônicas e covalentes (GOMES; ROSINA; OOSTERBEEK, 2014; MELLO; SUAREZ, 2012).

De forma geral, podem ser classificados como, naturais, os quais são encontrados na natureza (ex: azul ultramarino, cinábrio, ocre, terras coloridas), ou sintéticos, obtidos pelo homem por meio de processos químicos (ex: azul da Prússia, azul egípcio). Também são classificados quanto a sua constituição química em

orgânicos e inorgânicos. De acordo com Bondioli (1998), os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os inorgânicos apresentam sobretudo uma excelente estabilidade química e térmica e, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente. No que diz respeito às tintas pré-históricas, pigmentos inorgânicos naturais são encontrados como os componentes responsáveis pela cor (GOMES; ROSINA; OOSTERBEEK, 2014; MELLO; SUAREZ, 2012).

Os pigmentos rupestres pré-históricos frequentemente utilizados pelo homem eram os “ocres”, termo oriundo do grego que significa “amarelo” (HRADIL et al, 2003; BARNETT; MILLER; PEARCE, 2003). Atualmente, ocres são conhecidos como substâncias compostas por óxidos ou hidróxidos de ferro cujas colorações variam do amarelo, vermelho, até o marrom. A espécie química responsável pela cor vermelha é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), para amarelo goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), sendo possível por meio da mistura ou aquecimento destas substâncias a obtenção de outras tonalidades (FARIA et al, 2011; DICKERSON; FORTNER, 2017).

Além destes, o uso de outros minerais é descrito na literatura como pigmentos rupestres, bem como o uso de materiais orgânicos como carvão vegetal ou ossos animais para obtenção da coloração preta (DICKERSON; FORTNER, 2017; LAGE, 1997). Alguns autores não descartam o uso de substâncias orgânicas como corantes ou aglutinantes na confecção das tintas pré-históricas, embora sua identificação se torne difícil em virtude de sua degradação ao longo tempo. Os pigmentos inorgânicos e naturais são mais frequentemente encontrados, em decorrência de sua alta estabilidade química e térmica, o que pode explicar a sua melhor conservação até os dias atuais em relação aos de origem orgânica (GOMES; ROSINA; OOSTERBEEK, 2014; MELLO; SUAREZ, 2012).

1.3 Métodos não-destrutivos

No estudo e caracterização de pigmentos rupestres diversos métodos físico-químicos de análise vêm sendo utilizados para sua compreensão. Investigações são

realizadas objetivando obter informações a respeito da natureza ou composição química dos materiais utilizados, proveniência, forma de confecção das tintas, estado de conservação e alterações ocorridas como resultado de exposição ao ambiente (FARIA et al, 2011).

As técnicas analíticas mais utilizadas em estudos sobre a arte rupestre têm sido aquelas que usam de métodos invasivos e destrutivos tais como Difração de Raios – X (DRX) ou Microscopia Eletrônica de Varredura combinando Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (MEV-EDRX) (RIZZUTO, 2015; SEPÚLVEDA et al, 2015). No entanto, o uso de técnicas não-destrutivas, como a Fluorescência de Raios-X (FRX) e a espectroscopia Raman são de grande importância na análise de bens culturais em virtude de seu inestimável valor histórico e cultural. Mas, sem dúvida, o passo decisivo e importante dentro da arqueometria foi o advento de instrumentos portáteis que permitem desenvolver métodos que dão respostas em tempo real e aumentam a capacidade para tomar decisões ainda no campo (MADARIAGA, 2015).

1.3.1 Fluorescência de Raios-X

A Fluorescência de Raios-X é uma técnica que vêm sendo bastante utilizada em diversas áreas de aplicação, como a ambiental, metalurgia, mineração, agroindustrial, alimentícia e cosméticos. Isto é devido aos vários benefícios proporcionados pela técnica como os de fornecer uma análise rápida, multielementar, quantitativa e qualitativa, que requer o mínimo de quantidade e preparo de amostra, ser de fácil manipulação e baixo custo efetivo (VELLIKY; YUNMKS, 2013).

Em arqueologia, a técnica tem sido amplamente popular nas pesquisas de arte rupestre, por não danificar as imagens e fornecer excelentes informações sobre a composição química dos pigmentos empregados nas pinturas. Além disto, o uso do equipamento portátil permite a realização de análises em campo, de forma rápida e não-destrutiva, o que justifica o seu uso em uma quantidade crescente de estudos.

Dentre os trabalhos desenvolvidos empregando o equipamento portátil podemos citar o de Beck et al. (2014), que analisou amostras de pigmentos rupestres de coloração preta da caverna de Rouffignac, França, obtendo como resultados dois tipos de óxidos de Mn: a pirolusita e a romanechita. Gay et al.(2016) caracterizou pigmentos policromáticos de três cavernas paleolíticas do sudeste da França e do Nordeste da Espanha. O preto é composto basicamente de uma mistura de três óxidos, de Mn, Fe e Ba; o vermelho e amarelo é devido principalmente aos óxidos de Fe. Sepúlveda (2015) estudou seis sítios de arte rupestre localizados no Deserto do Atacama, Norte do Chile. Os resultados indicaram o uso de óxidos de Fe como principal componente em todas as pinturas, sozinho ou combinado com silicatos de Al. Além disto a grande quantidade de As na água da região também identificada nas pinturas, indica o uso deste solvente como possível ligante.

A Fluorescência de Raios-X é um método de emissão atômica baseado no efeito fotoelétrico (SHIMAMOTO, 2013). A incidência de radiação eletromagnética de energia E , sobre os átomos de uma amostra, pode fazer com que os elétrons desta sejam ejetados, gerando uma vacância. Isto acontece se esta energia E for maior que a energia E_0 , responsável pela ligação dos elétrons ao átomo. Neste caso, o elétron ejetado é chamado de fotoelétron, o qual possui energia cinética E_c , correspondente à diferença de energia $E_c = E - E_0$. Ao fenômeno envolvido no processo dá-se o nome efeito fotoelétrico (Figura 1).

Uma vez que um elétron tenha sido perdido, o átomo torna-se instável. Para recuperar sua estabilidade, a vacância formada deverá ser preenchida através de um processo radioativo denominado fluorescência de raios-X, na qual ocorrerá a transição de elétrons das camadas mais externas para a vacância. Neste processo haverá a perda de energia, pois os elétrons externos (E_1 e E_2) são mais energéticos que os internos (E_0). A energia perdida no processo ocorre na forma de fótons de raios-X, correspondente a diferença de energia $\Delta E = E_1 - E_0$ ou $\Delta E = E_2 - E_0$, como pode ser visto na (Figura 2).

