

Luis Carlos Duarte Cavalcante

**ARQUEOQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DE
PIGMENTOS, DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO E
PALEOSSEDIMENTOS DO PIAUÍ**

Dissertação de Mestrado

Teresina – PI
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química

**ARQUEOQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DE
PIGMENTOS, DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO E
PALEOSSÉDIMENTOS DO PIAUÍ**

Luis Carlos Duarte Cavalcante
Dissertação de Mestrado

Maria Conceição Soares Meneses Lage
Orientadora

Teresina - PI
2008

Ficha Catalográfica

C376a Cavalcante, Luis Carlos Duarte
Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí / Luis Carlos Duarte Cavalcante. Teresina, 2008.
126 f. il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí.
Orientadora: Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage.

1. Arqueoquímica 2. Pigmentos pré-históricos 3. Paleossedimentos 4. Química analítica I. Lage, Maria Conceição Soares Meneses II. Título.

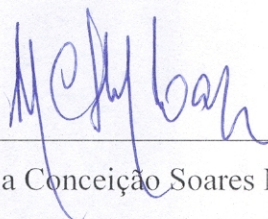
CDD 543

ARQUEOQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DE PIGMENTOS, DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO E PALEOSSÉDIMENTOS DO PIAUÍ

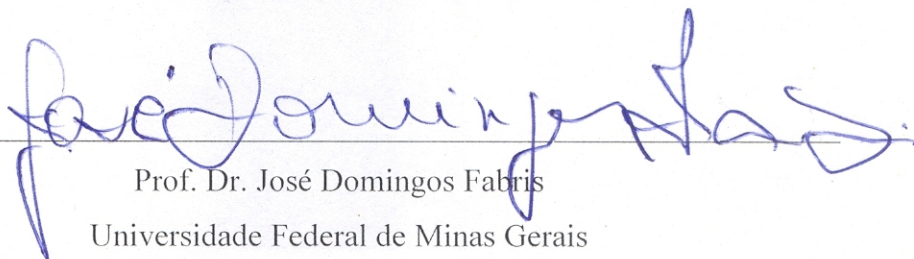
LUIS CARLOS DUARTE CAVALCANTE

Dissertação de Mestrado submetida a Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química - Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Analítica.

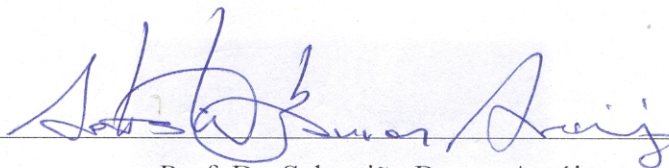
Aprovada por:



Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage
Universidade Federal do Piauí
(Orientadora e Presidente)



Prof. Dr. José Domingos Fabris
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Dr. Sebastião Barros Araújo
Universidade Federal do Piauí

Teresina, 23 de janeiro de 2008

Confesso que, antes mesmo de iniciar as primeiras letras deste trabalho, minhas carnes tremiam ansiosas e, quando grafei a última sílaba, senti que minha mente excitava meus músculos para novas descobertas.

Dedico este trabalho para aquela que me pariu, pois não encontrei outra criatura humana que impressionasse tanto os meus sentimentos

Marina, mãe, mulher, menina, penso que a força que alimenta meu espírito é a parte de tua carne e de tua essência que constitui meu ser.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da Bolsa de Mestrado, sem a qual não haveria condições de dar andamento ao Curso;

Deveria agradecer à Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage, pela orientação do Mestrado, mas prefiro fazê-lo à amiga Conceição Lage, pelo apoio, incentivo, integral confiança e pelas lições de humildade e companheirismo;

À Universidade Federal do Piauí, em especial à Pró-Reitoria de Assuntos Estudantis e Comunitários, por permitir a minha permanência como morador da Residência Universitária da UFPI, certamente a mais rica e engrandecedora experiência de minha vida;

Agradecimento especial ao Prof. Dr. José Domingos Fabris, pela recepção, acolhida amigável e apoio irrestrito no Departamento de Química da UFMG, viabilizando todas as análises que ali foram feitas ou em outros departamentos;

Também de modo especial ao doutorando Márcio César Pereira, pela paciência em me ensinar a manusear o espectrômetro Mössbauer e pelas dúvidas tiradas no processamento dos resultados;

À Dra. Clotilde Otília Barbosa de Miranda Pinto, também pela paciência em ensinar e por permitir o manuseio do difratômetro de raios X;

À Dra. Maria Irene Yoshida, pela realização das análises térmicas;

Aos técnicos Garcia (microsonda) e Ana Maria (MEV), pela convivência aconchegante e pelo apoio constante, e ao Marley, pelas medidas de análise elementar;

Aos acolhedores Flávia, Ana Rosa, Diana, Márcio, Vitor, Alexandre, Fernanda, Thiago e Bárbara, por me proporcionarem uma convivência agradável no Laboratório Mössbauer;

Gratidão permanente ao meu amigo Alécio Matos e ao querido João, pela acolhida amiga em Belo Horizonte;

Ao Prof. Dr. Sebastião Barros Araújo, pela orientação, apoio, confiança e amizade desde o início de minha vida acadêmica. Em nome dele agradeço aos demais professores do Departamento de Química da UFPI, pelo apoio;

Aos alunos de Iniciação Científica do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica-Departamento de Química, pela realização dos cortes estratigráficos, exames de lupa e microscópio óptico, além dos ensaios de solubilidade. Obrigado Laiane, Lívia, Bianca, Benedito e Renoir;

Aos meus irmãos Ivonete, José Carlos, Joaquim, Lindomar, Ivone, Antônio Carlos e Raimundo, que o sangue que corre em nossas veias nos mantenha unidos e fortaleça nosso amor. Também à Juliana, Gorete, Maria José e ao Farias;

Aos muito amados João, Eliabe e Adonias, pelo cuidado, carinho, amor e companheirismo: conviver com vocês é um privilégio e uma oportunidade de fraternidade;

De modo muito especial: Julim, Jaislan, Jociel, Everaldo, Cleyton, Helsinho, Cláudio, Mardone, Gonza, Bel, Diana, Eva, Elcilene, Nauzilene e Márcia, em nome dos quais agradeço enormemente as lições de amor, carinho, companheirismo e amizade. Citei estes como exemplos, mas sou grato a todos;

Elejo Aline, Flamys, Lília, Magela, Lili e Joelma, em nome dos quais agradeço aos demais amigos do Mestrado em Química.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – PROBLEMAS DE CONSERVAÇÃO DE ARTE RUPESTRE.....	2
1.2 - JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.....	4
1.3 - OBJETIVOS.....	5
1.4 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	6
1.5 - SÍTIOS ESTUDADOS.....	7
2 - PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 - ANÁLISES DOS PIGMENTOS E DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO.....	29
2.2 – ANÁLISES DOS PALEOSSEDIMENTOS.....	32
2.2.1 – CURVA ANALÍTICA PARA FÓSFORO.....	34
2.2.2 – EXTRAÇÃO DO FÓSFORO DOS SEDIMENTOS.....	36
2.2.3 – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAR P EM SEDIMENTOS ARQUEOLÓGICOS.....	36
2.2.4 – APLICAÇÃO ANALÍTICA DO MÉTODO VALIDADO.....	39
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1 - MORRO DOS OSSOS.....	42
3.2 - ARCO DO COVÃO.....	46
3.3 - PEDRA DO CASTELO.....	51
3.4 - LETREIRO DOS TANQUES I.....	55
3.5 - LETREIRO DOS TANQUES II.....	56
3.6 - TOCA DO ESTEVO III OU DA ONÇA.....	59
3.7 - TOCA DO BOQUEIRÃO DO SÍTIO DA PEDRA FURADA.....	63
3.8 - TOCA DO FUNDO DO BAIXÃO DA PEDRA FURADA.....	66
3.9 - TOCA DO PINGA DA ESCADA.....	68
3.10 - TOCA DA BAIXA DO PAULINO I.....	73
3.11 - TOCA DA IGREJINHA DO RIACHO DO BOQUEIRÃO OU DO QUINCAS...	76
3.12 - TOCA DO BARRIGUDO.....	77
3.13 - TOCA DA PEDRA SOLTA DA SERRA BRANCA.....	83

3.14 - TOCA DO PAU DÓIA.....	90
3.15 - LAGOA DA JURUBEBA.....	94
3.16 - MEDIDAS DE pH E DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL (Al ³⁺ + H ⁺).....	99
3.17 - VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAR AS CONCENTRAÇÕES DAS FORMAS DE P NOS PALEOSSEDIMENTOS.....	101
3.18 - APLICAÇÃO ANALÍTICA DO MÉTODO VALIDADO.....	109
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	– Esqueletos humanos encontrados na Toca do Barrigudo.	22
TABELA 2.1	– Amostras de pigmentos e depósitos de alteração.	26
TABELA 2.2	– Amostras de paleossedimentos.	28
TABELA 2.3	– Concentrações finais de P utilizadas para construção da curva analítica.	36
TABELA 3.1	– Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos a 298 K. Amostra SAC.05.02.	47
TABELA 3.2	– Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.	82
TABELA 3.3	– Resultados da análise elementar.	85
TABELA 3.4	– Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.	88
TABELA 3.5	– Resultados da análise elementar.	91
TABELA 3.6	– Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.	94
TABELA 3.7	– Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.	98
TABELA 3.8	– Resultados das medidas de pH e acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$).	100
TABELA 3.9	– Resultados de fósforo inorgânico para escolha do melhor extrator.	107
TABELA 3.10	– Resultados dos ensaios de recuperação do fósforo.	108
TABELA 3.11	– Concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos.	110

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	– Mapa do Parque Nacional Serra da Capivara com a localização dos sítios arqueológicos.	3
FIGURA 1.2	– Sítio Morro dos Ossos, com detalhes dos ossos humanos pintados e do painel rupestre.	8
FIGURA 1.3	– Imagem de satélite com a localização do Sítio Arco do Covão. Fonte: Google Earth.	9
FIGURA 1.4	– Painéis recobertos por raízes de plantas grimpantes e após o trabalho de conservação de arte rupestre. Arco do Covão.	10
FIGURA 1.5	– Sítio Pedra do Castelo e alguns detalhes internos.	11
FIGURA 1.6	– Sítio Letreiro do Tanque I, com detalhes de pinturas e depósitos de alteração.	13
FIGURA 1.7	– Sítio Letreiro dos Tanques II, com detalhes de pinturas e depósitos de alteração.	14
FIGURA 1.8	– Mapa de localização da Toca do Estevo III. Fonte: FUMDHAM.	15
FIGURA 1.9	– Toca do Estevo III ou da Onça.	15
FIGURA 1.10	– Mapa de localização da Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada. Fonte: FUMDHAM.	16
FIGURA 1.11	– Alguns painéis pictóricos da Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada e detalhe de coleta de amostra.	17
FIGURA 1.12	– Mapa de localização da Toca do Pinga da Escada. Fonte: FUMDHAM.	18
FIGURA 1.13	– Mancha recobrindo as pinturas e coleta de amostra de pigmento. Toca do Pinga da Escada.	19
FIGURA 1.14	– Toca da Baixa do Paulino I, com detalhes de pinturas e coleta de amostras.	20
FIGURA 1.15	– Mapa de localização da Toca da Igrejinha. Fonte: FUMDHAM.	20

FIGURA 1.16	– Mapa de localização da Toca do Barrigudo. Fonte: FUMDHAM.	21
FIGURA 1.17	– Mapa de localização da Toca da Pedra Solta da Serra Branca e Toca do Pau Dóia. Fonte: FUMDHAM.	23
FIGURA 1.18	– Mapa de localização da Lagoa da Jurubeba.	24
FIGURA 3.1	– A: espectros eletrônicos do complexo ferro-tiocianato e da solução diluída de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, para comparação; B: difratograma de raios X do pigmento raspado (Ha = hidroxiapatita); C-F: micrografias de MEV (C: fragmento de osso com resquícios de pigmento, aumento de 40X; D-F: concentração de pigmento em aumentos de 500(D), 2.000(E) e 5.000(F) vezes).	43
FIGURA 3.2	– Espectros EDS. A: osso; B e C: osso com pigmento vermelho; D: pigmento vermelho.	44
FIGURA 3.3	– Mapas químicos para Fe, O, Al, Si, Mg, P e Ca, mostrando a distribuição destes elementos.	45
FIGURA 3.4	– A: Espectro eletrônico do complexo ferro-tiocianato e espectro do suporte rochoso; B: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe , obtido a 298 K; C: Difratograma de raios X (Qz = quartzo); D: Pinturas rupestres do Arco do Covão. Resultados da amostra SAC.05.02.	47
FIGURA 3.5	– Micrografias de MEV das amostras SAC.05.01 (A-D) e SAC.05.02 (E-G), obtidas com aumentos de 1.000 (A e E), 3.000 (B), 5.000 (F), 10.000 (C e G) e 20.000 (D) vezes.	48
FIGURA 3.6	– Espectros EDS. A: área com presença de pigmento; B: área com presença de pigmento e fibras cilíndricas, C: fibra cilíndrica; D: rocha e resquícios de pigmento.	49
FIGURA 3.7	– Cortes estratigráficos das pinturas do Sítio Arco do Covão.	50

FIGURA 3.8	–	Imagens obtidas na lupa binocular e espectros eletrônicos das amostras de pigmentos do Sítio Pedra do Castelo.	51
FIGURA 3.9	–	Detalhe da amostra de pichação vermelho-escura (aumento de 25X) e espectro eletrônico do produto da reação com tiocianato em meio ácido.	52
FIGURA 3.10	–	Imagem obtida sob lupa binocular. Amostra SPC.06.05 com aumento de 12,5X.	53
FIGURA 3.11	–	Espectro EDS da amostra SPC.06.09 e imagem com aumento de 12,5X.	53
FIGURA 3.12	–	Resultados da amostra SPC.06.12. A: espectros eletrônicos da amostra e do suporte rochoso; B: espectro EDS; C-F: micrografias de MEV com aumentos de 100(C), 1.000(D), 5.000(E) e 15.000(F) vezes; G: imagem na lupa.	54
FIGURA 3.13	–	Amostra SLT(I).06.01. A: imagem de lupa com aumento de 6,5 X; B: corte estratigráfico; C: espectro eletrônico.	55
FIGURA 3.14	–	A: imagem de lupa da amostra SLT(I).06.04.; B: corte estratigráfico da amostra SLT(I).06.05; C: imagem de lupa da amostra SLT(I).06.05; D: espectros eletrônicos.	56
FIGURA 3.15	–	A: imagem de lupa com aumento de 25X; B-D: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(B), 4.000(C) e 20.000(D) vezes; E: espectro EDS; F: difratograma de raios X (OC = oxalato de cálcio hidratado).	57
FIGURA 3.16	–	Mapas químicos mostrando a distribuição do Ca, Mg, O, P, Si, Al, S, K e Fe na amostra SLT(II).06.07.	58
FIGURA 3.17	–	Resultados da amostra SCAP.06.15. A: imagem de lupa com aumento de 50X; B: corte estratigráfico; C-E: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(C), 5.000(D) e 10.000(E) vezes; F: espectro eletrônico; G: espectro EDS.	60

FIGURA 3.18	– Imagem da amostra SCAP.06.16 com aumento de 50X.	61
FIGURA 3.19	– Amostra SCAP.06.17. A: foto de lupa com aumento de 50X; B-E: micrografias de MEV com aumentos de 50(B), 200(C), 3.000(D) e 10.000(E) vezes; F: difratograma de raios X. Qz = quartzo; G: espectro EDS.	62
FIGURA 3.20	– Amostra SCAP.06.02(1). A: imagem de lupa com aumento de 50X; B: espectro eletrônico; C: difratograma de raios X (Qz = quartzo).	64
FIGURA 3.21	– Amostra SCAP.06.02(2). A: imagem de lupa com aumento de 50X; B: espectro eletrônico; C-E: micrografias de MEV com aumentos de 500(C); 5.000(D) e 8.000(E) vezes; F e G: espectros EDS.	65
FIGURA 3.22	– Amostra SCAP.06.03. A: imagem de lupa com aumento de 20X; B-G: micrografias de MEV com aumento de 50, 500, 2.000, 10.000, 20.000 e 30.000 vezes, respectivamente; H: espectro EDS; I: difratograma de raios X.	67
FIGURA 3.23	– Amostra SCAP.06.11. A: imagem de lupa com aumento de 20X; B: corte estratigráfico; C e D: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(C) e 7.000(D) vezes; E: espectro EDS; F: espectro eletrônico.	69
FIGURA 3.24	– Amostra SCAP.06.10. A: imagem de lupa com aumento de 32X; B: espectro eletrônico.	70
FIGURA 3.25	– Amostra SCAP.06.12. A e B: espectros EDS; C e D: imagens de lupa mostrando a mancha preta (C) e a superfície rochosa após o ataque ácido (D).	71
FIGURA 3.26	– Imagem de lupa da amostra SCAP.06.13. Aumento de 25X.	72