Figura 1- Representação do efeito fotoelétrico (SHIMAMOTO, 2013)

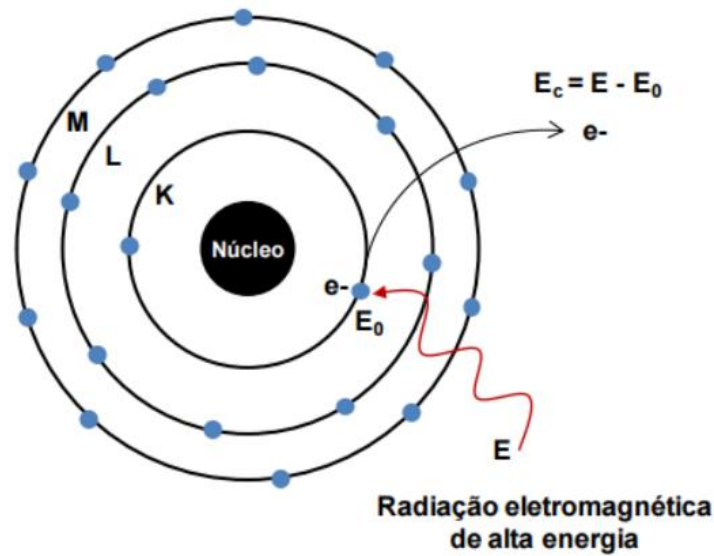
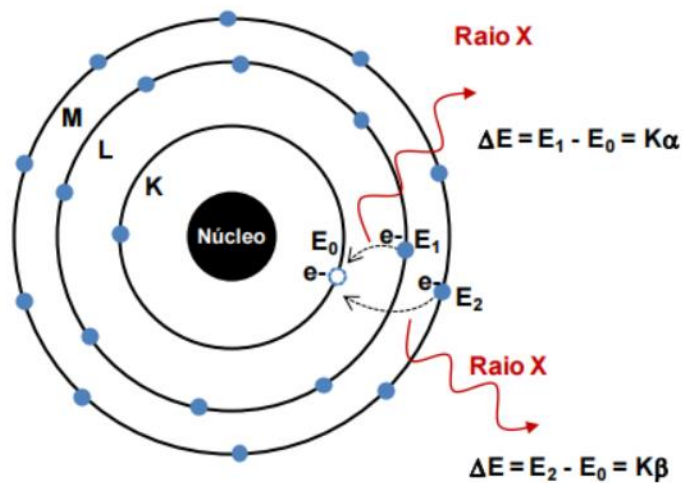


Figura 2 - Representação do processo de relaxação do átomo e emissão de raios-X (SHIMAMOTO, 2013)



A nomenclatura das transições que ocorrem depende das camadas eletrônicas envolvidas. O nome é formado por duas letras, uma romana, seguida por uma grega. A letra romana (K, L, M) significa a camada final de transição, ou seja, a camada mais interna na qual ocorreu o efeito fotoelétrico, já a letra grega (α , β , γ) indica a proximidade da camada de origem do elétron envolvido na transição, sendo α a camada externa mais próxima e assim sucessivamente com β e γ (SCHWAB, 2011).

Como os níveis de energia envolvidos nas transições são características para cada elemento, a energia emitida também será característica para cada elemento permitindo desta maneira sua identificação. Além disto, também são possíveis análises quantitativas, uma vez que a intensidade de emissão é proporcional a quantidade de elemento na amostra.

Além da fluorescência de raios-X, outro fenômeno pode ocorrer para que o átomo relaxe e recupere sua estabilidade, o qual é conhecido como Efeito Auger. Neste processo não há perda de energia na forma de raios-X, mas sim emissão de outros fotoelétrons, denominados elétrons Auger.

O Efeito Auger é responsável pelo baixo rendimento de fluorescência da camada K para elementos leves (número atômico abaixo de 20), da camada L para elementos de número atômico até 60. É importante salientar que a FRX se aplica à determinação de elementos como número atômico ≥ 11 e que penetração dos raios-X depende da superfície da matriz e da heterogeneidade do material (OLIVEIRA, 2017).

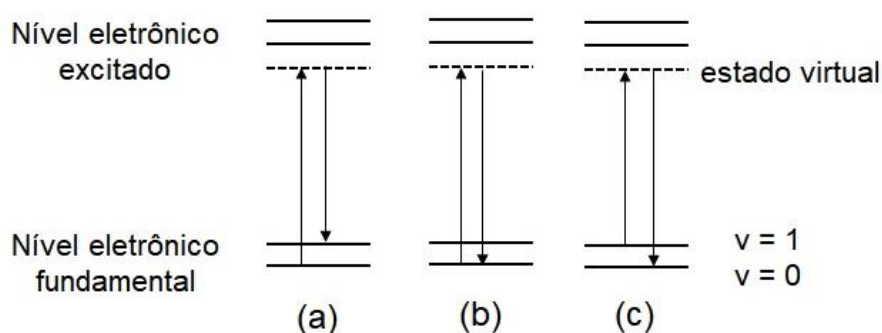
1.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no Efeito Raman. O fenômeno ocorre quando uma fonte de luz monocromática, ao ser incidida sobre uma amostra, interage com suas moléculas dispersando a luz em frequências ligeiramente diferentes da radiação incidente. Este espalhamento é chamado inelástico e ocorre apenas com uma pequena fração da radiação dispersa (BUMBRAH; SHARMA, 2016).

Quando uma radiação monocromática atinge uma amostra, ela se espalha em todas as direções após a interação com suas moléculas. Grande parte desta radiação espalhada tem uma frequência igual a da radiação incidente e constitui dispersão de Rayleigh (Figura 3B). Porém, se a frequência da radiação incidente é maior que a da radiação espalhada, as linhas Stokes aparecerão no espectro Raman (Figura 3A). Se esta for menor, as linhas anti-Stokes serão observadas (Figura 3C) (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002).

As bandas de deslocamentos Stokes envolvem as transições dos níveis vibracionais de energia mais baixos para os mais altos e, portanto, são mais intensas que as bandas anti-Stokes e, desta forma, podem ser medidas na espectroscopia Raman convencional, enquanto as bandas anti-Stokes são medidas com amostras fluorescentes, porque a fluorescência causa interferência nas bandas Stokes (Figura 3).

Figura 3 - (a) Linha Stokes (b) Espalhamento Rayleigh e (c) Linhas anti-Stokes em função das energias incidente e dispersa (RODRIGUES, 2013)



O efeito Raman está associado aos modos vibracionais das moléculas, porém possui natureza distinta do fenômeno de absorção observado no infravermelho. A incidência da radiação no efeito Raman provoca uma deformação na ligação química (polarização), fazendo com que a molécula modifique o seu comprimento de ligação ou o ângulo entre seus ligantes. A absorção no infravermelho está associada a um momento dipolar intrínseco, ou seja, a absorção ocorre durante a vibração de um dipolo já existente separado por um nível discreto de energia.

A aplicação da espectroscopia Raman nas investigações arqueométricas deve-se ao fato da técnica ser capaz de fornecer várias vantagens, tais como:

- Revelar informações a respeito da composição química da amostra, tanto para compostos orgânicos como inorgânicos;
- Fornecer uma análise rápida, não-destrutiva e não necessitar preparo de amostras;
- Ser capaz de distinguir espécies polimórficas (que possuem a mesma fórmula molecular, porém apresentam estruturas cristalinas diferentes);

- Não sofrer interferências devido a presença de água, em comparação ao Infravermelho;

Como exemplo da sua aplicação em vestígios de arte rupestre, podemos citar o uso do equipamento Raman portátil para caracterizar pigmentos e depósitos de alteração da caverna de Altamira, na Espanha (Gázquez et al, 2017). A hematita é a fase mineral mais abundante presente nas tintas de coloração avermelhada. Além disto, os principais depósitos de alteração identificados foram a hidromagnesita $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ e gipsium $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Iriarte et al (2018) analisou pinturas rupestres do Oeste do Saara, obtendo como resultados para fragmentos pictóricos brancos o anidrido ($CaSO_4$), e para vermelhos e laranja, a hematita. Também foi possível detectar no pigmento preto carbono amorfo e diferentes óxidos de Mn. Rosina et al. (2018) realizaram a caracterização química das pinturas rupestres do Abrigo Del Águila, na Espanha. Os resultados indicaram a presença de anatásio na cor branca, carbono amorfo na preta e dois diferentes tipos de pigmentos vermelhos foram encontrados nas representações figurativas: a primeira, composta de uma substância orgânica misturada a hematita e a segunda, composta somente de hematita.