FIGURA 3.27	– Amostra SCAP.06.01. A: difratograma de raios X de fragmento sem mancha verde (Qz = quartzo); B-F: espectros EDS de área da eflorescência salina branca sem a mancha verde (B-D) e com a mancha verde (E-F).	73
FIGURA 3.28	– Micrografias de MEV da amostra de eflorescência salina branca sem a mancha verde. Aumentos de 100(A), 1.000(B), 5.000(C) e 10.000(D) vezes.	74
FIGURA 3.29	– Micrografias de MEV da amostra de eflorescência salina branca com a mancha verde. Aumentos de 50(A), 250(B), 1.000(C) e 1.500(D) vezes.	75
FIGURA 3.30	– Amostra SCAP.06.07. A: Imagem de lupa com aumento de 50X; B: espectro EDS da mancha preta; C-D: espectros EDS da rocha.	76
FIGURA 3.31	– Micrografias de MEV das amostras 77322 e 77323.	77
FIGURA 3.32	– Espectros EDS das amostras 77322 e 77323.	78
FIGURA 3.33	– Difratogramas de raios X das amostras 77321, 77322 e 77323. Qz = quartzo; Kt = caulinita.	79
FIGURA 3.34	– Mapas químicos mostrando a distribuição dos elementos Ca, P, Fe, Si, O, e Ti na amostra 77322.	80
FIGURA 3.35	– Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe das amostras 77321, 77322 e 77323 e as distribuições de campo hiperfino dos sextetos.	81
FIGURA 3.36	– Curvas TG/DTG/DTA da amostra 77322.	83
FIGURA 3.37	– Micrografias de MEV das amostras 77447 e 76380.	84
FIGURA 3.38	– Espectros EDS das amostras 77447 e 76380.	84
FIGURA 3.39	– Difratogramas de raios X das amostras 77447, 76379 e 76380. Qz = quartzo; Kt = caulinita.	86
FIGURA 3.40	– Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe das amostras 77447, 76379 e 76380 e a distribuição de campo hiperfino do sexteto das duas primeiras.	87
FIGURA 3.41	– Curvas TG/DTG/DTA das amostras 77447 e 76380.	89

FIGURA 3.42	– Micrografias de MEV das amostras 76906, 76908 e 76909.	90
FIGURA 3.43	– EDS das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909.	91
FIGURA 3.44	– Difratogramas de raios X das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909. Qz = quartzo; Kt = caulinita.	92
FIGURA 3.45	– Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909.	93
FIGURA 3.46	– Micrografias de MEV das amostras 77315 e 77316.	95
FIGURA 3.47	– Espectros EDS das amostras 77315 e 77316.	95
FIGURA 3.48	– Difratogramas de raios X das amostras 77315 e 77316. Qz = quartzo; Kt = caulinita.	96
FIGURA 3.49	– Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras 77313, 77315 e 77316 e as distribuições de campo hiperfino dos sextetos.	97
FIGURA 3.50	– Curvas TG/DTG/DTA da amostra 77316.	99
FIGURA 3.51	– Correlações entre pH e profundidade da amostra; entre acidez potencial e profundidade da amostra; entre pH, profundidade da amostra e acidez potencial; entre acidez potencial e pH.	101
FIGURA 3.52	– Espectro eletrônico do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio, correspondente a solução padrão de P com $0,3097 \text{ mg L}^{-1}$.	102
FIGURA 3.53	– Curva analítica para P, construída a 880 nm.	103
FIGURA 3.54	– Tempo de formação e estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio.	104
FIGURA 3.55	– Efeito da quantidade de massa da amostra.	105
FIGURA 3.56	– Efeito do tempo de agitação para obtenção do extrato.	106

RESUMO

ARQUEOQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DE PIGMENTOS, DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO E PALEOSSSEDIMENTOS DO PIAUÍ. Este trabalho apresenta o estudo químico de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Estado do Piauí, conhecido mundialmente por numerosas pinturas antigas em paredões rochosos. Amostras foram investigadas por espectroscopia Mössbauer de transmissão na temperatura de 298 K, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar, termogravimetria, análise térmica diferencial, reação de complexação com tiocianato e espectroscopia de absorção UV-Vis. Um método eficiente para a análise de fósforo em sedimentos usando espectrofotometria de absorção UV-Vis foi validado e aplicado para determinar os teores de fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos do Parque Nacional Serra da Capivara. As pinturas vermelhas em diversas tonalidades diferentes foram preparadas com ocre, essencialmente composto de uma mistura de argila e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os depósitos de alteração consistem principalmente de eflorescências salinas (são misturas de sais, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{C}_2\text{CaO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , cloretos e carbonatos), fuligem (carbono) e líquens. Os limites de detecção e quantificação foram $4,64 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ e $1,54 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. A recuperação (exatidão) do método variou de 95,75% a 105,70%. As concentrações de fósforo nos paleossedimentos variaram grandemente, mostrando seu potencial como indicador de atividade humana pré-histórica.

Palavras-chave: Arqueoquímica, pigmentos pré-históricos, paleossedimentos, espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

ARCHAEOCHEMISTRY APPLIED TO THE STUDY OF PIGMENTS, ALTERATION DEPOSITS AND PALAEOSEDIMENTS FROM PIAUÍ. This work presents the chemical study of pigments, alteration deposits and palaeosediments from Piauí State, known worldwide for numerous ancient rockwall paintings. Samples were investigated by transmission Mössbauer spectroscopy in the temperature of 298 K, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, scanning electronic microscopy, elemental analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, complexation reaction with thiocyanate and UV-Vis absorption spectroscopy. A efficient method for the analysis of phosphorus in sediments using UV-Vis absorption spectrophotometry was validated and applied to determine the inorganic phosphorus, organic phosphorus and total phosphorus contents in palaeosediments of the Serra da Capivara National Park. The red paintings in several different tonalities were prepared with ochre, essentially composed of a mixture of clay and hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The alteration deposits consist mainly of saline efflorescences (are mixtures of salts, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{C}_2\text{CaO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , chlorides and carbonates), soot (carbon) and lichens. The detection and quantification limits were $4.64 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ and $1.54 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$, respectively. The recovery (accuracy) of the method varied from 95.75% to 105.70%. The phosphorus concentrations in the palaeosediments ranged greatly, showing its potential as indicator of prehistoric human activity.

Keywords: Archaeochemistry, prehistoric pigments, palaeosediments, Mössbauer spectroscopy.

1 - INTRODUÇÃO



1 - INTRODUÇÃO

O Piauí é um dos estados mais ricos em acervo arqueológico do país, possuindo milhares de sítios, além da evidência de ocupação humana com mais de 50.000 anos (Guidon, 2007 e 2006; Santos *et al.*, 2003; Valladas *et al.*, 2003; Watanabe *et al.*, 2003; Parenti, 1996; Guidon *et al.*, 1996; Guidon e Delibrias, 1986). A maioria desses sítios é caracteristicamente de arte rupestre (Lage, 2007; Chiara, 2007; Lage *et al.*, 2007a; Guidon *et al.*, 2002; Pessis, 1999; Lage, 1999, 1996 e 1990; Guidon, 1985; Arnaud *et al.*, 1984; Guidon e Andreatta, 1980), embora também sejam encontrados sítios históricos, aldeias de agricultores ceramistas (Guidon *et al.*, 2007b), oficinas líticas, sítios paleontológicos (Guérin e Faure, 2004a e 2004b; Faure *et al.*, 1999; Guérin e Faure, 1999; Guérin *et al.*, 1996) e com enterramentos (Cavalcante *et al.*, 2005; Lessa e Guidon, 2002; Peyre *et al.*, 1998; Peyre, 1996). Boa parte deles são formações rochosas que serviam de abrigo, onde o homem pré-histórico deixou indícios de sua estada por meio de pinturas e gravuras, além de artefatos líticos e cerâmicos, dentre outros.

O potencial arqueológico do Piauí é conhecido internacionalmente devido às pesquisas realizadas na região do Parque Nacional Serra da Capivara (Figura 1.1), em São Raimundo Nonato, desde 1970, sob a direção de Niéde Guidon (Guidon, 2007, 2006, 2004, 2003 e 1984; Santos *et al.*, 2003; Valladas *et al.*, 2003; Guidon *et al.*, 2002; Arnaud *et al.*, 1984), embora outras regiões do Estado apresentem vestígios da mesma importância e beleza e que não foram ainda estudados.

1.1 – PROBLEMAS DE CONSERVAÇÃO DE ARTE RUPESTRE

A beleza e autenticidade das pinturas e gravuras rupestres estão sujeitas a vários problemas de conservação, tanto naturais quanto antrópicos (Lage *et al.*, 2007a; Figueiredo e Puccioni, 2006; Lage *et al.*, 2004/2005; Lage e Borges, 2003a e 2003b). A rocha suporte, em processo natural de degradação, está exposta à ação das chuvas, vento, sol, dentre outros fatores climáticos que provocam o aparecimento de eflorescência salina (depósito mineral) recobrindo as pinturas ou arrastando partículas do pigmento, além de ninhos de vespas, galerias de cupins e dejetos de animais típicos

da região, como o mocó (*Kerodon rupestris*), por exemplo. A eflorescência salina ocorre quando a rocha perde água de composição com a evaporação, pois essa água migra e arrasta os sais para a superfície, onde se depositam, cobrindo as pinturas e provocando a destruição da parede pintada. Esses depósitos salinos também podem resultar da água da chuva, que escorre do alto da parede e arrasta consigo sais solúveis ou insolúveis, pois ao evaporar deposita esses compostos na superfície rochosa.

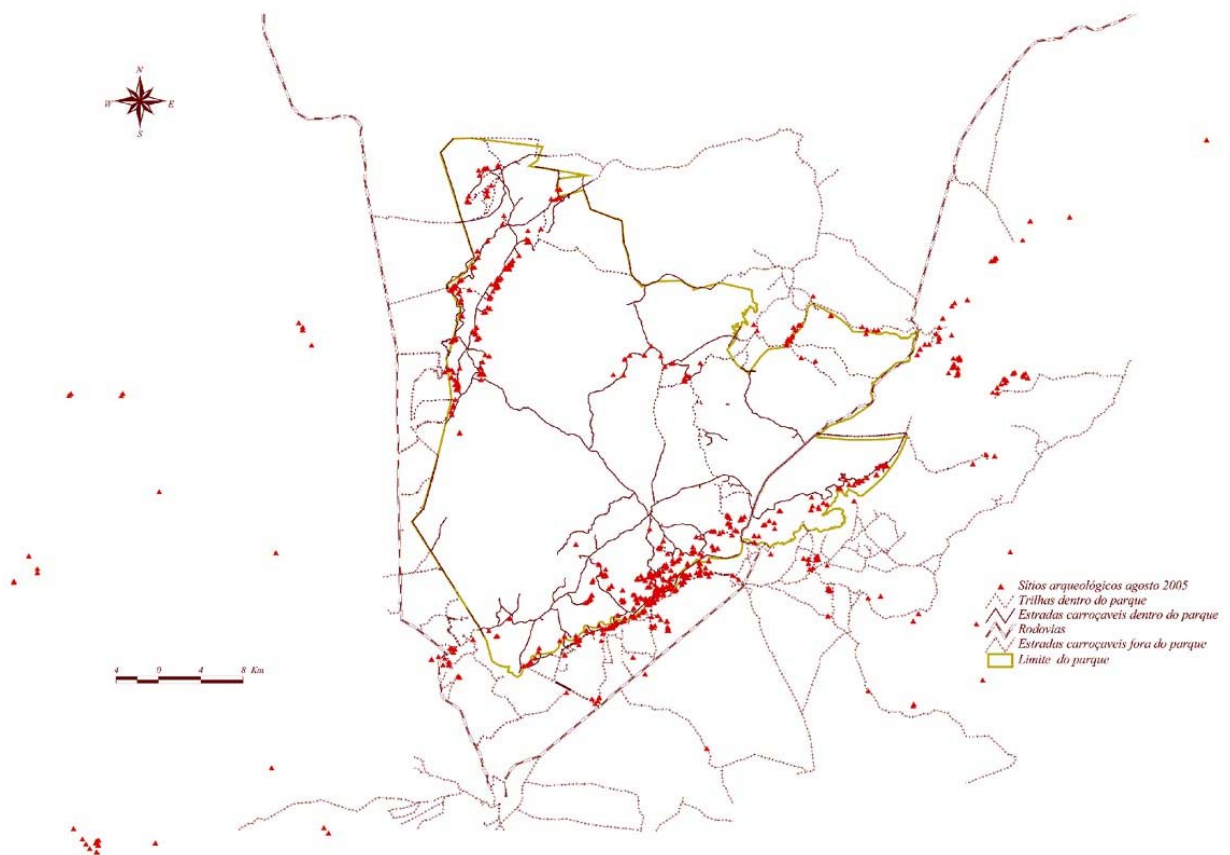


FIGURA 1.1 – Mapa do Parque Nacional Serra da Capivara com a localização dos sítios arqueológicos.

Observa-se também corriqueiramente a presença de manchas escuras (depósitos de fuligem) oriundas quase sempre de queimadas no entorno dos suportes pintados ou gravados, bem como de líquens (manchas de cores variadas, em decorrência da associação simbiótica de fungos e algas ou cianobactérias), associados com a presença de umidade.

Plantas grimpantes, presas às rochas, também se constituem em grave problema de conservação, pois suas raízes abrem fissuras, ou preenchem aquelas já existentes no suporte, levando ao alargamento das mesmas e conseqüentemente causando deslocamentos, além de criarem um microclima favorável à proliferação de microorganismos, bem como podendo avançar sobre os painéis, recobrando as pinturas pré-históricas.

1.2 - JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO

Os sítios arqueológicos são patrimônio cultural da humanidade, pois possuem, dependendo de sua característica, valor universal excepcional do ponto de vista científico, histórico, estético, etnológico ou antropológico.

É justo, portanto, que a população tenha acesso a esse bem cultural. Contudo, as ações antrópicas, associadas à degradação natural, ao intemperismo e aos diversos produtos de alteração podem levar rapidamente ao completo desaparecimento desses sítios. Dessa forma, um estudo, preferencialmente anterior à abertura para visitação pública, se faz necessário, pois os sítios arqueológicos, mais que locais de concentração de vestígios, são testemunhos do desenvolvimento cultural da humanidade e conseqüentemente da evolução das tecnologias, tanto as de sobrevivência como as ligadas à vida espiritual.

A crescente procura pelo turismo arqueológico exige um certo apressamento desses estudos, pois, além do aceleração das ações antrópicas, que destróem os testemunhos, como já relatado, há a carência de dados científicos sobre os vestígios contidos nos sítios pré-históricos, já que os visitantes mostram-se sempre muito interessados em informações sobre os pré-históricos.

O estudo de paleossedimentos pode explicar a ausência de vestígios orgânicos e pode fornecer, dentre outros dados, importantes marcadores de ocupação humana pré-histórica.

O uso de níveis de fósforo no solo, como indicador de atividade humana antiga, origina-se da premissa básica de que a deposição superficial de matéria orgânica, que contém fósforo orgânico, aumenta durante a ocupação humana.

Diversos trabalhos de geoarqueologia e geoquímica têm abordado o uso do fósforo como marcador de atividade humana (Beach *et al.*, 2006; Marwick, 2005; Terry *et al.*, 2004; Shahack-Gross *et al.*, 2004; Sarris *et al.*, 2004; Macphail *et al.*, 2004; Parnell *et al.*, 2004; Schlezinger e Howes, 2000; Costa e Kern, 1999), levando sempre em consideração o aumento da concentração das formas de fósforo, geralmente associadas com análises de concentração de nitrogênio, carbono orgânico e matéria orgânica. Holliday e Gartner (2007) reportaram recentemente que a ampla variedade de métodos desenvolvidos, tanto em ciência do solo quanto em arqueologia, para extrair e medir fósforo no solo, resulta em uma grande quantidade de dados e uma ampla forma de interpretações, mas também confusão considerável sobre a não apropriação de métodos e terminologia.

Assim sendo, uma validação de metodologia analítica para determinação das formas de fósforo nos sedimentos arqueológicos faz-se necessária, para maior segurança e confiabilidades dos resultados obtidos.

Os dados coletados servirão para ajudar a traçar um esboço da pré-história regional, o qual vem sendo completado de modo a permitir, ao término dos estudos multi e interdisciplinares, contar a história desde a chegada dos primeiros grupos humanos até os dias atuais (Guidon, 2003).

1.3 - OBJETIVOS

Face às justificativas apresentadas, o objetivo geral deste trabalho é:

- Estudar pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos de sítios arqueológicos do Piauí.

Como objetivos específicos, pretende-se:

- Empregar técnicas analíticas como espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorção molecular UV-visível, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria,

análise térmica diferencial e análise elementar no estudo de vestígios arqueológicos, procurando conhecê-los tanto quanto possível;

- Validar metodologia analítica para determinar as concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos, através de espectrometria de absorção molecular UV-visível;
- Determinar o pH das amostras de paleossedimentos, mediante o uso de solução de CaCl_2 ;
- Determinar acidez extraída com KCl por titulação volumétrica com NaOH;
- Examinar amostras sob lupa binocular e realizar corte estratigráfico.

1.4 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica espectroscópica nuclear, em que o isótopo ^{57}Fe é a principal sonda, considerando-se as propriedades favoráveis e a abundância isotópica natural de 2,17 dag kg^{-1} , e consiste fundamentalmente na absorção gama ressonante sem recuo nuclear (Fabris e Coey, 2002; Ferreira, 1995).

Os parâmetros hiperfinos são resultantes das alterações de energia dos níveis eletrônicos e nucleares que ocorrem devido à existência das interações de campos elétricos e magnéticos com os momentos nucleares. Essas interações envolvem variações de energia tipicamente da ordem de 10^{-8} eV e, por isso, são chamadas de hiperfinas. As interações hiperfinas de interesse para a espectroscopia nuclear são monopolar elétrica, quadrupolar elétrica e dipolar magnética, sendo que elas podem manifestar-se, e geralmente o fazem, simultaneamente. Portanto, as interações hiperfinas podem ser divididas em dois grupos: um proveniente de interações elétricas e o outro de interações magnéticas (Fabris e Coey, 2002; Ferreira, 1995).

A interação magnética ocorre pelo acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo com o campo magnético gerado pelos elétrons, enquanto que a interação elétrica ocorre pelo acoplamento entre os momentos de quadrupolo do núcleo com o gradiente de campo elétrico. Devido a essas interações, o núcleo Mössbauer pode ser utilizado como uma sonda que reage à ação dos campos da

vizinhança. Essas interações determinam o espectro de energia nuclear, que pode ser experimentalmente medido (Fabris e Coey, 2002; Ferreira, 1995).

Em relação aos parâmetros hiperfinos, muito genericamente, pode-se associar o deslocamento isomérico, δ , com o estado de oxidação do átomo-sonda ou com a eletronegatividade do ligante químico. O desdobramento quadrupolar, Δ , na interação elétrica pura, ou o deslocamento quadrupolar, ϵ , no caso de interações elétrica e magnética combinadas, refletem o desvio da simetria da distribuição de cargas em torno do núcleo, do arranjo esférico. A medida do campo magnético hiperfino, B_{hf} , reflete a ação de um campo magnético sobre o núcleo-sonda. Esse campo magnético pode ter origem na própria esfera eletrônica do átomo ou ser externamente aplicado sobre a amostra por ação de um ímã (Fabris e Coey, 2002).

1.5 - SÍTIOS ESTUDADOS

Morro dos Ossos

O sítio arqueológico Morro dos Ossos, localizado nas coordenadas 5°29'27" de latitude sul e 41°01'32" de longitude oeste, situa-se no município de São Miguel do Tapuio, região leste do Piauí, rica em remanescentes pré-históricos (Cavalcante *et al.*, 2005; IPHAN, 2004). Apesar do difícil acesso, este sítio já se encontra bastante antropizado, já que a população das áreas circunvizinhas o utilizam como local de pagamento de promessas, onde colocam cruzeiros, acendem velas, depositam ex-votos e soltam fogos de artifícios, pois na superfície há material ósseo que foi pintado utilizando-se pigmento de cor vermelha, na mesma tonalidade que as pinturas realizadas na parede do abrigo (Figura 1.2).

Trata-se de um pequeno abrigo sob rocha, localizado em alto de vertente, em cujo solo rochoso acham-se dispersas ossadas humanas pintadas em vermelho, pertencentes a vários indivíduos. Dentre os ossos observados verificou-se a presença de mandíbulas, fêmur, tíbias, patela e vértebras.

A parede do abrigo apresenta um painel pintado em vermelho com representações de segmentos paralelos de reta, pouco elaborados, sugerindo a utilização de ocre na forma de bastonete. A constituição arenítica do abrigo favorece o

péssimo estado de conservação da parede com a presença de inúmeros depósitos de alteração e deslocamentos em diferentes espessuras. Ações antrópicas também têm contribuído para a depredação do sítio, especialmente pelo lixo deixado pelos peregrinos e prováveis ações vândalas de remoção de material arqueológico.

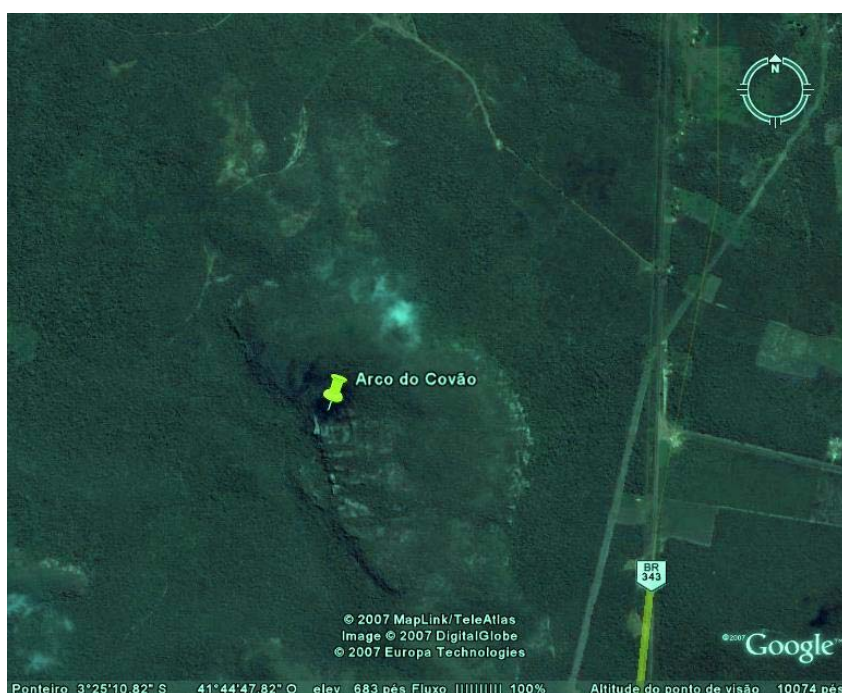
Apesar dos ossos estarem expostos ao ar livre, depositados diretamente no solo rochoso, sem a proteção de uma urna funerária, estão bem preservados, fato ocorrido provavelmente devido ao clima extremamente seco da região e ao solo ácido que não favorece a proliferação de microorganismos. Também não há evidência de nenhum tipo de marcas de agressão como cortes, perfurações ou fraturas nas ossadas. No entanto, não correspondem a esqueletos humanos completos, faltam alguns ossos, entre os quais os crânios, possivelmente em decorrência de vandalismo ou a presença de animais que porventura tenham estado no local.



FIGURA 1.2 – Sítio Morro dos Ossos, com detalhes dos ossos humanos pintados e do painel rupestre.

Arco do Covão

Um dos maiores, mais belos e importantes sítios do Centro-Norte do Piauí, medindo 70 metros de comprimento, o Arco do Covão (coordenadas 3°25'18", de latitude sul, e 41°45'01", de longitude oeste), localiza-se em um ponto estratégico para os turistas que seguem rumo ao litoral piauiense. O abrigo, comportando cerca de 1000 pinturas pré-históricas, situa-se na Serra do Morcego, município de Caxingó (Figura 1.3). O cuidado com que foram realizados alguns dos grafismos, a grande dimensão e as formas variadas que apresentam são características que se sobressaem à análise do observador. Circundado por uma densa vegetação de palmeiras e um pequeno córrego que as permeia, o ambiente do sítio transmite ao visitante uma sensação de paz e o transporta ao passado. Um extenso arco rochoso completa o cenário representado pelo grande quadro artístico em que se transformou o paredão lateral, pontilhado de vermelho, às vezes combinado com o amarelo, no qual o homem pré-histórico expressou, com desenvoltura, suas habilidades artísticas, sua cultura, seus



sentimentos e os saberes de seu tempo.

FIGURA 1.3 – Imagem de satélite com a localização do Sítio Arco do Covão. Fonte: Google Earth.

Acredita-se que os autores das pinturas faziam incursões ao litoral, pois deixaram marcado na pedra o indício de que o conheciam: uma representação de lagosta, único exemplar do gênero nas pinturas pré-históricas na área. O emaranhado das formas indica que o local foi freqüentado por diferentes populações, em períodos

sucessivos, aumentando assim a importância do mesmo para os estudos da pré-história.

O suporte rochoso do Sítio Arco do Covão é constituído por um arenito muito friável, cimentado com uma matriz feldspática, que se encontra em acelerado processo de degradação. Além disso, esse Sítio apresenta diversos problemas de conservação de arte rupestre, tais como galerias de cupins, ninhos de vespas e eflorescências salinas.

Quando o Arco do Covão foi descoberto, em 1986, apresentava uma densa cortina de plantas grimpantes, tais como *Ficus* sp (Moraceae), *Philodendron* sp (Araceae) e *Begonia* sp (Begoniaceae), recobrando a maior parte dos painéis pré-históricos. Como consequência, um trabalho de limpeza foi realizado, entre 1997 e 1998, visando a retirada das raízes que avançavam gradativamente e já cobriam cerca de 90% das pinturas (Lage *et al.*, 1999) (Figura 1.4).



FIGURA 1.4 – Painéis recobertos por raízes de plantas grimpantes e após o trabalho de conservação de arte rupestre. Arco do Covão.

Pedra do Castelo

O Sítio Pedra do Castelo é uma gruta que foi descoberta em 1796, distante 20 km da sede do município de Castelo do Piauí, nas coordenadas 5°12'16" de latitude sul e 41°40'38" de longitude oeste, possuindo cerca de 15 metros de altura e aproximadamente 300 de perímetro (Figura 1.5). A gruta contém vários salões escuros, interligados por corredores mais claros iluminados por uma abertura natural no teto (chamada de clarabóia). Uma grande sala atravessa a pedra de lado a lado e nela os mortos eram sepultados até poucos anos atrás. Outra sala menor – a dos anjos – servia de cemitério de crianças. Chega-se ao teto do monumento por meio de uma escada tosca, natural, escavada na própria pedra. Uma vez no topo, verifica-se que o teto é plano e revestido de capim agreste. Essas características fornecem ao local um misto de encantamento e magia, local de rituais fúnebres e ecumenismo, que consegue congrega diferentes formas de professar a fé.



FIGURA 1.5 - Sítio Pedra do Castelo e alguns detalhes internos.

A tradição oral atribui ao local um caráter fantasmagórico, de modo que os populares referem-se muito ao monumento, de forma lendária, como sendo um reino encantado. Segundo uma lenda corrente ainda hoje, reis e princesas realizavam ali festas barulhentas, cujos ruídos são ouvidos, às vezes, na calada da noite, por quem se arrisca a aproximar-se do “castelo”. Atualmente acontecem no sítio rituais católicos como missas, batizados e casamentos, além de rituais evangélicos e de umbanda. O monumento também recebe peregrinos que pagam promessas e acendem velas. Um dos fatos mais curiosos talvez seja o costume dos populares de fazer chá da Pedra do Castelo, pois a consideram milagrosa. É comum as pessoas rasparem e/ou retirarem fragmentos da rocha para fazer chá, na crença de ficarem curadas de males do corpo ou da alma.

No entanto, fato é que o Sítio Pedra do Castelo revela a presença do homem pré-histórico através das pinturas e gravuras rupestres ali deixadas nas paredes e teto do abrigo. Os artistas pré-históricos realizaram pinturas com as mais variadas formas, como grafismos puros e geometrizados, em diversas tonalidades de vermelho. Em alguns blocos do solo do abrigo foram executadas gravuras, utilizando-se a técnica da raspagem, fato que sugere a presença de grupos culturais diferentes no mesmo sítio. Pelas condições de habitabilidade que oferece, acredita-se que o local deve ter sido usado como moradia.

As práticas decorrentes da ocupação desordenada em tempos atuais, além de transformarem a Pedra do Castelo em cemitério e ponto de peregrinação, associadas à presença de animais domésticos, como suínos, caprinos e bovinos, revolveram o solo, danificando as camadas arqueológicas mais externas.

Mesmo não havendo qualquer estrutura que ofereça um mínimo de apoio para o turista, há muito a Pedra do Castelo consagrou-se como área de visitação pública, apesar de estar em área de propriedade particular. Centenas de pessoas visitam o local, geralmente em ônibus alugados. Essa prática tem agravado muito os problemas de conservação, uma vez que o sítio não foi preparado para tal fim, nem tampouco há vigilância alguma, ficando o monumento geológico e as pinturas à mercê dos que desejam deixar marcada a sua passagem pelo local com alguma grafiteagem. A

gravidade de tal prática é tamanha, que praticamente não existem mais grafismos pré-históricos intactos.

Letreiro dos Tanques I e II

Os sítios arqueológicos Letreiro dos Tanques I e II situam-se no município de Juazeiro do Piauí. O Sítio Letreiro dos Tanques I, localizado às margens do Riacho dos Tanques, nas coordenadas UTM 24M 0213848 e 9451496 N, é um abrigo sob rocha arenítica com pinturas de grafismos puros, realizados em diferentes tonalidades de vermelho e alaranjado (Figura 1.6). Além disso, também existem gravuras realizadas pela técnica de picoteamento (SEINFRA, 2006).

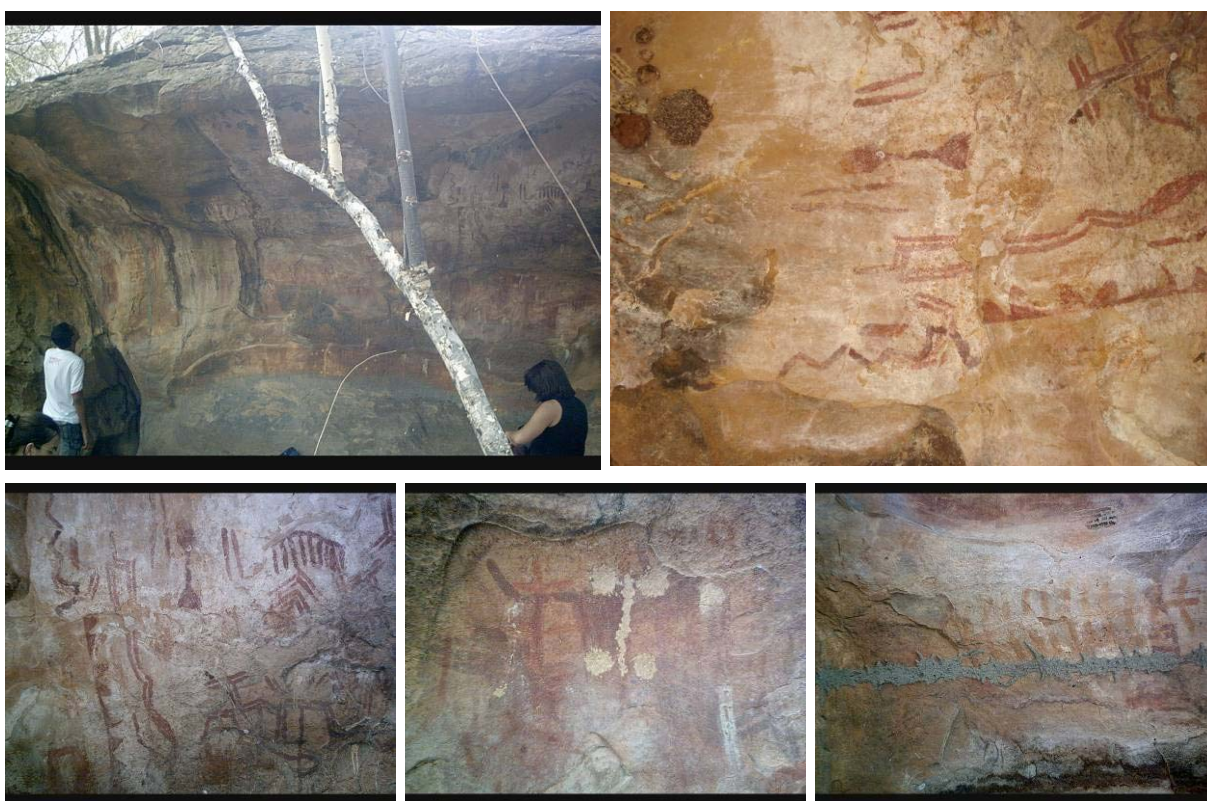


FIGURA 1.6 – Sítio Letreiro do Tanque I, com detalhes de pinturas e depósitos de alteração.