1.4 O Sítio Ponta da Serra Negra (PSN) – Parque Nacional de Sete Cidades

O Parque Nacional (PARNA) de Sete Cidades é bastante conhecido por seus sítios com pinturas rupestres. Sua criação se deu pelo Decreto Federal N° 50.744, de 8 de junho de 1961, com o objetivo de preservar a biodiversidade de seus ecossistemas naturais de grande importância ecológica. Está localizado ao norte do Estado do Piauí, no território dos municípios de Brasileira e Piracuruca, a 200 km da capital Teresina (CAVALCANTE, 2013).

O Parque além de possuir um grande valor histórico e cultural pelos registros arqueológicos deixados, apresenta uma beleza extraordinária por sua exuberante natureza e por seus monumentos geológicos de formas exóticas, que datam do período Devoniano (CAVALCANTE, 2013; MAGALHÃES, 2011). Ali podem ser

encontrados diversos sítios de arte rupestre, dentre os quais está o Ponta da Serra Negra, objeto de estudo deste trabalho (Figura 4) (MAGALHÃES, 2011).

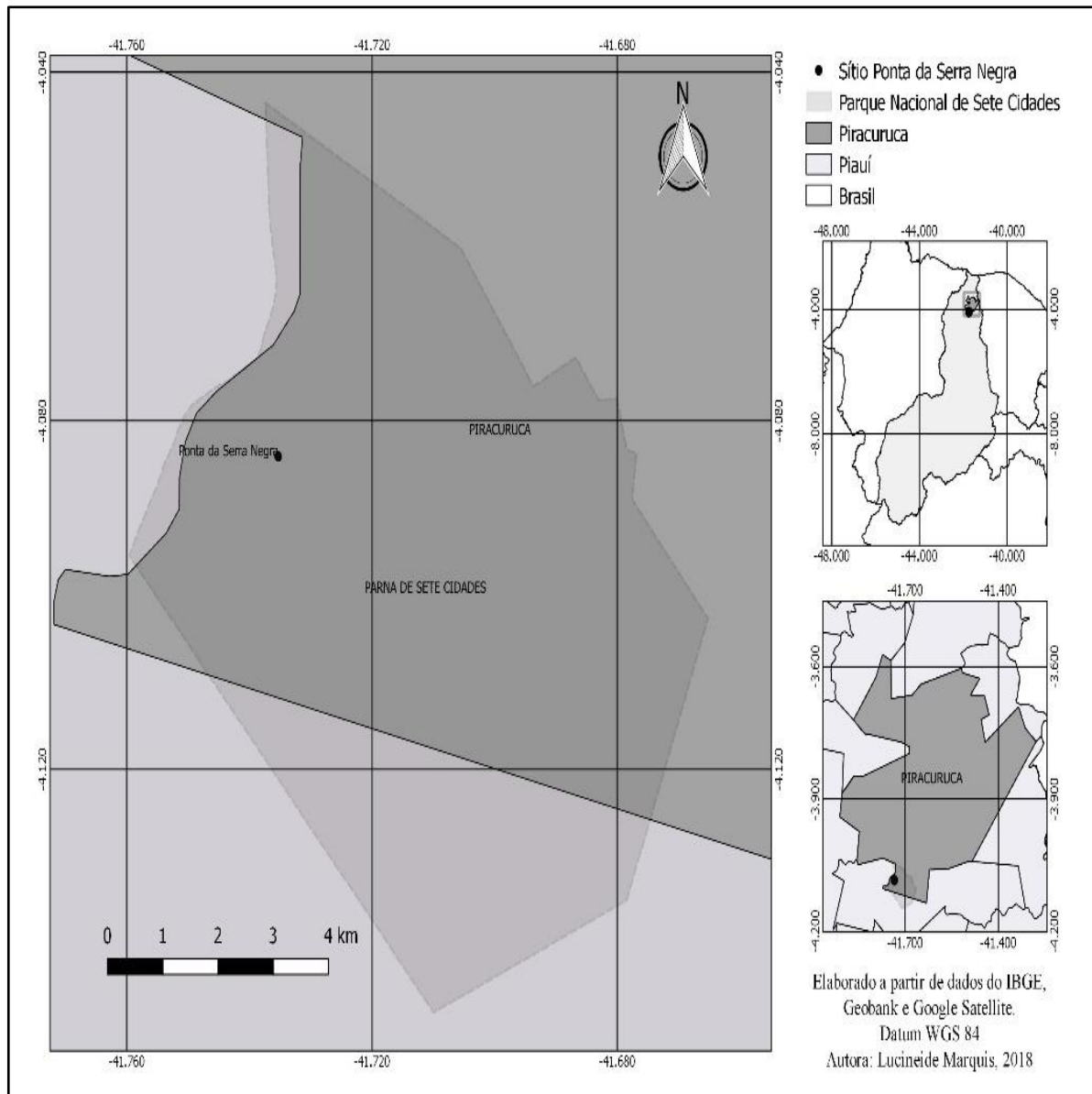
O sítio Ponta da Serra Negra é um grande abrigo sob rocha de constituição arenítica com profundidade de 2,72 m e altura 2,82 m. O local apresenta orientação N-S com abertura voltada para o Leste. As pinturas estão localizadas na parede e no teto do abrigo. O acesso ao sítio é difícil, necessitando uma caminhada de cerca de 20 minutos. Não está aberto à visitação pública, encontra-se nas coordenadas UTM 24M 196282-9548060 (Figura 5), a 174 m de altitude em relação ao nível do mar.

Figura 4 - Pinturas rupestres encontradas no sítio Ponta da Serra Negra (PARNA de Sete Cidades



Foto: Núcleo de Antropologia Pré-histórica (NAP/UFPI), 2017

Figura 5 - Localização geográfica do sítio Ponta da Serra Negra



2 MOTIVAÇÃO

O sítio Ponta da Serra Negra tem grande importância devido ao número e à riqueza de suas pinturas, o estilo e variedade de cores. No paredão é possível observar registros gráficos com figuras zoomorfas, fitomorfas, carimbos de mãos e figuras geométricas. A cor predominante dos grafismos é o vermelho, no entanto podem ser encontradas tonalidades variando do vermelho escuro ao alaranjado e a ocorrência de grafismos em amarelo e preto.

A realização deste trabalho justifica-se pela diversidade e riqueza das pinturas encontradas no sítio Ponta da Serra Negra bem como a ausência de trabalhos de análise química dos pigmentos pictóricos ali presentes.

3 OBJETIVOS

- Efetuar análise químico-mineralógica das diferentes cores e tonalidades de pigmentos rupestres do sítio arqueológico Ponta da Serra Negra por meio das técnicas de análises não-destrutivas como a Fluorescência de Raios-X portátil e a espectroscopia Raman

4 METODOLOGIA

4.1 Análises in situ

4.1.1 Código Munsell

A primeira etapa do trabalho consistiu na identificação das cores dos pigmentos pictóricos por comparação na escala internacional de cores Munsell.

Para este trabalho foram escolhidas seis amostras (PSN1701, PSN1702, PSN1703, PSN1704, PSN1705 e Rocha) dando preferência às policromias da arte rupestre encontradas no sítio em estudo. Este procedimento foi realizado diretamente sobre as pinturas murais. A amostra Rocha consiste no suporte rochoso do painel, o qual foi utilizado como branco analítico, a fim de comparar sua composição com as amostras de pigmentos.

4.1.2 Microscopia óptica USB

Foi realizada observação minuciosa das pinturas sob a ocular de um microscópio USB portátil ProScope HR CSI utilizando uma ampliação de 50x. As imagens foram obtidas por meio de uma câmera CCD acoplada ao equipamento, registradas e armazenadas em memória de um computador.

4.1.3 Tratamento de imagem por DStretch

Utilizou-se o plugin DStretch® no software *Image J* para a obtenção de realces da imagem do painel de arte rupestre, com diferentes filtros de tratamento.

4.1.4 Fluorescência de raios-X

Análise por XRF foi realizada pelo espectrômetro da Thermo Fisher Scientific, modelo Niton XL3t Ultra portátil (pFRX), equipado com tubo de raios-X com um anodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD) o qual permite uma melhor resolução para os espectros, menor sobreposição e contagem mais rápida de elétrons [THESIS, 2014; FRAHM; DOONAN; KILIKOGLU, 2014). O tubo possui

uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μ A e 2 W de potência. Apresenta uma câmera CCD acoplada que permite visualizar o ponto no qual foi feita a medida e registrá-lo junto ao resultado analítico. O analisador foi configurado para o Modo Mineração Cu/Zn o qual funciona com quatro filtros distintos, a fim de que forneçam uma melhor sensibilidade para vários elementos. Os filtros são denominados “Main, Low, High e Light” os quais estão descritos com a faixa de elementos que abrangem na Tabela 1. O método de calibração utilizado foi o método dos parâmetros fundamentais (PF) (NAGATA; BUENO, 2001). As medidas foram efetuadas diretamente sobre as pinturas no paredão rochoso, utilizando um ponto focal de análise de 3 mm de diâmetro sobre a amostra por um tempo total de 120 segundos, sendo 30 segundos para cada filtro.

Tabela 1 - Filtros utilizados no Modo Mineração, tempo de leitura e elementos analisados por pXRF

Filtros	Tempo de leitura (segundos)	Elementos analisados
Main	30	Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Nb, Th, Zr, Y, Sr, U, Rb, Bi, Au, Se, As, Pb, W, Zn, Cu, Ni, Co,
Low	30	Fe, Mn, Cr, V, Ti
High	30	Cr, V, Ti, Ca, K, Nd, Pr, Ce, La, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag
Light	30	Al, P, Si, Cl, S, Mg

Nota Fonte: Adaptado de Fajber, R; Simandl, G. J; 2012.

4.2 Análises no laboratório

4.2.1 Coleta das amostras

As amostras foram coletadas do Sítio Ponta da Serra Negra, PARNA Sete Cidades, pela equipe formada pelo grupo de Arqueometria/ Núcleo de Antropologia pré-histórica da Universidade Federal do Piauí - UFPI. Foram retirados pequenos fragmentos rochosos (da ordem de μm) contendo pigmentos rupestres, tomando todo o cuidado necessário para coletar das partes mais degradadas do painel pictórico de modo a causar o menor dano possível a arte pré-histórica. As amostras foram coletadas com o uso de instrumentos microcirúrgicos e em seguida foram acondicionadas em tubos individuais para posterior análise por microscopia Raman. O procedimento foi realizado obedecendo as normas e requisitos da ICOMOS (Conselho Internacional dos Monumentos e Sítios) que visa a conservação do patrimônio cultural (CHOAY, 2001).

4.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos utilizando o microscópio Raman da marca Bruker, modelo Senterra com dispositivo de carga acoplada (CCD – *Charge-Coupled-Device*), equipado com um microscópio Olympus BX50. A coleta dos dados foi realizada com uma resolução de 3 cm^{-1} , utilizando uma linha de laser em 785 nm, com uma potência variando de 50 a 100 mW até obter a melhor resolução espectral, por um tempo de integração de 10s. As amostras foram analisadas diretamente sob a objetiva do microscópio, sem necessidade de preparo prévio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Código Munsell

O sítio PSN apresenta muitas pinturas com cores e tonalidades variadas. A observação destas cores conduziu à etapa inicial do trabalho de identificação e caracterização dos pigmentos, os quais foram comparados visualmente com o padrão internacional de cores da escala Munsell (Tabela 2). Nas amostras selecionadas foi possível visualizar amarelo, preto e vermelho, este último em tons classificados como claro e escuro.

Tabela 2 - Descrição das amostras de acordo com o Código Munsell e a cor observada

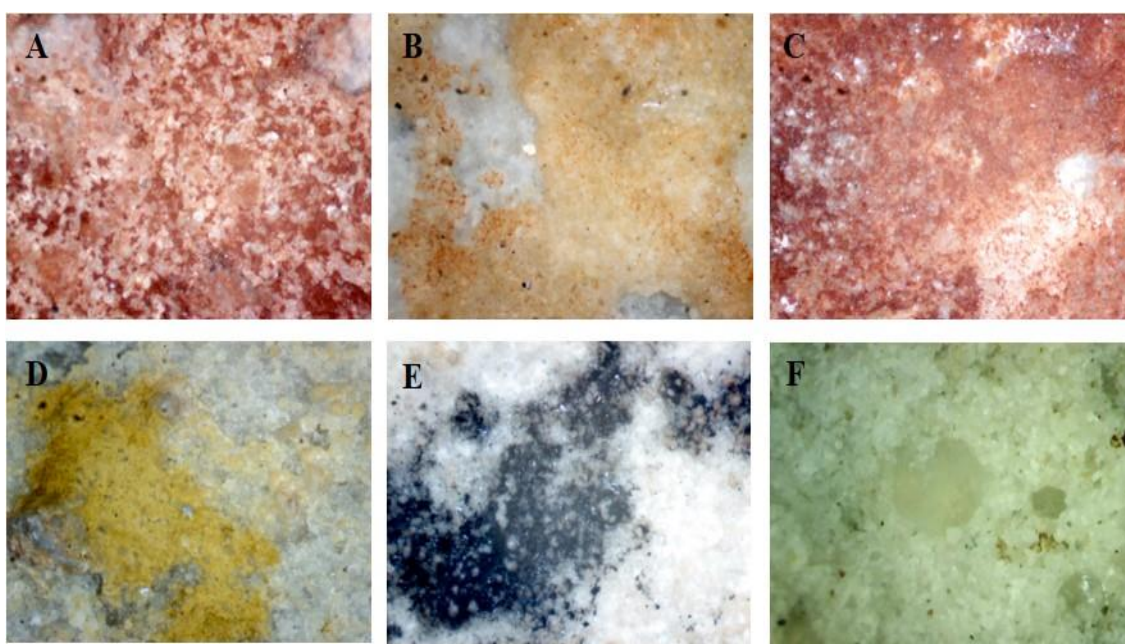
Código da amostra	Código Munsell	Cor observada
PSN1701	4/4 5YR	Vermelho escuro
PSN1702	7/8 5YR	Vermelho claro
PSN1703	3/6 25YR	Vermelho escuro
PSN1704	7/8 25Y	Amarelo
PSN1705	3/0 25Y	Preto
Rocha	-	-

5.2 Microscopia óptica

A observação dos pigmentos sob a lupa do microscópio óptico portátil (Figura 6) revela que a distribuição da tinta sobre o suporte rochoso esbranquiçado apresenta-se de forma descontínua pois é possível visualizar partes da rocha sem pigmento. Isto pode ser devido ao longo tempo de exposição destes às intempéries do local, que contribuem para a degradação das pinturas ou ainda sugere que (a aplicação da tinta sobre o mural rochoso foi realizada de maneira grosseira, sem os cuidados de efetuar todo o preenchimento do suporte). Observa-se ainda que a matriz rochosa é de constituição arenítica porosa (Figura 6F) e que o mesmo padrão rochoso se repete nas amostras de pigmentos, demonstrando que não houve um tratamento prévio antes da aplicação das tintas. Em alguns pontos verifica-se maior

deposição de pigmentos sobre a rocha, o que sugere que as tintas podem ter sido aplicadas na forma líquida em (Figura 6A, 6B, 6C, 6E). Já em PSN1704, observa-se um maior preenchimento do substrato rochoso, o que sugere que o pigmento pode ter sido aplicado a crayon (forma bruta) diretamente sobre o paredão (Figura 6D).