O Sítio Letreiro dos Tanques II, localizado nas coordenadas UTM 24M 0213814 e 9451454 N, é um abrigo sob rocha com pinturas rupestres miniaturizadas

na cor vermelho-claro e possui grande quantidade de carimbos de mãos (Figura 1.7). Há também superposição de gravuras realizadas por picoteamento (SEINFRA, 2006).



FIGURA 1.7 – Sítio Letreiro dos Tanques II, com detalhes de pinturas e depósitos de alteração.

Os dois sítios, apesar do difícil acesso, encontram-se em avançado estado de degradação, possuindo diversos produtos de alteração, tais como ninhos de vespas, galerias de cupins e depósitos minerais, alguns deles sobrepondo os registros rupestres.

Toca do Estevo III ou da Onça

A Toca do Estevo III ou da Onça (também chamada de Toca do Estevão III) foi descoberta em 1979, na região do Gongo, nas coordenadas UTML 781805 e UTMN 9045400 (Figura 1.8). O abrigo pintado (Figura 1.9), com extensão de 40 m de comprimento, posicionado no sentido norte-sul, com abertura para o oeste, possui água em um caldeirão localizado a 800 m (Arnaud *et al.*, 1984).

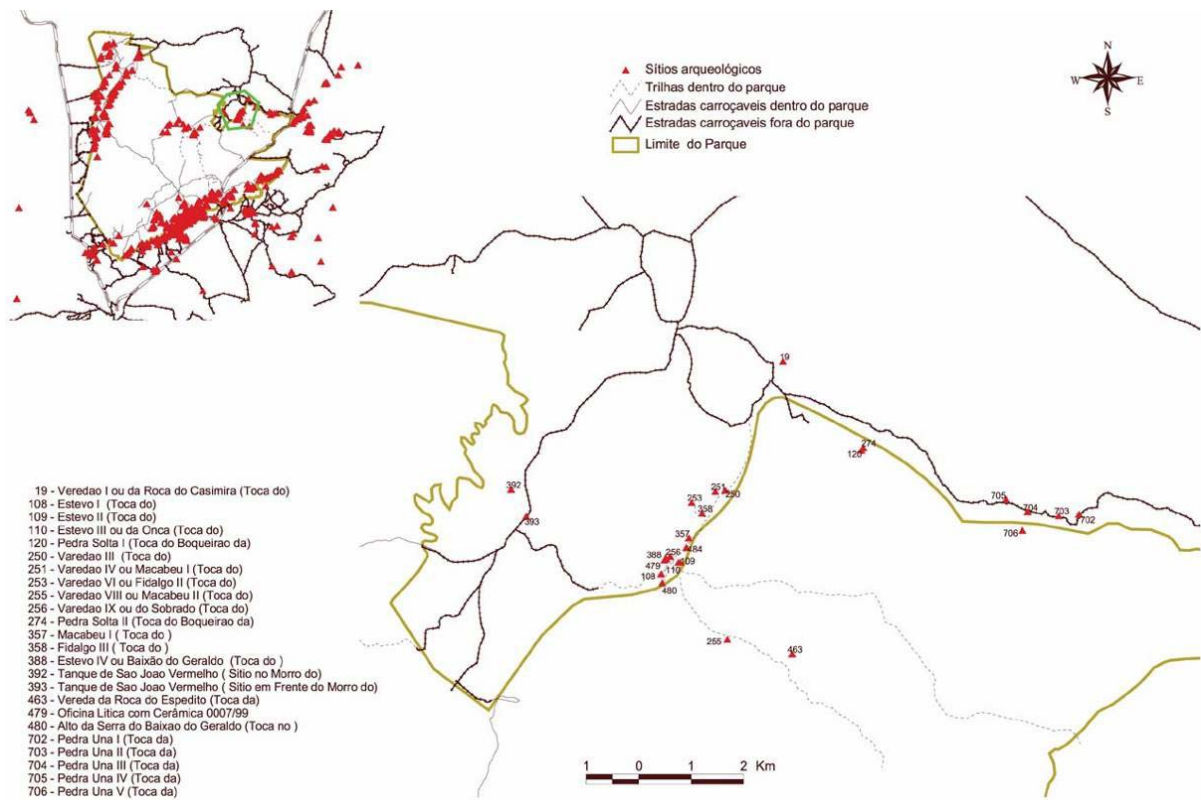


FIGURA 1.8. Mapa de localização da Toca do Estevo III. Fonte: FUMDHAM.



FIGURA 1.9 - Toca do Estevo III ou da Onça.

Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada

A Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (coordenadas UTML 768877 e UTMN 9022398) possui os vestígios mais antigos da presença humana nas Américas (Figura 1.10) (Guidon, 2006; Santos *et al.*, 2003). As paredes deste monumento da pré-história revelam um verdadeiro registro de comunicação que grupos humanos pintaram durante milênios, de sorte que a síntese visual de uma história, escrita durante 29.000 anos, sobreviveu a violentas alterações climáticas e ações antrópicas.

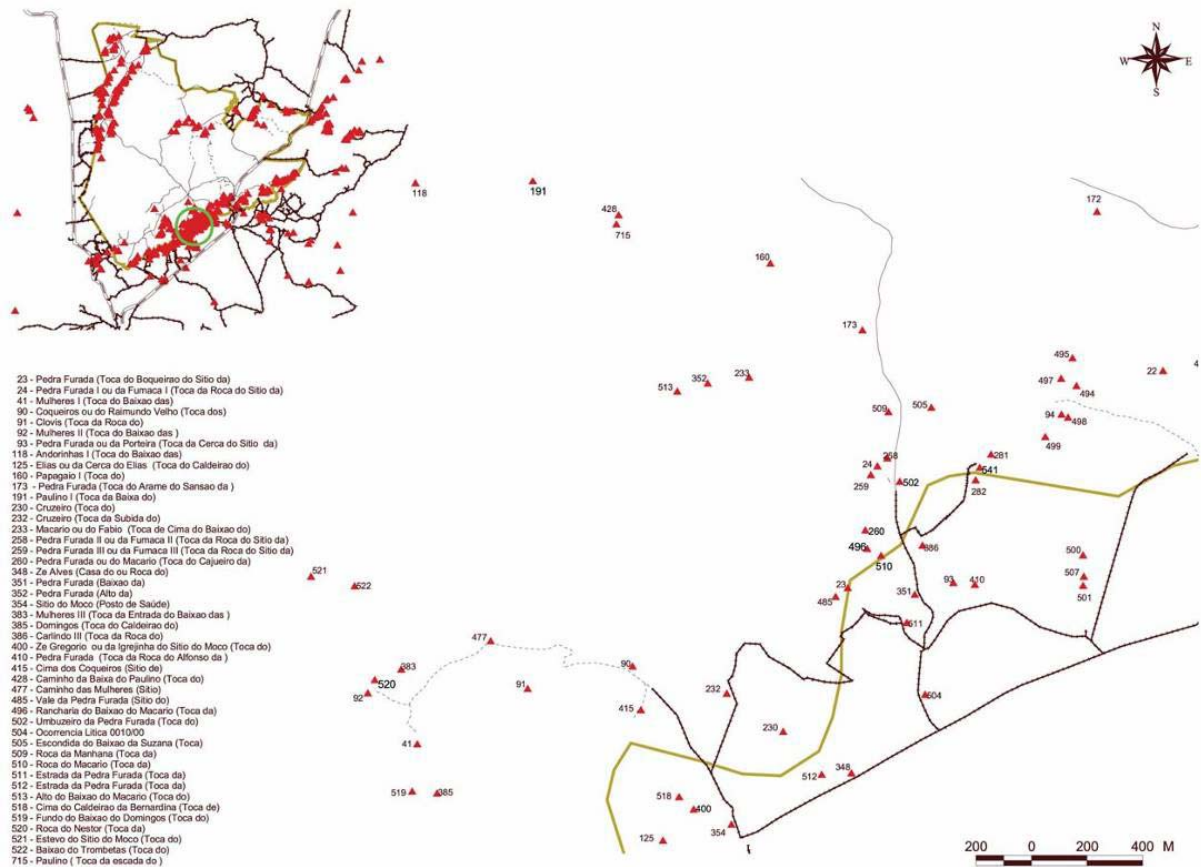


FIGURA 1.10 – Mapa de localização da Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada. Fonte: FUMDHAM.

O paredão está em avançado estado de desagregação e nos setores laterais aparecem afloramentos de sais responsáveis pelo desprendimento de estratos da superfície rochosa.

O abrigo possui aproximadamente 75 m de altura por 70 m de comprimento e as pinturas estão distribuídas sobre toda a parede em alturas variáveis em relação ao solo atual, chegando até a 8 m do chão. O sítio apresenta cerca de 1200 representações pictóricas figurativas nas cores amarela, cinza, branca e, predominantemente, vermelha (Lage e Borges, 2003b), pertencentes à Tradição Nordeste, e nele acham-se representadas as características dos diversos momentos evolutivos dessa tradição (Figura 1.11).



FIGURA 1.11 - Alguns painéis pictóricos da Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada e detalhe de coleta de amostra.

Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada

A Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada (coordenadas UTML 768622 e UTMN 9033591) é um pequeno abrigo com expressivas figuras humanas em ação e formas animais, como a onça. Um painel em especial chama a atenção neste

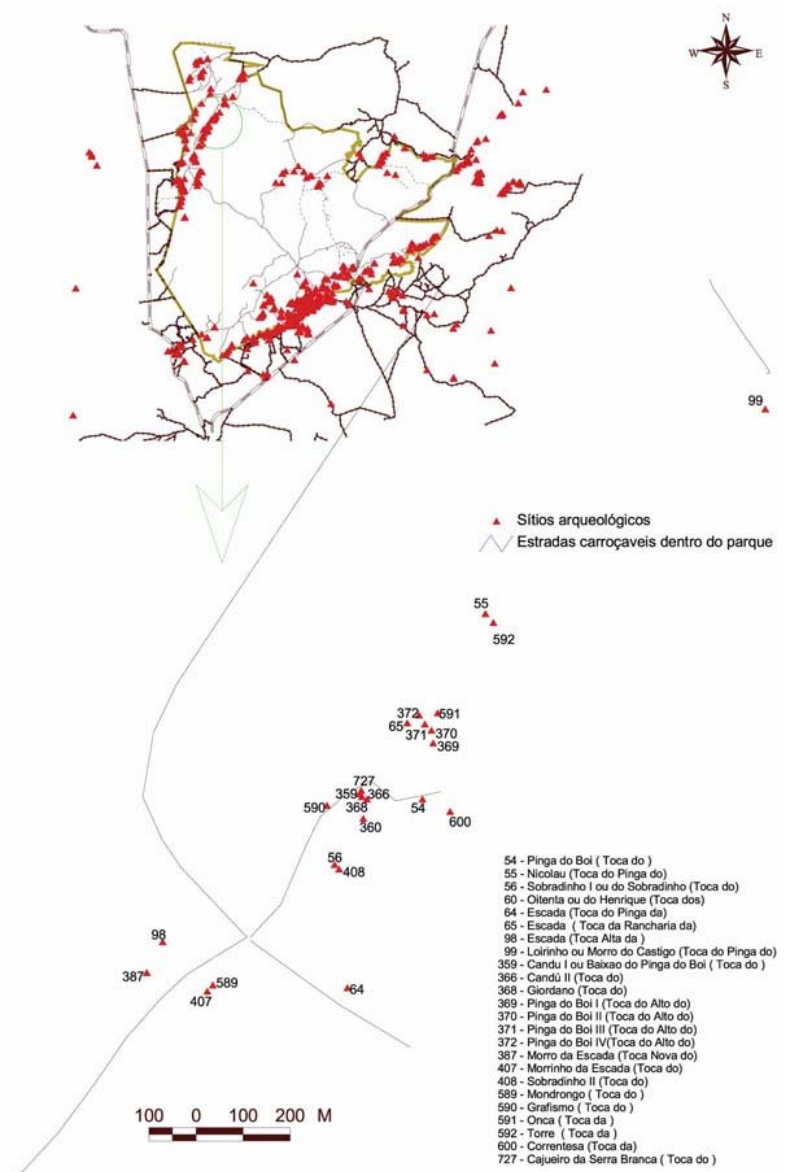
sítio, pois retrata, com um grande domínio de perspectiva, uma fila de emas (http://www.fumdam.org.br/sitios/toca_fundo_bpf.asp).

Após dois meses intensivos de escavação no ano de 2001, foram evidenciados mais de 70 grafismos pintados na parte da parede que estava coberta por sedimentos. Duas lâminas metálicas de faca, de origem européia, fragmentos de cerâmica, carvões, fragmentos de conchas de rio e poucas peças líticas foram encontradas no decorrer da escavação.

Toca do Pinga da Escada

A Toca do Pinga da Escada está situada nas coordenadas UTML 755158 e UTMN 9053160, a 387 m de altitude. É um sítio de pinturas e gravuras rupestres, realizadas no paredão de um estreito *canyon*, que foi um dos afluentes da margem direita do rio fóssil da Serra Branca (Figura 1.12). A base do paredão, onde estão os painéis de arte rupestre, é protegida por um pequeno teto que forma um abrigo sob rocha de dimensões mínimas, de forma que a linha de chuva passa a 5 m do paredão (Guidon *et al.*, 2007a).

FIGURA 1.12 – Mapa de localização da Toca do Pinga da Escada. Fonte: FUMDHAM.



A equipe de conservação de arte rupestre assinalou um problema afetando os painéis da Toca do Pinga da Escada: a umidade, durante a estação chuvosa, permite o crescimento de líquens sobre gravuras e pinturas (Figura 1.13). Durante a seca, os líquens morrem e formam uma película negra que cobre as figuras. Além disso, a parte superior do paredão está muito erodida e nas fendas se desenvolveram vegetais. As raízes de algumas dessas plantas desceram e atingiram a área com arte rupestre. (Guidon *et al.*, 2007a).



FIGURA 1.13 – Mancha recobrando as pinturas e coleta de amostra de pigmento. Toca do Pinga da Escada.

Toca da Baixa do Paulino I

A Toca da Baixa do Paulino I é um abrigo descoberto em 1986, localizado na Serra Talhada, nas coordenadas UTML 767706 e UTMN 9023913. Nada consta na literatura sobre este sítio, o qual contém grande quantidade de eflorescência salina branca avançando sobre as pinturas (Figura 1.14).

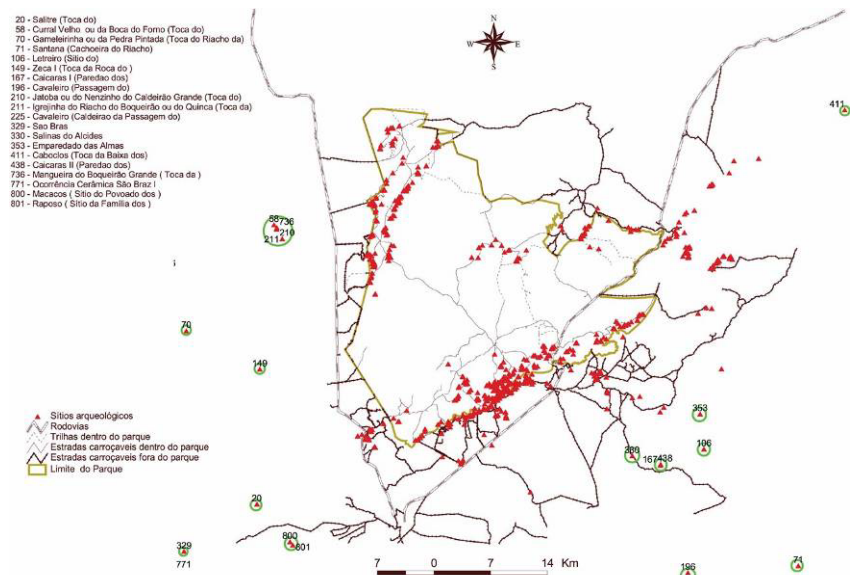


FIGURA 1.14 – Toca da Baixa do Paulino I, com detalhes de pinturas e coleta de amostras.

Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão ou do Quincas

Este sítio, descoberto em 1983, está localizado nas coordenadas UTM 736618 e UTMN 9046237, no Riacho do Boqueirão.

FIGURA 1.15 – Mapa de localização da Toca da Igrejinha. Fonte: FUMDHAM.



Toca do Barrigudo

A Toca do Barrigudo, situada no Município de Coronel José Dias, nas coordenadas UTML 784137 e UTMN 9025716, localiza-se no Serrote da Bastiana, região do Parque Nacional Serra da Capivara (Figura 1.16).

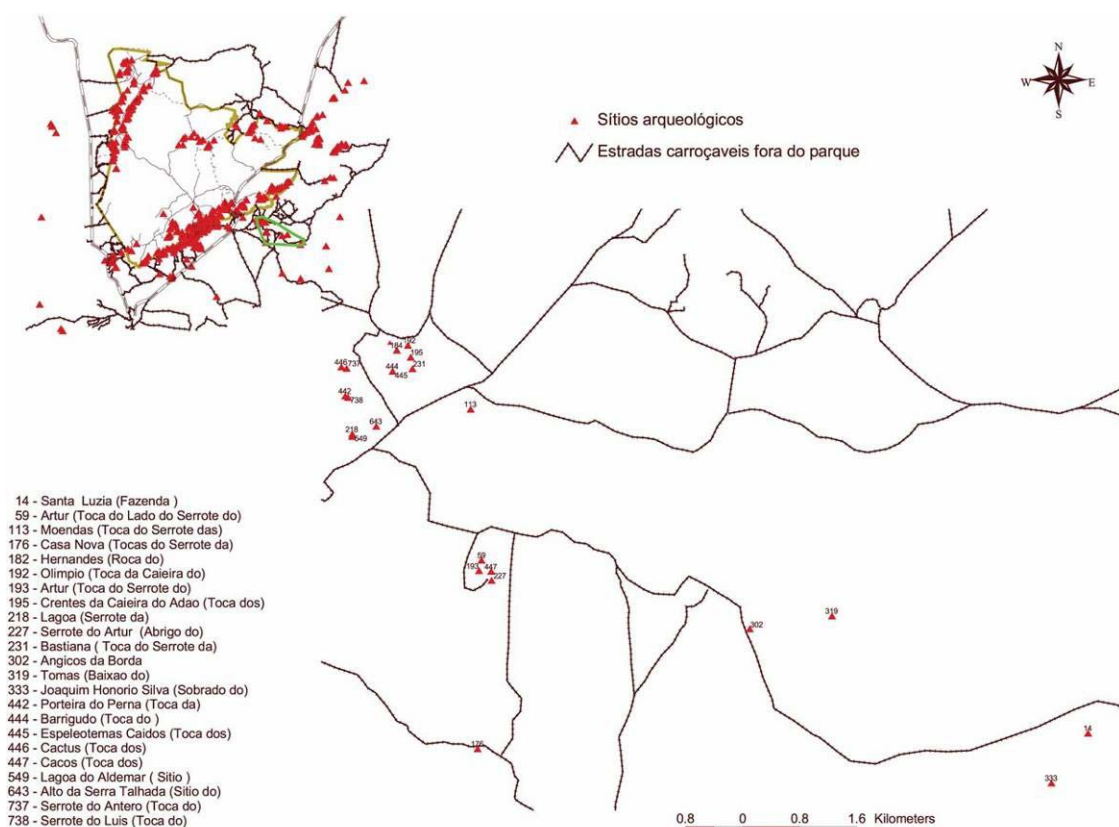


FIGURA 1.16 – Mapa de localização da Toca do Barrigudo. Fonte: FUMDHAM.

Esta toca foi descoberta em 1998 e escavada em 2002, 2005 e 2006, evidenciando carvões, ossos de um *Scelidodon* e 4 sepultamentos humanos. A falta de colágeno não permitiu a datação dos esqueletos humanos.

O crânio, a mandíbula e os ossos dos membros do *Scelidodon* foram estudados por Guérin e Faure (2004a), os quais demonstraram tratar-se de uma nova espécie, *Scelidodon piauiense* nov. sp., de sorte que esta descoberta aumenta muito a área de distribuição do gênero *Scelidodon* durante o Pleistoceno.

Os locais em que foram encontrados os esqueletos humanos e as profundidades respectivas estão sumarizados na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 – Esqueletos humanos encontrados na Toca do Barrigudo.

Esqueleto	Local	Profundidade (m)
1	Trincheira 1	2,51
2	Trincheira 1	2,57
3	Extensão 2	2,66
4	Toca	2,20

Além disso, uma amostra de sedimento com carvão, coletada a 82 cm de profundidade (trincheira 2), forneceu uma datação ^{14}C de 5320 ± 60 anos BP (Beta Analytic 167193) e outra amostra de carvão, coletada na 12ª decapagem do setor 1, forneceu uma datação ^{14}C de 7060 ± 50 anos BP (Ua – 20282).

Toca da Pedra Solta da Serra Branca

A Toca da Pedra Solta da Serra Branca, descoberta em 1975, localiza-se no vale da Serra Branca, nas coordenadas UTML 753467 e UTMN 9051715 (Figura 1.17). Este sítio foi escavado no ano de 2002, fornecendo vestígios líticos, cerâmicos e carvão, além de uma carapaça de tatu (em superfície).

Toca do Pau Dóia

A Toca do Pau Dóia foi descoberta em 2001, na Serra Branca. Trata-se de um abrigo situado nas coordenadas UTML 753916 e UTMN 9051389 (Figura 1.17), escavado em dois setores, onde as pinturas encontravam-se quase soterradas. As escavações evidenciaram novas pinturas na parede e uma primeira camada de ocupação foi encontrada a 110 cm de profundidade, fornecendo 2 peças líticas e 4 amostras de carvão. Uma segunda camada ocorreu a 120 cm de profundidade, tendo sido encontradas duas peças líticas e 3 amostras de carvão. Em razão da instabilidade dos cortes, a escavação foi parada a 6 m de profundidade (Guidon *et al.*, 2002).

Na profundidade de 160 cm da superfície foi obtida uma amostra de carvão que foi datada pelo ^{14}C em 7730 ± 60 anos BP (Beta Analytic 168603). A presença de grandes blocos levou a abertura de uma trincheira na extremidade oeste do setor 01, perpendicular ao mesmo. Abaixo da concentração de blocos a escavação continuou ainda por 430 cm, quando a base da rocha, fora da área abrigada, foi alcançada (Guidon *et al.*, 2002).

No setor 02 a escavação mostrou o mesmo tipo de estratigrafia e evidenciou 193 peças líticas e 57 amostras de carvão. Na parte enterrada da parede foram encontradas algumas figuras rupestres em péssimo estado de conservação. Neste setor a base da rocha não foi alcançada, pois a escavação foi interrompida a 310 cm de profundidade. A 280 cm de profundidade em relação a superfície, uma amostra de carvão encontrada junto a duas lesmas, decapagem 12, foi datada pela Beta Analytic (171278) em 7430 ± 50 anos BP (Guidon *et al.*, 2002).

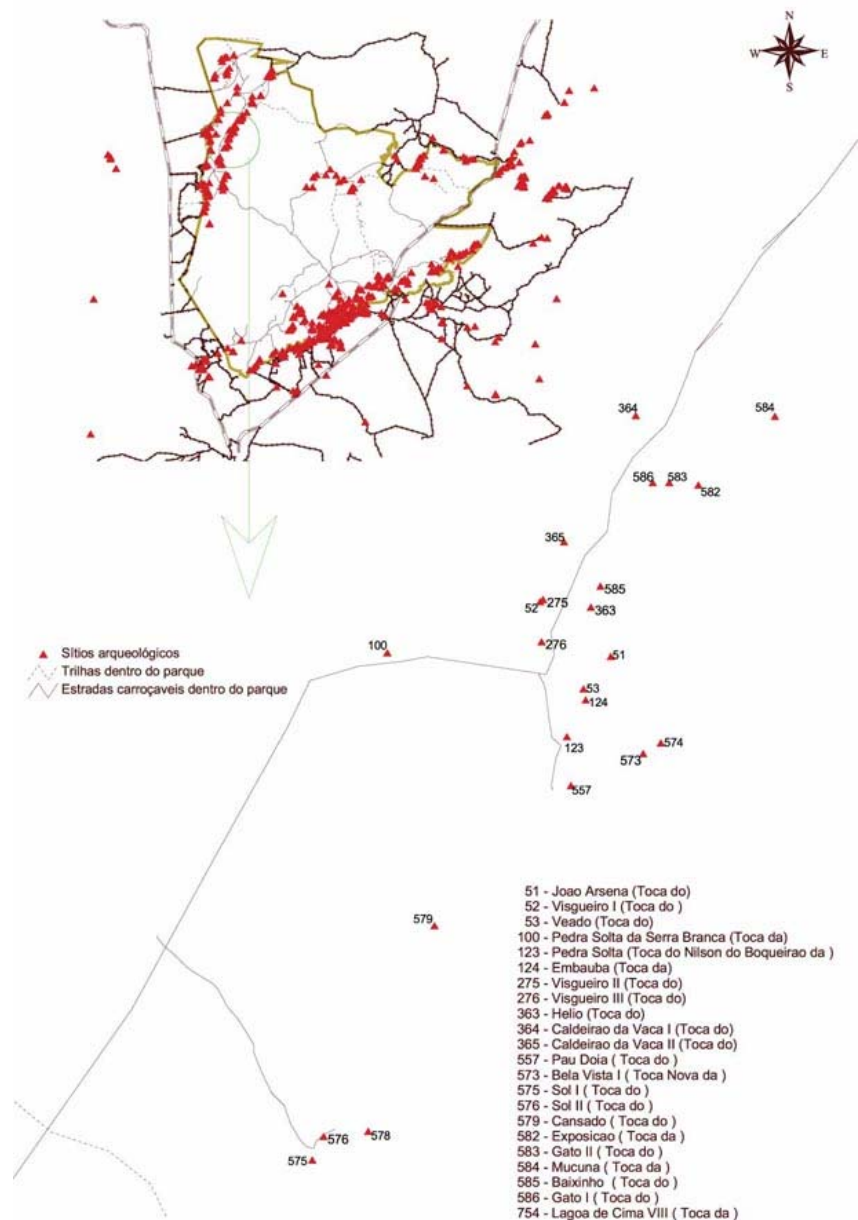


FIGURA 1.17 – Mapa de localização da Toca da Pedra Solta da Serra Branca e Toca do Pau Dóia.

Fonte: FUMDHAM.

Lagoa da Jurubeba

A Lagoa da Jurubeba, descoberta em 2002, está localizada na Fazenda Jurubeba, nas coordenadas UTML 763999 e UTMN 9018764 (Figura 1.18). Uma trincheira foi aberta e amostras de sedimentos foram coletadas entre 50 cm e 2,0 metros. Há uma datação ^{14}C de 4120 ± 60 anos BP (Beta Analytic 167024).

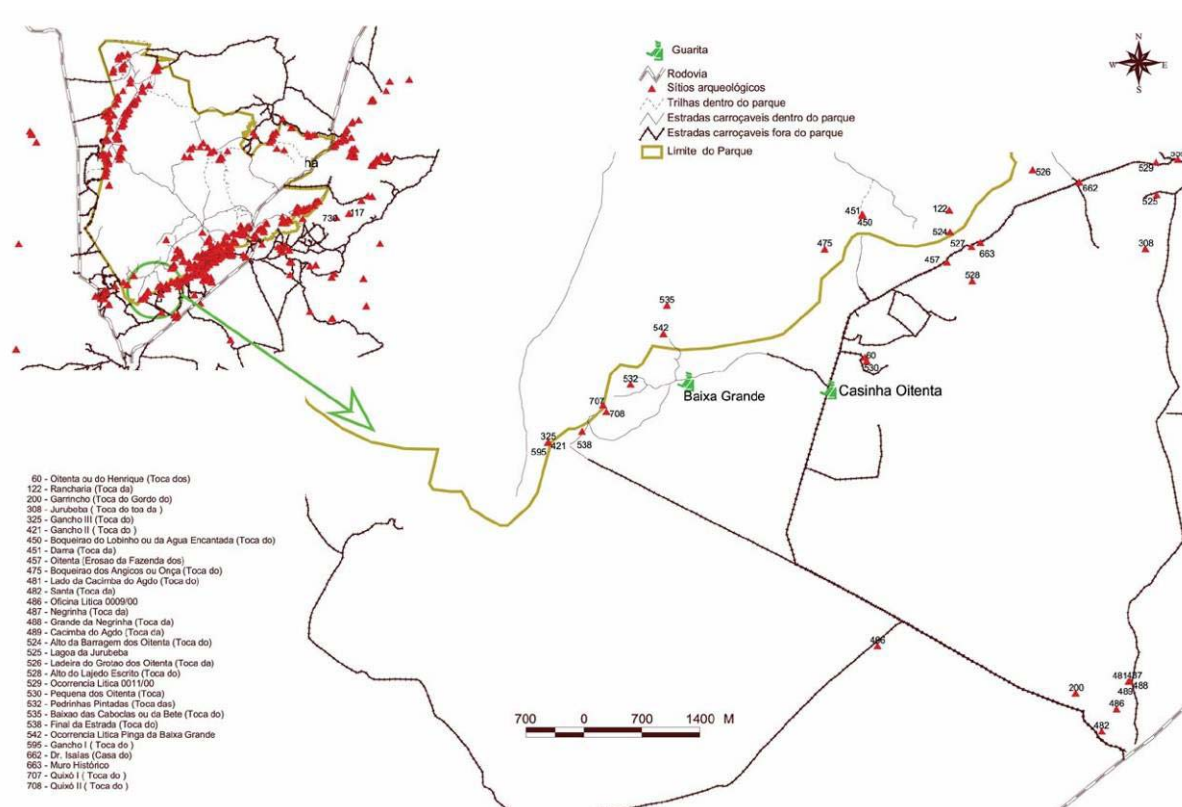


FIGURA 1.18 – Mapa de localização da Lagoa da Jurubeba.

2 – PARTE EXPERIMENTAL



2 – PARTE EXPERIMENTAL

Toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente e água de torneira, enxaguada com água destilada e posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 15% (v/v) e mantida por no mínimo 24 h nessas condições. Em seguida, o material foi enxaguado com água destilada e seco ao ar ou em estufa, quando possível.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (utilizados como fornecidos pelo fabricante) e água destilada ou outro solvente, quando conveniente.

Amostras

As amostras de pigmentos, depósitos de alteração (Tabela 2.1) e paleossedimentos (Tabela 2.2) foram coletadas, etiquetadas e armazenadas em sacos plásticos adequados. A massa das amostras de pigmentos foi da ordem do miligrama e a amostragem foi feita de preferência em áreas já degradadas, visando manter ao máximo a integridade das pinturas que constituem os painéis pré-históricos.

TABELA 2.1 – Amostras de pigmentos e depósitos de alteração.

Sítio	Amostra	Descrição	
Morro dos Ossos	SMO.05.01	Pigmento vermelho em osso humano	
	SAC.05.01	Pigmento vermelho-claro	
	SAC.05.02	Pigmento vermelho, sobreposição	
	SAC.05.03	Pigmento vermelho-escuro	
	SAC.05.04	Pigmento vermelho-médio	
	Arco do Covão	SAC.05.05	Pigmento vermelho-claro
		SAC.05.06	Pigmento vermelho-médio
		SAC.05.07	Pigmento amarelo e vermelho
		SAC.05.08	Pigmento amarelo
		SAC.05.09	Pigmento vermelho-médio
SAC.05.10		Pigmento vermelho-médio a escuro	

Continua.