Figura 6 - Imagem dos pigmentos das amostras PSN1701(A), PSN1702(B), PSN1703(C), PSN1704(D), PSN1705(E) e Rocha(F) respectivamente, obtida pelo microscópio óptico a um aumento de 50x



5.3 Fluorescência de raios-X

A Tabela 3 mostra o resultado das análises por fluorescência de raios-X portátil. Os elementos majoritários nas amostras são Si, Ca, Al, S e K, os quais estão relacionados, em parte, à constituição arenítica do substrato rochoso (uma vez que estes podem ser observados em concentrações elevadas na amostra Rocha) e em parte provavelmente à presença de depósitos de alteração no sítio como as efluorescências salinas.

Tabela 3 - Resultados da análise por fluorescência de raios-X portátil (pXRF). Concentração dos elementos expressa em porcentagem. Alguns elementos possuem concentração menor que o limite de detecção (LOD)

Elementos	PSN1701	PSN1702	PSN1703	PSN1704	PSN1705	Rocha
Si	7,438	23,85	6,094	13,35	2,140	10,61
Ca	4,724	0,088	0,742	1,061	16,51	4,653
Al	2,590	4,473	1,488	2,498	0,870	1,966
Fe	1,769	0,248	1,713	1,584	0,048	0,195
S	1,203	3,973	2,654	7,245	7,807	5,308
K	0,620	1,081	0,371	1,43	0,175	1,063
P	0,401	1,028	0,444	1,479	0,125	1,349
Ti	0,323	0,307	0,132	0,250	< LOD	0,308
Cl	0,314	0,340	0,156	0,039	0,260	0,381
Zr	0,128	0,004	0,085	0,076	0,125	0,039
Ba	0,010	0,014	0,008	0,008	0,013	< LOD
Mg	< LOD	< LOD	5,011	0,665	< LOD	< LOD

*Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica da amostra.

O Fe, elemento responsável pela cor nos pigmentos vermelho e amarelo, geralmente na forma de hematita ou goetita, foi identificado em todas as amostras, porém em maiores quantidades em PSN1701, PSN1702, PSN1703 e PSN1704.

Em PSN1701 há o maior teor de Fe encontrado, embora seja um valor próximo a PSN1703, 1,769 % e 1,713 % respectivamente. Por outro lado, o elevado teor de Ca em PSN1701 pode indicar que a camada pictórica esteja sofrendo um processo de deterioração uma vez que a amostra Rocha, a qual consiste no suporte rochoso sem pigmento, apresenta uma tendência similar, alta presença de Ca e menor presença de Fe.

A análise de PSN1702 revelou um elevado teor de Si (23,85%) e Al (4,473 %) em comparação às demais amostras. Isto sugere a existência de aluminossilicatos

na composição do pigmento, sendo provavelmente caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, um mineral frequentemente associado a ocres ricos em óxidos de ferro. De acordo com Fernandez e Schulze, (1992), a caolinita pode alterar a cor dos pigmentos para tons mais claros, uma vez que esta possui cor branca, contribuindo para a luminosidade da cor vermelha dos ocres, o que poderia justificar sua cor vermelha clara. Somado a isto, não se pode ignorar o fato de que a amostra apresenta quantidades do elemento Fe inferior a PSN1701 e PSN1703.

A caulinita já foi identificada em trabalho anterior por Souza (2002) em vários sítios do PARNA de Sete Cidades. Com base nestas informações é possível levantar hipóteses sobre incorporação do mineral à tinta em PSN1702, de forma intencional, para obtenção da cor vermelha clara ou ainda questionar se a fonte de matéria-prima utilizada na confecção dos pigmentos desta amostra seja diferente de PSN1701 e PSN1703, uma vez que a amostra é mais rica em aluminossilicatos.

Em PSN1703, observou-se a presença de Fe em 1,713%, S 2,654% e Al 1,488%. Na amostra há uma grande quantidade de Mg (5,011%) o qual também foi encontrado em menor quantidade em PSN1704, 0,665 %.

A amostra PSN1704 apresentou 1,584% de Fe em sua composição, que provavelmente deve estar na forma de goetita, conferindo-lhe cor amarela. Os elementos S, K e P estão presentes em quantidades maiores que nas outras amostras, 7,245, 1,430% e 1,479%, respectivamente. K e P devem ser provenientes do metabolismo de alguns animais que habitam o abrigo, uma vez que no local podem ser encontrados excrementos de roedores e de insetos construtores.

A amostra PSN1705, tem como elementos majoritários Ca (16,51%) e S (7,807%), em quantidades bastante superiores à Rocha. Não foi possível identificar Mn em quantidades significativas como componente do pigmento preto, o qual já foi identificado em pinturas rupestres em diversos trabalhos na forma de óxido de manganês. Isto sugere que este pigmento possa ter sido obtido a partir de carvão vegetal ou ossos queimados. Por meio da espectroscopia Raman é possível fazer esta distinção.

O elemento Ti foi detectado em todas as amostras, exceto em PSN1705. Este elemento foi encontrado no trabalho de Rodrigues (2013) na forma do composto

anatásio como oriundo do substrato rochoso dos sítios estudados por ele no PARNA de Sete Cidades.

5.4 Análises Raman

A Figura 7, ilustra o espectro Raman para as seis amostras com cores representativas do sítio Ponta da Serra Negra, incluindo o substrato rochoso. A Tabela 4 mostra o resumo das substâncias encontradas no abrigo.

Os resultados da análise por espectroscopia Raman da Rocha confirmam a composição arenítica do abrigo, revelando como componentes principais quartzo, nitrato e anatásio. O sinal intenso característico da ligação Si-O aparece em 466 cm^{-1} para quartzo (RODRIGUES et al, 2018) já o nitrato pode ser identificado a partir de dois fracos sinais em 696 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} (HERNANZ et al., 2008).

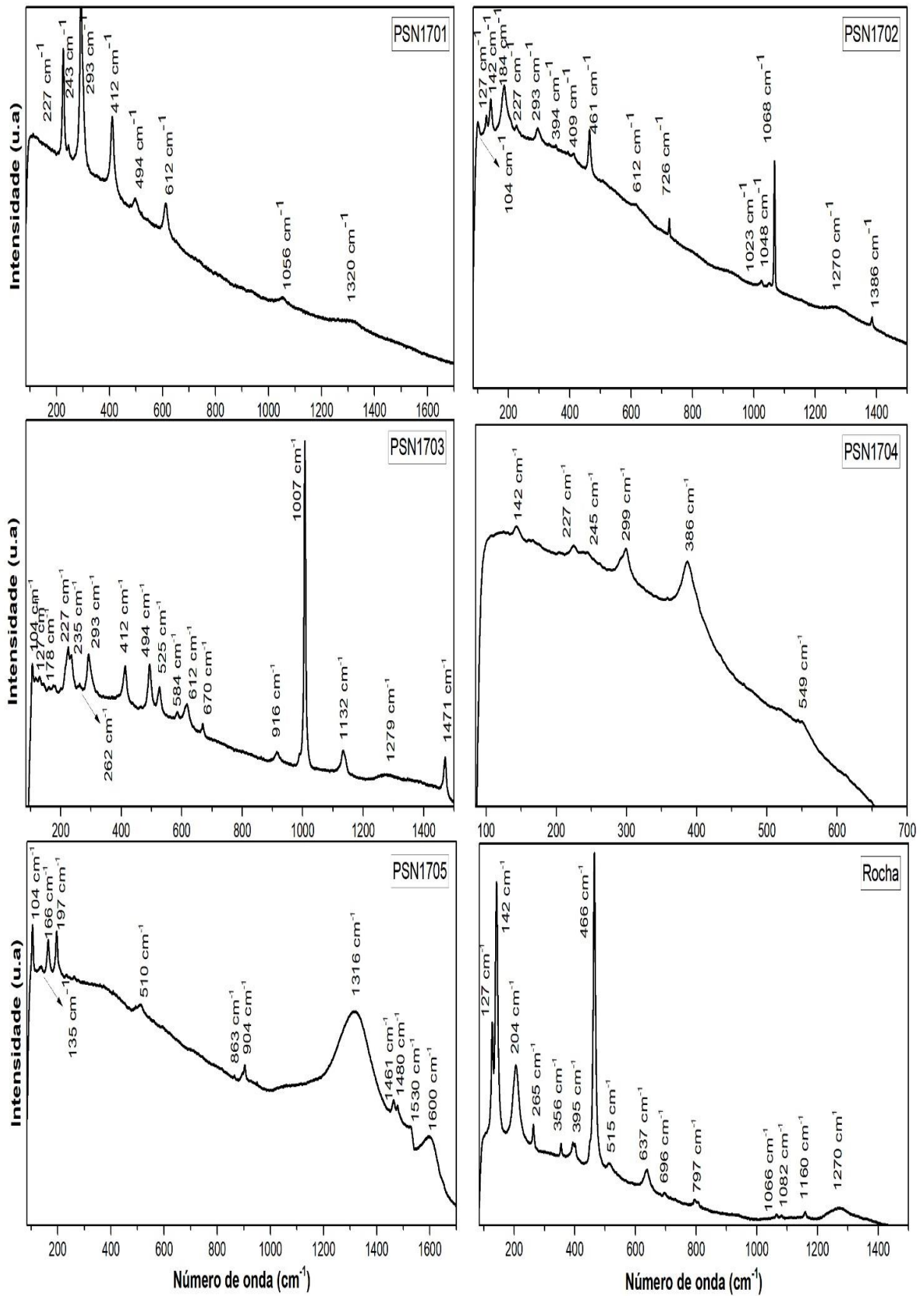
A presença de anatásio ocorre como um forte espalhador Raman e pode ocultar outras substâncias, como é o caso da caulinita (FROST, 1995) cujas bandas fracas não puderam ser identificadas apesar dos resultados da FRX indicarem a presença de Al no substrato rochoso.

As bandas características de anatásio ocorrem em 142, 204, 395 515, 637 cm^{-1} são praticamente idênticas às que ocorrem para caulinita 142.7.395.4. e 636.5 cm^{-1} , sendo que as duas últimas possuem menor intensidade (FROST, 1995). A banda forte da caulinita em 143 cm^{-1} é atribuída à flexão simétrica O-Al-O e a mais fraca em $636,5\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento Si-O-Si. O mesmo sinal em 143 cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico Ti-O do anatásio (MURAD, 1997). Levando estes fatores em consideração, a ocorrência do anatásio na amostra Rocha juntamente com o resultado da FRX servem como indicativo da presença de caulinita.

A amostra PSN1701, com pigmento vermelho escuro, é claramente identificada como hematita, com bandas em 227, 243, 293, 494 e 612 cm^{-1} características das ligações Fe-O. De acordo com Faria (2011), a banda suave em 1320 cm^{-1} está relacionada ao fônon ótico longitudinal em torno de 660 cm^{-1} , proibido por regras de seleção. A banda em 660 cm^{-1} tem sido atribuída à existência de impurezas no cristal de hematita e é denominada “banda desordenada” (HUNT et al, 2016) A presença de outras estruturas modifica os parâmetros da célula unitária da hematita e afeta os modos vibracionais ativos no Raman deste mineral. Portanto,

a existência de picos intensos e bem definidos e a ausência da banda desordenada sugere que a hematita foi aplicada na forma pura.

Figura 7. Espectro Raman das amostras do sítio Ponta da Serra Negra (PSN)



A amostra PSN1702 apresenta as bandas características de hematita, porém a existência de picos menos intensos e alargados indica uma desfiguração em sua estrutura. Tais alterações podem ser causadas pela presença de caolinita e calcita quando misturadas à hematita por longos processos de moagem (LOPES, 20005). Além disso, o espectro revela a presença de bandas em torno de 188, 725, 1068, 1386 cm^{-1} associadas a microcristais de nitrato de sódio (nitratina) (HERNANZ et al., 2008). Segundo Hernanz et al (2008) a presença de nitratina é derivada de microrganismos que atuam sobre guano, esterco, urina e resíduos vegetais. Este nitrato é quase sempre observado em paredes e cavernas sujas com eflorescências compostas por microcristais. Portanto, a presença de nitratina nos pigmentos revela um processo de biodeterioração provocado por microrganismos que atuam sobre resíduos de materiais orgânicos.

Deve-se levar em conta que a presença de anatasio / caolinita pode estar contribuindo para um tom mais claro no pigmento no PSN1702, pois de acordo com os resultados da FRX há um alto teor de alumínio na amostra. Outro fator importante, que também podem influenciar na cor resultante do material, é o tamanho dos grãos de hematita (HUNT et al., 2016; MASTROTODOROS et al., 2010). Muitos estudos revelam que o aquecimento de óxidos de ferro altera a cor e a morfologia destes minerais. No entanto, não foi observada a banda em 660 cm^{-1} característica de hematita obtida por aquecimento.

Em PSN1703, o espectro obtido revela hematita como pigmento responsável pela cor vermelha escura. Além deste mineral, também foi possível identificar, inequivocamente, gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por meio do sinal intenso em 1007 cm^{-1} . A presença de gipsita tem sua origem como resultado das eflorescências salinas que recobrem a pintura (Figura 8). Eflorescências salinas são depósitos minerais formados pela migração de sais solúveis e insolúveis presentes na parte interna da rocha que são transportados pela água através de sua rede de capilaridade, que ao entrar em contato com a temperatura do ambiente externo cristalizam-se (FARIAS FILHO; LAGE; LIMA, 2017). Na amostra também foram identificadas as bandas em 235, 525, 584, 916 e 1471 cm^{-1} que são atribuídos à glunshiskita ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a qual consiste num oxalato de magnésio dihidratado formado pela absorção de magnésio por líquens e fungos.