Sítio	Amostra	Descrição
Pedra do Castelo	SPC.06.02	Pichação vermelho-escura
	SPC.06.03	Pigmento vermelho-médio
	SPC.06.04	Pigmento vermelho-amarronzado
	SPC.06.05	Restos de parafina envelhecida
	SPC.06.07	Pigmento vermelho-alaranjado
	SPC.06.08	Pigmento vermelho-claro
	SPC.06.09	Mancha escura na rocha
	SPC.06.12	Eflorescência salina
Letreiro dos Tanques I	SLT(I).06.01	Pigmento vermelho-escuro
	SLT(I).06.04	Pigmento laranja
	SLT(I).06.05	Pigmento vermelho-claro
Letreiro dos Tanques II	SLT(II).06.07	Eflorescência salina
Toca do Estevo III ou da Onça	SCAP.06.15	Pigmento vermelho-claro
	SCAP.06.16	Pigmento vermelho-escuro
	SCAP.06.17	Eflorescência salina branca
Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada	SCAP.06.02(1)	Eflorescência salina branca próxima ao veado branco
	SCAP.06.02(2)	Eflorescência salina branca próxima ao veado vermelho
Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada	SCAP.06.03	Eflorescência salina branca
Toca do Pinga da Escada	SCAP.06.10	Pigmento vermelho-escuro
	SCAP.06.11	Pigmento vermelho-médio
	SCAP.06.12	Mancha preta
	SCAP.06.13	Mancha verde
Toca da Baixa do Paulino I	SCAP.06.01	Eflorescência salina branca com mancha verde
Toca da Igrejinha	SCAP.06.07	Mancha preta

TABELA 2.2 – Amostras de paleossedimentos.

Sítio	Amostra	Amostra
Toca do Barrigudo	77321	77323
	77322	77324
Toca da Pedra Solta da Serra Branca	77432	76379
	77447	76380
Lagoa da Jurubeba	77313	77315
	77314	77316
Toca do Pau Dóia	76464	76473
	76465	76474
	76906	76489
	76907	76490
	76908	76491
	76909	76492
	76942	76493

Para as análises de fósforo, os sedimentos foram peneirados em malha de 75 μm , para eliminar o efeito de diluição das frações grosseiras. Os grãos menores que 75 μm são freqüentemente considerados como a porção geoquimicamente ativa de sedimentos (Bostan *et al.*, 2000; Burrus *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1978). Assim sendo, as medidas realizadas com as demais técnicas analíticas também foram feitas nessa mesma fração de tamanho de grão. Apenas as determinações de pH, alumínio e algumas medidas Mössbauer foram realizadas na terra fina seca ao ar.

Todas as amostras analisadas e reagentes utilizados foram manipulados nas balanças analíticas Kern, modelo 410, Perkin Elmer, modelo AD-6 e Shimadzu, modelo Libron AEG-45 SM.

Para auxiliar na abertura das amostras de sedimentos, utilizou-se um agitador mecânico Certomat, modelo MO e todos as determinações foram feitas no mínimo em triplicata.

2.1 - ANÁLISES DOS PIGMENTOS E DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO

As amostras coletadas foram analisadas com as técnicas espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (método do pó), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise elementar e espectroscopia de absorção molecular UV-visível, esta última precedida de reação de complexação com tiocianato. Além disso, foram realizados exames sob lupa binocular e microscópio óptico, corte estratigráfico, medidas de ponto de fusão, testes de solubilidade e ensaios analíticos qualitativos para verificar a presença dos íons cloreto e carbonato.

Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer foi obtido a 298 K (temperatura do ambiente), em um espectrômetro convencional de geometria de transmissão com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, com ~ 25 mCi de atividade. O deslocamento isomérico foi corrigido em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubo de cobalto (Co $K\alpha$, $\lambda = 0,17889$ nm), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2θ), com velocidade de 4° (2θ)/min.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram depositadas em fita de carbono dupla face e em seguida levadas para um evaporador a vácuo Hitachi, modelo HUS-4GB, no qual se fez passar uma corrente de 40-50 A, para evaporar carbono e formar uma película de espessura de ~ 250 Å. O vácuo aplicado foi da ordem de 2×10^{-5} a 2×10^{-6} torr de pressão e a camada de carbono foi depositada com a função de permitir a passagem da corrente elétrica e dissipar calor. Algumas amostras foram metalizadas com ouro em um evaporador Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potência de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de $\sim 5 \times 10^{-2}$ torr, durante ~ 20 segundos.

Espectroscopia de energia dispersiva

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Neste caso também as amostras foram previamente preparadas com uma película de carbono. A obtenção dos mapas químicos foi feita por mapeamento de 1024 x 1024 pontos, com tempo de análise de 50,0 ms por ponto.

Análise elementar

Os dados de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram coletados em um analisador elementar CHNS/O Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, com as amostras acondicionadas em cadinhos de estanho.

Espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível

A análise química qualitativa para verificar a presença do ferro consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L^{-1} , durante 3 horas, e posterior acréscimo do agente complexante, NH_4SCN 1 mol L^{-1} . O produto resultante da reação foi investigado por

espectroscopia de absorção molecular UV-visível. Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de lâmpadas em $\lambda = 350,00$ nm, abertura de fenda de 1 e 2 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura das amostras. As varreduras foram realizadas geralmente no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade de 600 nm min^{-1} , obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

Exame sob lupa binocular

O exame sob lupa binocular foi realizado em um equipamento Zeiss, modelo Stemi 2000-C, com capacidade de aumento de até 50 vezes.

Cortes estratigráficos

Para a obtenção dos cortes estratigráficos, as amostras de pigmento foram imersas em uma resina, obtida pela mistura do monômero metil metacrilato com o polímero metil metacrilato, e após corte transversal e polimento com solução de hidróxido de alumínio, as camadas pintadas foram observadas em um microscópio óptico Coleman, modelo XSZ.

Ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão foi realizada unicamente para a amostra de restos de parafina envelhecida (SPC.06.05), em um aparelho de ponto de fusão da Microquímica, modelo MQAPF-301, e as medidas foram obtidas com uma taxa de aquecimento de $1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Como controle, utilizou-se parafina histológica padrão e, para efeito de comparação, medidas também foram executadas com uma vela comercial, adquirida no comércio local há três anos.

Testes de solubilidade

Os ensaios de solubilidade foram realizados com as amostras de eflorações salinas, submetidas a solventes como água destilada, HCl 3 mol L⁻¹, CCl₄, etanol, NaOH 0,1 mol L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e concentrado, acetona, H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ e concentrado e NH₄OH 1,0 mol L⁻¹ e concentrado.

Ensaio qualitativo

Os ensaios qualitativos para verificar a presença dos íons cloreto e carbonato foram realizados com as eflorações salinas. No caso do cloreto, algumas gotas de AgNO₃ 0,5 mol L⁻¹ foram acrescentadas aos extratos aquosos das amostras, formando-se um precipitado branco leitoso. O ensaio para o carbonato consistiu em um ataque ácido às amostras com algumas gotas de HCl 6 mol L⁻¹, provocando borbulhamento em decorrência do desprendimento de gás carbônico (Baccan *et al.*, 1990).

2.2 – ANÁLISES DOS PALEOSSÉDIMENTOS

Os sedimentos foram estudados através das técnicas espectroscopia de absorção molecular UV-visível, espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, análise térmica diferencial e análise elementar. Além disso, foram realizadas medidas de pH e determinada a acidez extraída com KCl. Também foram realizados ensaios qualitativos com ataque ácido para verificar a presença de carbonato.

O procedimento experimental foi semelhante e os equipamentos foram utilizados nas mesmas condições operacionais das análises de pigmentos e depósitos de alteração, exceto para as medidas de termogravimetria e análise térmica diferencial, em que foi utilizada uma termobalança TG/DTA Netzsch, modelo STA 409 EP. O estudo térmico foi realizado no intervalo de 30 a 950 °C, a uma taxa de aquecimento

de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com as amostras acondicionadas em cadinhos de alumina, sob um fluxo de ar de 100 mL min^{-1} .

Após extração com ácido mineral, os teores de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total foram quantificados, por interpolação contra uma curva de calibração, mediante o uso de espectrometria de absorção molecular na região UV-visível.

Medidas de pH

Pesou-se 10,00 g de cada amostra, aos quais foram acrescentados 25,00 mL de $\text{CaCl}_2\ 0,01\text{ mol L}^{-1}$, agitando-se por 40 minutos a 130 rpm e deixando-se em repouso por 1 h. Fez-se então a calibração do medidor de pH com as soluções tampão de pH 7,00 e 4,01, medindo-se em seguida o pH das amostras após a decantação (Raij *et al.*, 1987).

As medidas foram coletadas em um medidor de pH da WTW, modelo pH 330i/SET e a solução de $\text{CaCl}_2\ 0,01\text{ mol L}^{-1}$ teve o pH mantido entre 5 e 6,5, como recomendado por Raij *et al.* (1987).

Determinação da acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$)

Tomou-se 10,00 g de cada amostra e acrescentou-se 100,00 mL de solução de $\text{KCl}\ 1,00\text{ mol L}^{-1}$, agitando-se por 40 minutos a 140 rpm e deixando-se em repouso por 24 h. Passado esse tempo, pipetou-se uma alíquota de 25,00 mL do extrato sobrenadante, acrescentou-se 3 gotas de azul de bromotimol a 1% e fez-se, então, a titulação com $\text{NaOH}\ 0,0250\text{ mol L}^{-1}$ (Raij *et al.*, 1987).

A solução de $\text{KCl}\ 1,00\text{ mol L}^{-1}$ teve o pH de extração mantido em 5,5 ou pouco menos. O indicador azul de bromotimol a 1% foi preparado em metanol. A solução de $\text{NaOH}\ 0,0250\text{ mol L}^{-1}$ foi padronizada com ftalato ácido de potássio, previamente seco em estufa e esfriado em dessecador, tendo fenolftaleína alcoólica como indicador.

2.2.1 – CURVA ANALÍTICA PARA FÓSFORO

Solução de ácido sulfúrico 4,5 mol L⁻¹

Transferiu-se 122,38 mL de ácido sulfúrico concentrado para um béquer com um pouco de água destilada e, após resfriamento, foram colocados em balão volumétrico de 500,0 mL, o qual foi completado com água destilada até o traço de aferição.

Solução de ácido ascórbico

Dissolveu-se 5,0000 g de ácido ascórbico em 25,0 mL de ácido sulfúrico 4,5 mol L⁻¹ e 25,0 mL de água destilada.

Solução de molibdato de amônio

Adicionou-se 2,5000 g de molibdato de amônio em 70,0 mL de ácido sulfúrico 4,5 mol L⁻¹ e 25,0 mL de água destilada.

Solução de tartarato de antimônio e potássio

Dissolveu-se 0,1000 g de tartarato de antimônio e potássio em 4,0 mL de água destilada

Solução mix

A solução mix é a mistura das soluções de molibdato de amônio e de tartarato de antimônio e potássio, como preparadas anteriormente.

Solução estoque de fósforo

Preparou-se inicialmente uma solução de dihidrogeno fosfato de potássio que continha 309,70 mg de P por litro de solução. Tomou-se, então 10,0 mL da solução anterior e preparou-se uma solução estoque de P na concentração de 3,0970 mg L⁻¹.

Construção da curva analítica para P

A partir da solução estoque de P de 3,0970 mg L⁻¹, foram preparadas soluções padrão com concentrações de 0,0929 a 0,6194 mg L⁻¹, conforme a Tabela 2.3. As alíquotas de solução estoque foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, os quais foram completados com água destilada até a marca de aferição.

Em seguida, pipetou-se 10,0 mL de cada solução padrão, aos quais foram acrescentados 0,20 mL de solução de ácido ascórbico e 0,20 mL de solução mix, homogeneizou-se e, após 30 minutos, as absorvâncias foram medidas por espectroscopia de absorção molecular UV-visível em 880 nm.

O branco foi semelhantemente preparado, exceto quanto à presença do padrão, que foi substituído por água destilada.

O máximo de absorção em 880 nm foi confirmado previamente mediante obtenção de um espectro eletrônico na região UV-visível, coletado de uma das soluções-padrão de concentração intermediária.

As leituras de absorvância foram realizadas no espectrofotômetro Hitachi, modelo U-3000, com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura dos padrões.

O método utilizado é uma adaptação do método de Murphy e Rilley (1962), para determinação de fósforo em águas naturais, o qual consiste de uma solução acidificada de molibdato de amônio contendo ácido ascórbico e uma pequena quantidade de antimônio, que ocasiona a formação e redução do ácido fosfomolibdico. O máximo de absorção do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio ocorre em ~880 nm.

TABELA 2.3 – Concentrações finais de P utilizadas para construção da curva analítica.

Volume de solução estoque de P 3,0970 mg L ⁻¹ (mL)	Concentração final de P (mg L ⁻¹)	Volume de solução estoque de P 3,0970 mg L ⁻¹ (mL)	Concentração final de P (mg L ⁻¹)
3	0,0929	12	0,3716
4	0,1239	13	0,4026
5	0,1549	14	0,4336
6	0,1858	15	0,4646
7	0,2168	16	0,4955
8	0,2478	17	0,5265
9	0,2787	18	0,5575
10	0,3097	19	0,5884
11	0,3407	20	0,6194

2.2.2 – EXTRAÇÃO DO FÓSFORO DOS SEDIMENTOS

A extração direta de fósforo da amostra com ácido mineral fornece o fósforo inorgânico total. Se o extrato for separado e o resíduo sólido for calcinado e novamente submetido à extração com ácido mineral, fornecerá o fósforo orgânico. O fósforo total (soma do fósforo inorgânico total com o fósforo orgânico) é obtido quando a amostra é previamente calcinada e em seguida submetida ao processo de extração com ácido mineral (Marins *et al.*, 2007; Ogrinc e Faganeli, 2006; Nora *et al.*, 2006; Bostan *et al.*, 2000; Schlezinger e Howes, 2000; Williams *et al.*, 1976).

2.2.3 – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAR P EM SEDIMENTOS ARQUEOLÓGICOS

Linearidade da curva analítica

Para avaliação da linearidade, a faixa de concentração de fósforo, como dihidrogeno fosfato de potássio, utilizada para construção da curva analítica foi de

0,0929 a 0,6194 mg L⁻¹. A linearidade foi estimada através da análise de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados e os parâmetros foram calculados com o auxílio do software Microcal Origin[®].

Limite de detecção (LD)

Para obtenção deste parâmetro foram realizadas 42 leituras do branco, coletadas em 7 datas diferentes, num intervalo de 11 dias entre a primeira e a última análise. O limite de detecção foi calculado matematicamente através da equação

$$LD = 3 \frac{s}{S}$$

onde s é a estimativa do desvio padrão do sinal do branco e S é a inclinação da curva analítica.

Essa forma de obtenção do LD foi escolhida, pois verificou-se na literatura que ela é usada freqüentemente (da Silva *et al.*, 2007; Raposo Junior *et al.*, 2007; Vieira *et al.*, 2007; Esteves *et al.*, 2007; Faul *et al.*, 2005; Amornthammarong *et al.*, 2004; Lanças, 2004), porém observou-se também que alguns autores recomendam um fator de multiplicação de 3,3 (Ribani *et al.*, 2004, por exemplo) ou de 3,33 (Raffin *et al.*, 2007, por exemplo) ao invés de 3.

Limite de quantificação (LQ)

A obtenção do LQ está atrelada às medidas experimentais realizadas para a determinação do LD e foi calculado matematicamente pela equação

$$LQ = 10 \frac{s}{S}$$

Tempo de formação e estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio

Os ensaios de avaliação do tempo de formação e da estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio foram realizados com leituras

espectrofotométricas imediatamente após o acréscimo dos reagentes e aferição dos balões, nos tempos 1; 3; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 45 e 60 minutos.

Quantidade de massa da amostra

Para verificar o efeito da quantidade de massa da amostra, foram realizados testes com 0,1000; 0,2500; 0,5000; 0,7500 e 1,0000 g de sedimento. Cada alíquota de sedimento recebeu o acréscimo de 25,00 mL de HCl 1,00 mol L⁻¹ (padronizado com hidróxido de sódio, o qual por sua vez foi previamente padronizado com ftalato ácido de potássio) e em seguida foi submetida a 16 h de agitação a 170 rpm. O extrato obtido, contendo fósforo inorgânico total, passou por filtração em papel de filtro quantitativo, sendo destinado para análise espectrofotométrica.

O resíduo da filtração foi calcinado a 550 °C durante 1 h e, após resfriado, foi submetido ao mesmo processo experimental de extração, descrito acima, com a diferença que o extrato nesse caso contém o fósforo orgânico. O filtrado também foi reservado para análise espectrofotométrica.