Figura 8 - Painel pictórico com eflorescência salina, da qual foi obtida a amostra PSN1703



Foto: Núcleo de Antropologia Pré-histórica (NAP/UFPI), 2017

No pigmento amarelo, em PSN1704, foram encontradas bandas de goetita relativas à vibração do octaedro Fe-O em 245, 299, 386, 549 cm^{-1} . Em 227 cm^{-1} há um único sinal provavelmente relacionado à hematita. Esta afirmação pode ser melhor constatada a partir da observação de que no painel haviam marcas de tinta vermelha sob a pintura amarela. Com o auxílio do plugin para realce de imagens DStretch (Figura 9), foi possível observar a presença de pigmento vermelho sob o amarelo, confirmando a hipótese citada acima. Isto ainda pode significar que as pinturas foram realizadas por grupos diferentes ou momentos diferentes. Além de goetita e hematita, verificou-se a existência de anatásio/caulinita por meio da banda 142 cm^{-1} . Apesar de ter sido identificado Mg na amostra, na análise por FRX, não foram observados modos vibracionais associados a qualquer substância contendo este elemento, como ocorreu em PSN1703.

Figura 9 - Tratamento de imagens por DStretch do painel pictórico da amostra PSN1704



Foto: Núcleo de Antropologia Pré-histórica (NAP/UFPI), 2017

O espectro coletado para o pigmento preto, PSN1705, mostra duas amplas bandas, D₁ e G, de carbono amorfo em 1316 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹, respectivamente. A ausência da banda em torno de 960 cm⁻¹, correspondente a fosfato PO₃⁴⁻ proveniente a partir de apatita, indica que o pigmento não foi obtido pela queima de ossos, tendo provavelmente sua origem a partir de carvão vegetal (RODRIGUES et al, 2018). A banda fraca que aparecem em 135 cm⁻¹ é atribuída à caulinita já que não foi detectado Ti na amostra. Oxalatos de cálcio na forma monohidratada (whewellita) e dihidratada (weddelita) estão presentes na amostra. Os modos vibracionais do estiramento simétrico C-O para wewelita encontram-se em 1461, estiramento C-C em 863 cm⁻¹. Wedelita mostra bandas em 1480 cm⁻¹ (C-O) e em 166 cm⁻¹ relativa às vibrações de rede. A banda alargada em 510 cm⁻¹ deve-se a sobreposição de picos pertencentes às duas substâncias que aparecem nas regiões de 500-524 cm⁻¹ devido às vibrações Ca-O, deformação do anel CaO e aos modos de flexão em O-C-O.

Oxalatos de cálcio têm sido relatados na literatura como resultado de reações entre o ácido oxálico, liberado pelo metabolismo de líquens e bactérias, e os componentes da rocha. A presença de whewellita, weddelita e glunshiskita no sítio

em estudo torna-se uma preocupação uma vez que a ação de microrganismos sobre as pinturas contribui para processos de degradação das mesmas pois o ácido oxálico causa erosão do substrato rochoso podendo ocasionar deslocamento das pinturas.

Tabela 4 - Substâncias identificadas por espectroscopia Raman no Sítio Ponta da Serra Negra

Substâncias	Fórmula	Amostra	Bandas observadas / cm ⁻¹	Bandas características / cm ⁻¹	Ref.
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	PSN1701	227, 243, 293, 494, 612, 1320	225 <i>i</i> , 243 <i>f</i> , 290 <i>i</i> , 299 <i>mi</i> , 408 <i>m</i> , 499 <i>f</i> , 610 <i>m</i> , 660 <i>i</i> , 1320 <i>f</i>	2, 43,47
		PSN1702	227, 293, 409, 612		
		PSN1703	227, 293, 412, 612		
		PSN1704	227		
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	PSN1704	245, 299, 386, 549	245 <i>f</i> , 298 <i>m</i> , 383 <i>i</i> , 477 <i>f</i> , 549 <i>m</i>	2, 43,47
Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	Rocha	127, 265, 356, 394, 466, 797, 1160, 1270	128 <i>m</i> , 206 <i>f</i> , 263 <i>f</i> , 355 <i>f</i> , 400 <i>f</i> , 466 <i>mi</i> , 806 <i>f</i> , 1160 <i>f</i> , 1230 <i>f</i>	2,47
		PSN1702	127, 394, 461		
		PSN1703	127, 262		
Anatásio	TiO_2	Rocha	142, 204, 395 515, 637	143 <i>mi</i> , 396 <i>f</i> , 516 <i>f</i> , 639 <i>m</i>	41, 42
		PSN1702	142		
		PSN1704	142		
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PSN1705	135 cm ⁻¹	135, 147,183, 200, 247, 637	41,42
Wewelita	$\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	PSN1705	1461, 510, 863	506 <i>m</i> , 906 <i>m</i> , 1465 <i>i</i> , 1492 <i>i</i>	2, 8
Weddelita	$\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PSN1705	166, 1480	164, 196, 504 <i>m</i> , 909 <i>m</i> , 1475 <i>i</i> , 1135 <i>mi</i> , 1147 <i>mi</i> , 1476, 1337 <i>f</i> , 1522 <i>f</i> , 1629 <i>f</i>	47, 48
Glunshiskita	$\text{MgC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PSN1703	235, 525, 584, 916, 1471	221, 226, 237, 365, 310, 521, 527, 585, 657, 861, 915, 1454, 1471	48
Gipsita	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PSN1703	178, 494, 670, 1007, 1132	140 <i>m</i> , 181 <i>m</i> , 493 <i>m</i> , 619 <i>m</i> , 679 <i>m</i> , 1007 <i>mi</i> , 1132 <i>m</i>	47, 49
Nitrato	NO_3^-	Rocha	696, 1082	154 <i>i</i> , 282 <i>m</i> , 712 <i>m</i> , 1086 <i>i</i>	39
		PSN1702	726, 1068		
Carbono amorfo	C	PSN1705	1316, 1600	1320, 1360 <i>m</i> , 1590	2,46,47

*mi = muito intenso, i = intenso = médio, f = fraco

6 CONCLUSÕES

As análises efetuadas no sítio Ponta da Serra Negra, através das técnicas Fluorescência de Raio-X e espectroscopia Raman, apontam hematita, goetita e carbono amorfo como substâncias responsáveis pela cor nos pigmentos.

A mistura de hematita a aluminossilicatos (caolinita) contribui para a obtenção do tom mais claro na amostra PSN1702, entretanto não é possível afirmar se houve intencionalidade antrópica, uma vez que estes minerais se encontram associados na natureza. O intenso sinal emitido pelos modos vibracionais do anatásio (TiO_2) dificultaram a identificação inequívoca das bandas associadas à caolinita por espectroscopia Raman.

. A presença de eflorescências salinas e substâncias provenientes do metabolismo de líquens e bactérias mostram que algumas pinturas sofrem com problemas de degradação de origem natural. Por fim, o uso da Fluorescência de Raios-X portátil para análise in situ em conjunto com espectroscopia Raman revelaram-se ferramentas úteis na análise dos pigmentos e contribuem para a preservação das pinturas rupestres do sítio.

7 REFERÊNCIAS

1. RIZZUTO, M, A. Métodos físico-químicos para análise de bens culturais. **Cadernos do CEOM**, Chapecó (SC), v. 28, n. 42, p. 67-76, jun.2015.
2. DE FARIA, D. L. A. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. **Química Nova**, v. 34, p. 1358-1364, 2011.
3. FONTES, L, M. **Caracterização químico-mineralógica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios arqueológicos pernambucanos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade federal do Piauí, Teresina-PI, 2010.
4. LAGE, M. C. S. M. **Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil**,1990. Tese (Doctorat Art et Archéologie) – Université de Paris I, Paris, 1990.
5. CAVALCANTE, L. C. D. **Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí**, 2008. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2008.
6. SOUZA, E. M. **Parque Nacional de Sete Cidades-Piauí-Brasil: Exame e Análise Química de Pigmentos Pré-Históricos**, Dissertação de Mestrado UFPI, Teresina-PI, 2002.
7. ALVES, T. L. **Os constituintes químicos-mineralógicos de pigmentos pré-históricos de sítios de Pedro II**, 2010. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.
8. RODRIGUES, W, V. **Análise de pinturas rupestres por espectroscopia raman em sítios arqueológicos do Parque Nacional de Sete Cidades**, 2013. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.

9. ALVES, M. J. **Contribuição arqueoquímica na identificação de pigmentos rupestres de sítios de São Miguel do Tapuío – PI**, 2014. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2014.
10. CAVALCANTE, L. C. D. **Caracterização Arqueométrica de Pinturas Rupestres Pré-Históricas, Pigmentos Minerais Naturais e Eflorescências em Salinas de Sítios Arqueológicos**, Tese de Doutorado, UFMG, 2012.
11. HRADIL, D; GRYGAR, T; HRADILOVÁ, J; BEZDICKA, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 223–236, 2003.
12. BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, p. 445–453, 2006.
13. GOMES, H; ROSINA, P; OOSTERBEEK, L; Natureza e processamento de Pigmentos de pinturas rupestres. In Dinis, P.A.; Gomes, A.; Monteiro Rodrigues, S., eds. - Proveniência de materiais geológicos: abordagens sobre o Quaternário de Portugal. Coimbra: Associação Portuguesa para o Estudo do Quaternário, 2014. ISBN 978-989-97140-2-1. p 193-212.
14. MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. As Formulações de Tintas Expressivas Através da História. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 1, p. 2–12, 2012.
15. BONDIOLI, F.; PEDRO, A.; OLIVEIRA, N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. January 1998, p. 4–6, 1998.
16. DICKERSON, R.; FORTNER, P. The use of geological materials in ancient and contemporary art. **Geology Today**, vol. 33, n. 5, p. 185–189, 2017.
17. LAGE, M. C. S. M. Análise química de pigmentos de arte rupestre do Sudoeste do Piauí. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 2, p. 89-101,

1997.

18. SEPÚLVEDA, M. et al. In situ X-ray fluorescence analysis of rock art paintings along the coast and valleys of the Atacama Desert, Northern Chile. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 2822–2826, 2015.
19. MADARIAGA, J.M. Analytical chemistry in the field of cultural heritage. **Analytical Methods**, v. 7, p. 4848–4876, 2015.
20. VELLIKY, E; REIMER/YUMKS, R. Rock Paintings of Squamish Valley, British Columbia: Geochemical Analysis of Pigments Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF). **American Indian Rock Art.**, v. 39, p. 131-141, 2013.
21. BECK, L. et al. First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. **Talanta**, v. 129, p. 459–464, 2014.
22. GAY, M. et al. Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 10, p. 878–886, 2016.
23. SHIMAMOTO, G, G; **Potencialidades da Fluorescência de Raios-X aliada à quimiometria na análise de cosméticos e alimentos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
24. SCHWAB, N, V; **Determinação de dióxido de titânio em cremes dentais por Fluorescência de Raios-X e calibração multivariada**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
25. OLIVEIRA, D. F. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios-X. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, n. 4, e4308, 2017.

26. BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 3, p. 209–215, 2016.
27. FARIA, D. L. A. DE; AFONSO, M. C; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 12, p. 249–267, 2002.
28. GÁZQUEZ, F. et al. In situ Raman characterization of minerals and degradation processes in a variety of cultural and geological heritage sites. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p. 48–57, 2017.
29. IRIARTE, et al. Micro-Raman spectroscopy of rock paintings from the Galb Budarga and Tuama Budarga rock shelters, Western Sahara. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 250-257, mar. 2018.
30. ROSINA, P. et al. Micro-Raman spectroscopy for the characterization of rock-art pigments from Abrigo del Águila (Badajoz – Spain). **Optics and Laser Technology**, v. 102, p. 274–281, 2018.
31. CAVALCANTE, L. C. D; PARNA Sete Cidades, Piauí, Brasil: biodiversidade, arqueologia e conservação de arte rupestre. **Mneme – Revista de Arqueologia**, v. 14, n. 32, p.1-22, 2013.
32. MAGALHÃES, S. M. C; **A arte rupestre do centro-norte do Piauí: indícios de narrativas icônicas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense -Niterói, 2011.
33. THESIS, R. S. **Portable x-ray fluorescence and nuclear microscopy techniques applied to the characterisation of southern african rock art paintings**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências), Stellenbosch University 2014.

34. FRAHM, E.; DOONAN, R. A handheld portable x-ray fluorescence of aegean obsidians. **Archaeometry**, v. 56, n.2, p. 228–260, 2014.
35. NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531–539, 2001.
36. FAJBER, R.; SIMANDL, G. J. Evaluation of Rare Earth Element-enriched Sedimentary Phosphate Deposits Using Portable X-ray Fluorescence (XRF) Instruments. **Geological Fieldwork**, p. 199–210, 2012.
37. CHOAY, F. A alegoria do patrimônio; trad. Luciano Vieira Machado. 3 ed. São Paulo: Estação Liberdade: UNESP, 2006.
38. FERNANDEZ, R.N., SCHULZE, D.G. Munsell Colors of Soils Simulated by Mixtures of Goethite and Hematite with Kaolinite. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**. v. 155, p. 473–478, 1992.
39. LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – pinturas rupestres**. 2005, Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
40. HERNANZ, A. et. al. Micro-Raman spectroscopic investigation of external wall paintings from St. Dumitru's Church, Suceava, Romania. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 392, p. 263–268, 2008.
41. RODRIGUES, M. I. C. et al. Physicochemical analysis of Permian coprolites from Brazil. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 189, p. 93–99, 2018.
42. FROST, R. L. Fourier transform Raman spectroscopy of Kaolinite, dickite and halloysite. **Clays and Clay Minerals**. v. 43, p. 191–195, 1995.

43. MURAD, E. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 82, n. 1–2, p. 203–206, 1997.
44. HUNT, A. et al. The characterisation of pigments used in X-ray rock art at Dalakngalarr 1, central-western Arnhem Land. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 524–529, 2016.
45. MASTROTTEODOROS, G.; BELTSIOS, K. G.; ZACHARIAS, N. Assessment of the production of antiquity pigments through experimental treatment of ochres and other iron based precursors. **Mediterranean Archaeology and Archaeometry**. v. 10, n. 1, p. 37–59, 2010.
46. FARIAS FILHO, B. B; 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**, v. 40, n. 9, p. 983-988, 2017.
47. BONNEAU, A.; PEARCE, D. G.; POLLARD, A. M. A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art , South Africa. **Journal of Archaeological Science**, v. 39, n. 2, p. 287–294, 2012.
48. EDWARDS, H. G. M.; NEWTON, E. M.; RUSS, J. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. **Journal of Molecular Structure**, v. 550–551, p. 245–256, 2000.
49. FROST, R. L. Raman spectroscopy of natural oxalates. **Analytica Chimica Acta**, v. 517, p. 207–214, 2004.
50. PRINSLOO, L. C. et al. The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park, South Africa. **Journal Of Raman Spectroscopy** , p. 646–654, 2008.