Para a leitura espectrofotométrica, uma alíquota de extrato foi transferida para balão de 50,0 mL, em seguida acrescentou-se 1,00 mL de ácido ascórbico e homogeneizou-se, finalmente acrescentando-se 1,00 mL de solução mix e completando-se o volume com água destilada. A alíquota do extrato foi tomada de acordo com a riqueza da amostra em fósforo, mas mesmo assim, em alguns casos, ainda foi necessário realizar diluição. Decorridos 30 minutos, a determinação das concentrações das formas de fósforo foi feita por interpolação das absorvâncias contra a curva de calibração de P.

Tempo de obtenção do extrato

O tempo de obtenção do extrato foi avaliado a cada duas horas de agitação a 170 rpm (isto é, em 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 e 16 h) e todos os ensaios foram realizados com 0,1000 g de amostra de sedimento. O processo experimental para extração do fósforo inorgânico total e fósforo orgânico foi semelhante ao descrito para a avaliação da quantidade de massa de amostra, exceto quanto ao tempo de agitação,

que nesse caso foi variado, e quanto à massa da amostra, que nesse caso foi mantida fixa. Ambos os extratos foram destinados para leitura espectrofotométrica, logo após a filtração.

Escolha do melhor extrator

Os ensaios para a escolha do extrator foram realizados com os ácidos HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todos na concentração de 1,0 mol L⁻¹. Utilizou-se 0,1000 g de massa de amostra e agitação de 170 rpm por 16 h.

Após a filtração o extrato foi enviado para leitura espectrofotométrica.

Ensaio de recuperação

Os testes de recuperação foram realizados acrescentando-se alíquotas exatamente conhecidas do padrão dihidrogeno fosfato de potássio a 0,1000 g de amostra de sedimento, adicionando-se 25,00 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ e submetendo-se a 16 h de agitação a 170 rpm. Após filtração, a porcentagem de recuperação do padrão foi então verificada através de análise espectrofotométrica.

Fósforo total

Para obtenção do fósforo total, 0,1000 g de cada amostra de sedimento foi calcinado a 550 °C durante 1 h e, após resfriamento, o resíduo recebeu o acréscimo de 25,00 mL de HCl 1,00 mol L⁻¹ e em seguida foi submetido a 16 h de agitação a 170 rpm. Após a filtração, o extrato foi analisado por espectrofotometria, em relação à curva padrão de fósforo.

2.2.4 – APLICAÇÃO ANALÍTICA DO MÉTODO VALIDADO

Após a validação, o método foi utilizado para determinar as concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em 26

amostras de paleossedimentos de sítios arqueológicos da região do Parque Nacional Serra da Capivara.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

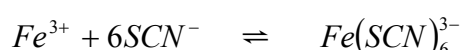


3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que o número de sítios arqueológicos estudados forneceu uma quantidade razoável de informações, tornou-se praticamente impossível engendrar uma discussão única, que englobasse os resultados em sua plenitude e revelasse integralmente os dados que foram levantados sobre as amostras investigadas, permitindo, assim, a formulação de conclusões para além dos experimentos laboratoriais. Sendo assim, optou-se pela realização da discussão com os resultados obtidos para cada sítio em questão, englobando apenas os dados oriundos do processo de validação analítica, para determinação das concentrações das formas de fósforo.

3.1 - Morro dos Ossos

A análise qualitativa com NH_4SCN apresentou resultado positivo para ferro, sugerindo que o pigmento vermelho que recobre o osso humano é de origem mineral. Na reação com o ferro, o complexo formado com o tiocianato apresenta uma coloração vermelha intensa. A equação a seguir representa a reação de formação do complexo colorido (Baccan *et al.*, 1990):



Este é um teste altamente sensível para indicar a presença de Fe^{3+} , não sofrendo interferência de outros cátions, incluindo Fe^{2+} , e é feito em meio ácido para minimizar a hidrólise de Fe^{3+} . O espectro eletrônico da espécie colorida é apresentado na Figura 3.1A, mostrando a banda de absorção característica desse complexo de transferência de carga (Skoog *et al.*, 2006). Procedimento semelhante foi realizado com uma solução diluída de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, confirmando a feição espectral do complexo ferrotiocianato e o máximo de absorção próximo de 480 nm (Figura 3.1A).

O resultado da difração de raios X revelou apenas uma fase cristalina. O mineral identificado foi a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (análise qualitativa feita por comparação com os dados da ficha cristalográfica JCPDS número 1-1008 (JCPDS, 1980)), que é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes (Mavropoulos, 1999) (Figura 3.1B). A presença de material

amorfo resultou em um *background* elevado e acredita-se que isso tenha camuflado os picos de cristalinidade característicos do mineral responsável pela cor vermelha.

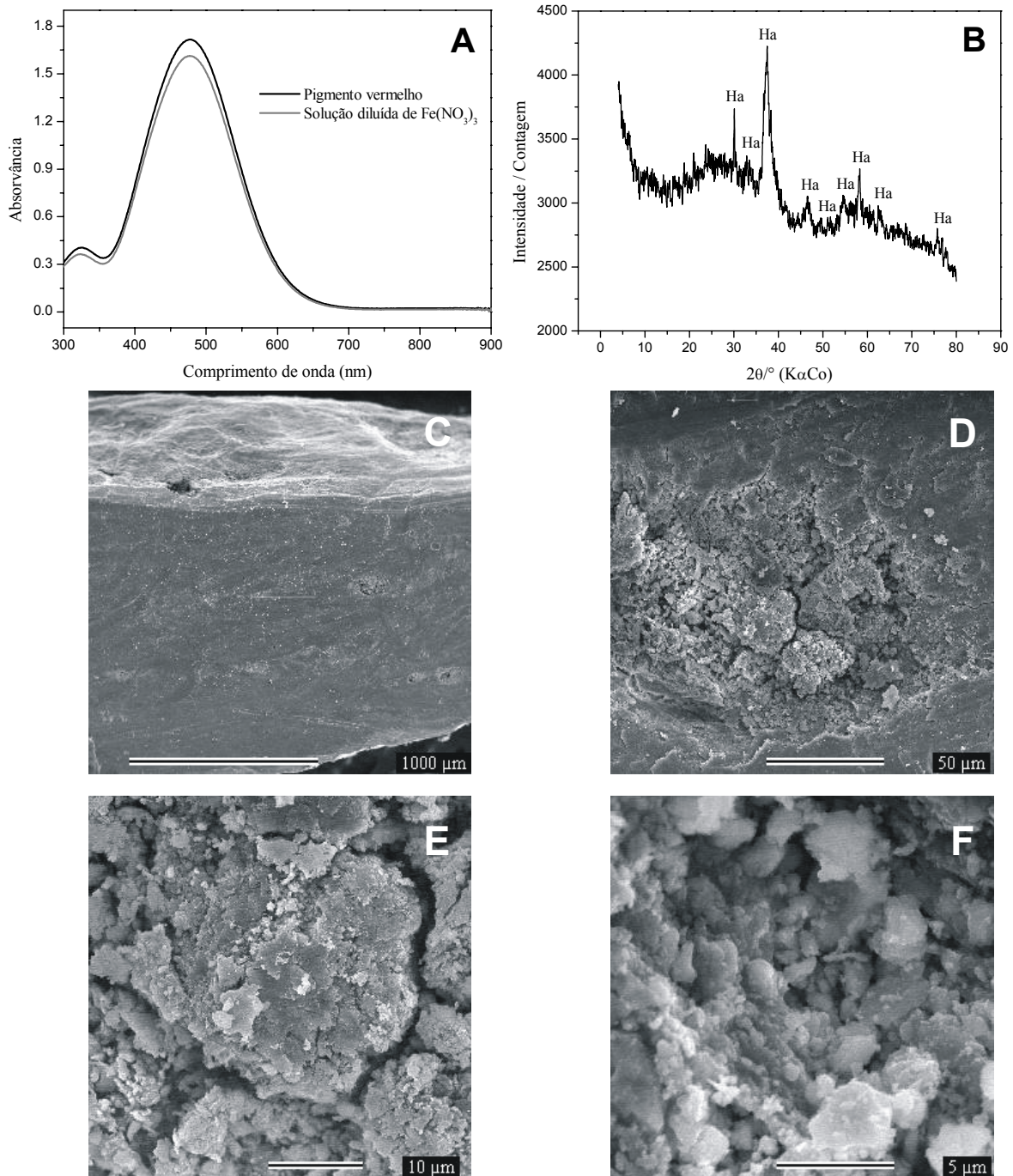


FIGURA 3.1 – A: espectros eletrônicos do complexo ferro-tiocianato e da solução diluída de Fe(NO₃)₃, para comparação; B: difratograma de raios raios X do pigmento raspado (Ha = hidroxiapatita); C-F: micrografias de MEV (C: fragmento de osso com resquícios de pigmento, aumento de 40X; D-F: concentração de pigmento em aumentos de 500(D), 2.000(E) e 5.000(F) vezes).

O estudo da morfologia da amostra revelou a presença de ocre, evidenciando agregados radiais de hematita (figuras 3.1C a 3.1F) com feições muito semelhantes às reportadas por Marshall *et al.*, 2005 e König *et al.*, 2002. Os ocres contêm cromóforos de ferro e são os pigmentos minerais mais comumente encontrados na arqueologia (Hall *et al.*, 2007; Marshall *et al.*, 2005; Mortimore *et al.*, 2004). Verificou-se que as formas das partículas de hematita da amostra estudada são similares às disponíveis na literatura (Otake *et al.*, 2007; Pourghahramani e Forssberg, 2007; Espin *et al.*, 2005).

A microanálise permitiu detectar os pontos de concentração do mineral responsável pela cor vermelha do pigmento presente no osso e isso pode ser acompanhado nos espectros EDS. Verificou-se que o espectro do osso puro apresentou os picos do cálcio (Ca), fósforo (P) e oxigênio (O) (atribuídos à hidroxiapatita), não exibindo os picos do ferro (Fe) (Figura 3.2A). Conforme a microsonda se aproximou de pontos com concentrações de pigmento, os sinais do Fe surgiram e se

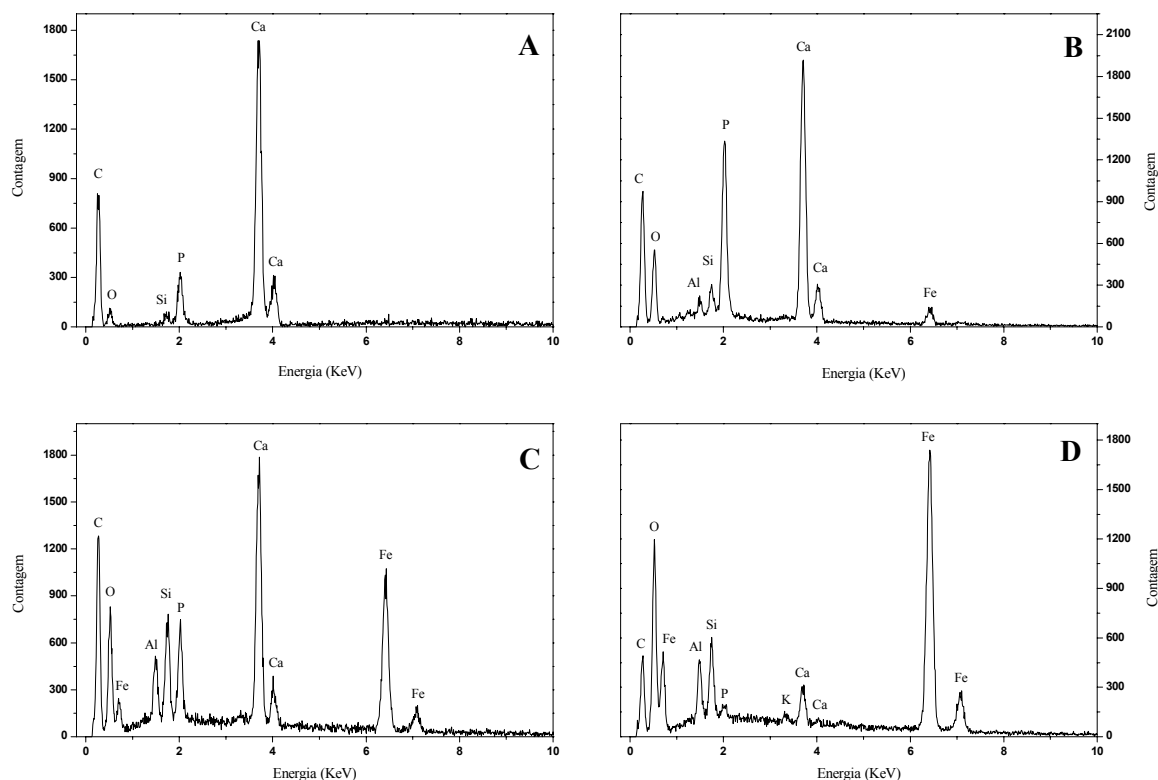


FIGURA 3.2 - Espectros EDS. A: osso; B e C: osso com pigmento vermelho; D: pigmento vermelho.

intensificaram com o aumento da matéria pigmentante. As figuras 3.2B a 3.2D ilustram os resultados deste procedimento de análise e ainda permitiram constatar a diminuição de intensidade dos picos de cálcio e fósforo, além da permanência do pico do oxigênio, sugerindo tratar-se de um óxido de ferro (Figura 3.2D). Associado ao surgimento dos sinais do Fe, verificou-se o aparecimento dos picos do alumínio (Al), silício (Si) e potássio (K), atribuídos a argilo-minerais constituintes da argila.

Os mapas químicos (Figura 3.3) apontam as concentrações de Fe e também permitem associar este metal ao elemento oxigênio, corroborando os dados

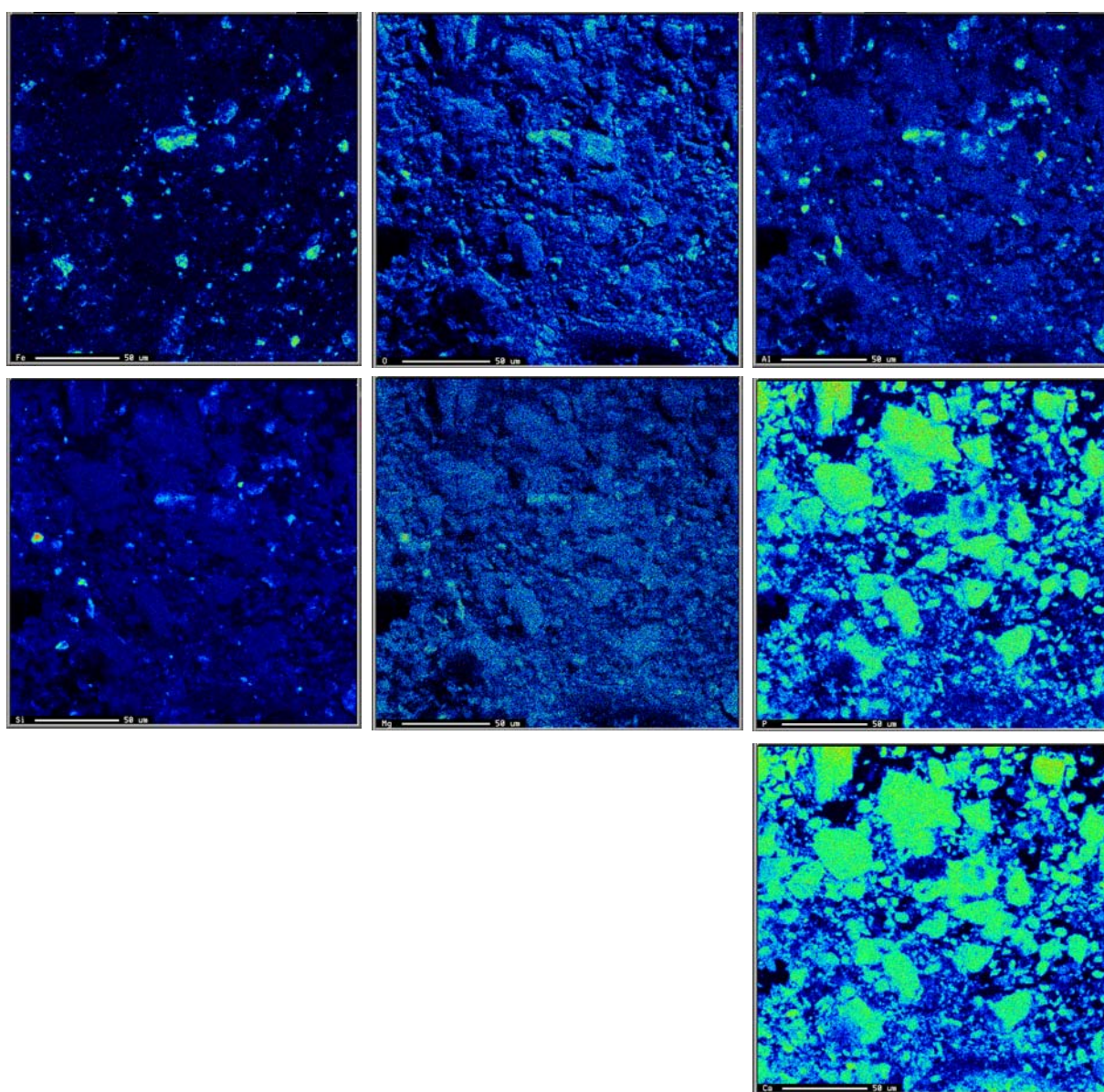


FIGURA 3.3 - Mapas químicos para Fe, O, Al, Si, Mg, P e Ca, mostrando a distribuição destes elementos.

dos espectros EDS. Da mesma forma que o cálcio, associado ao fósforo, corrobora os dados de difração de raios X, os quais apontaram a presença da hidroxiapatita. Os pontos de concentração do Si, Al e Mg, também indicaram que estes elementos estão vinculados à presença do Fe (como evidenciado no estudo por EDS), de forma que esses sinais foram atribuídos aos materiais amorfos que aparecem no mesmo difratograma supracitado.

3.2 - Arco do Covão

A reação do pigmento pré-histórico do Sítio Arco do Covão com o tiocianato também apresentou resultado positivo para ferro, originando o complexo de coloração vermelha intensa, o que foi evidenciado pela banda de absorção característica do complexo ferro-tiocianato (Figura 3.4A), como discutido anteriormente. Um ensaio analítico semelhante foi realizado com o suporte rochoso e o resultado comprovou que o ferro encontrado era mesmo pertencente ao pigmento e não oriundo da rocha (Figura 3.4A).

O espectro Mössbauer registrado a 298 K é apresentado na Figura 3.4B e é composto de dois subspectros, com parâmetros hiperfinos correspondentes sumarizados na Tabela 3.1. O sexteto, com valor de área espectral relativa (AR) de 17,74%, deslocamento isomérico em relação ao αFe ($\delta(\alpha\text{Fe})$) de 0,431 mm s^{-1} e campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 51,17 tesla, é característico de hematita (Stucki *et al.*, 2007; Gaviría *et al.*, 2007; Bellini *et al.*, 2007; Coelho *et al.*, 2005; Cornell e Schwertmann, 1996; Sorescu *et al.*, 1998). O duplete, bastante intenso, atribuível a Fe^{3+} , possui área espectral relativa (AR) de 82,26% e $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,370 \text{ mm s}^{-1}$.

A análise por difração de raios X revelou apenas uma fase cristalina (Figura 3.4C). O mineral identificado foi o quartzo, SiO_2 (ficha JCPDS número 46-1045), constituinte do próprio suporte rochoso. Os picos de cristalinidade da hematita não foram evidenciados devido ao baixo teor de pigmento na amostra analisada.

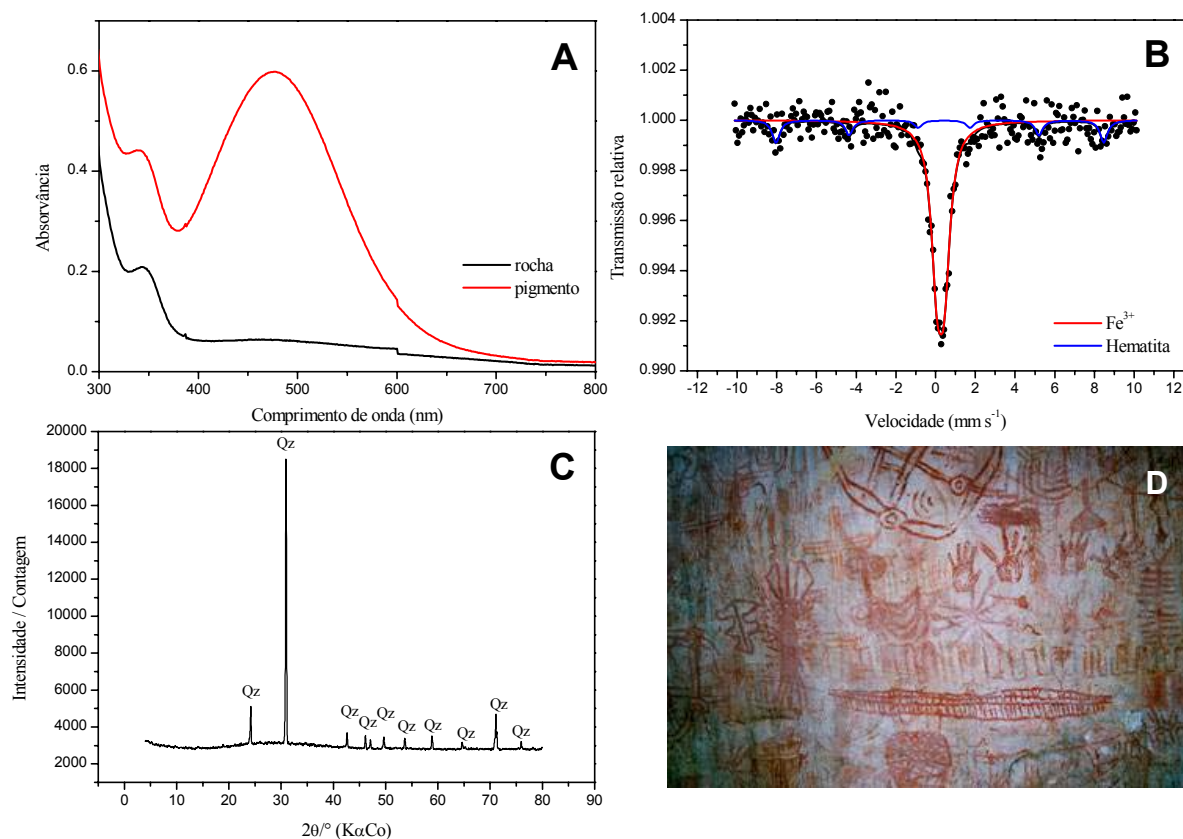


FIGURA 3.4 – A: Espectro eletrônico do complexo ferro-tiocianato e espectro do suporte rochoso; B: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe , obtido a 298 K; C: Difratoograma de raios X (Qz = quartzo); D: Pinturas rupestres do Arco do Covão. Resultados da amostra SAC.05.02.

TABELA 3.1 - Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos a 298 K. Amostra SAC.05.02.

Mineral	δ (mm s^{-1})	ε, Δ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	B_{hf} (tesla)	AR (%)
Fe^{3+}	0,370	0,368	0,685		82,26
hematita	0,431	-0,210*	0,450*	51,17	17,74

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura, ilustradas na Figura 3.5, evidenciaram uma morfologia que revela a presença de fibras cilíndricas, semelhantes a micro-raízes (figuras 3.5A-3.5C, amostra SAC.05.01, e Figura 3.5E,

amostra SAC.05.02) e cristais de hematita (figuras 3.5C e 3.5D, amostra SAC.05.01 e figuras 3.5F e 3.5G, amostra SAC.05.02), com formas e tamanhos variados, alguns com diâmetros de aproximadamente 1 μm . Uma busca na literatura revelou que hematitas com geometrias similares foram reportadas por outros pesquisadores (Otake *et al.*, 2007; Walter, 2006; Espin *et al.*, 2005; Sorescu *et al.*, 1998), inclusive em investigações de pigmentos pré-históricos em amostras de ocre (Mortimore *et al.*, 2004), nas quais foram encontradas partículas de hematita em forma de disco, como as

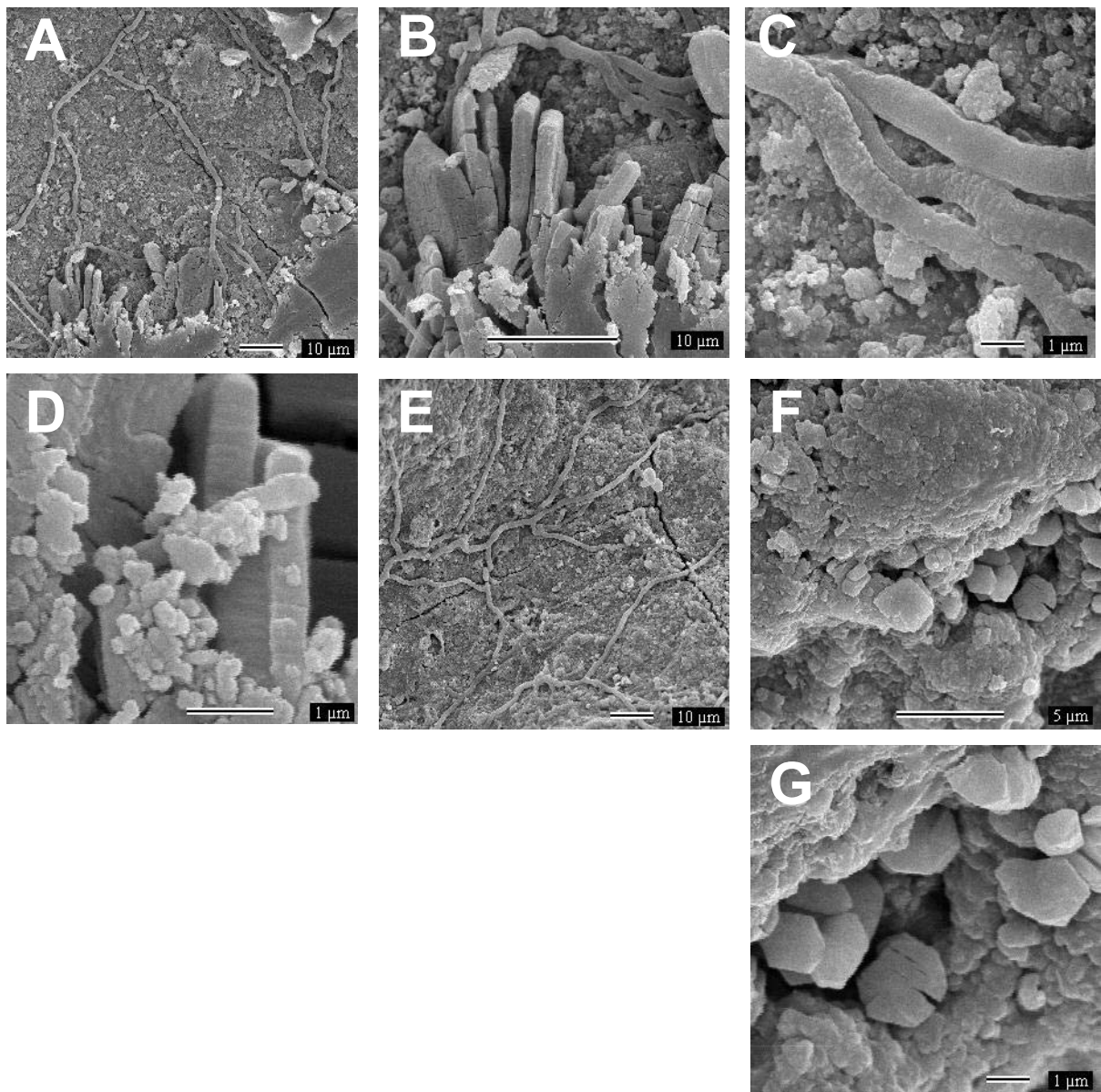


FIGURA 3.5 – Micrografias de MEV das amostras SAC.05.01 (A-D) e SAC.05.02 (E-G), obtidas com aumentos de 1.000 (A e E), 3.000 (B), 5.000 (F), 10.000 (C e G) e 20.000 (D) vezes.

que foram evidenciadas nas micrografias 3.5C e 3.5D.

A microanálise permitiu detectar os pontos de concentração do mineral responsável pela cor do pigmento presente no paredão rochoso (Figura 3.6). No espectro EDS da Figura 3.6A verifica-se um pico bem definido, evidenciando a presença do ferro (Fe) no pigmento, além dos elementos silício (Si), oxigênio (O) e alumínio (Al), atribuídos à constituição do próprio suporte rochoso. Observou-se também traços de fósforo (P), enxofre (S), potássio (K) e cálcio, atribuídos à própria rocha, ou oriundos de material utilizado como ligante ou fixador no preparo do pigmento. A presença do carbono (C) é decorrente do processo de metalização para realização da análise. Conforme a microsonda foi se aproximando de um ponto com a presença de fibras, o pico do carbono (C) ficou bem mais intenso (Figura 3.6B), ao passo que uma análise pontual diretamente no material fibroso apontou

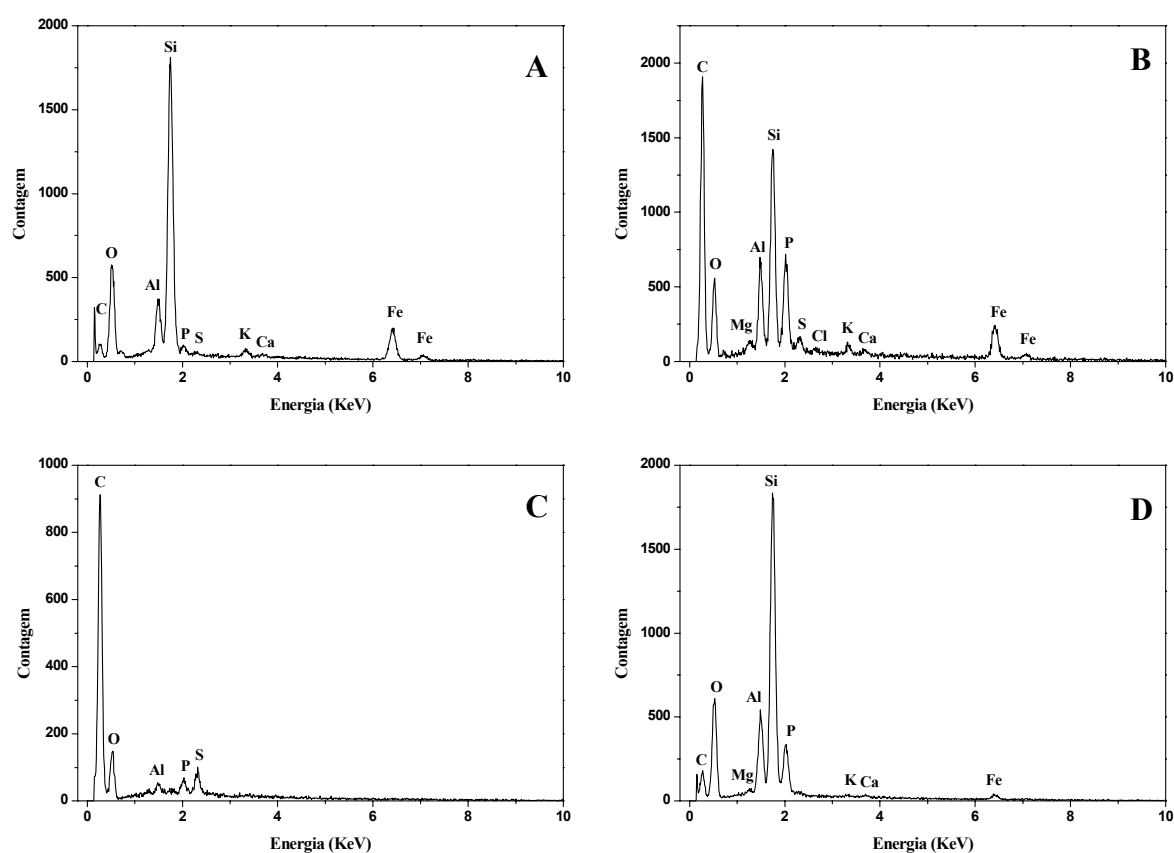


FIGURA 3.6 - Espectros EDS. A: área com presença de pigmento; B: área com presença de pigmento e fibras cilíndricas, C: fibra cilíndrica; D: rocha e resquícios de pigmento.

predominantemente a presença deste elemento (Figura 3.6C). Finalmente a microsonda foi posicionada para uma análise direcionada mais ao suporte rochoso (Figura 3.6D), verificando-se o decréscimo do pico do carbono (C) e um pequeno sinal remanescente de Fe, sugerindo que a região de ionização ainda continha resquícios de pigmento.

Os resultados obtidos com a microanálise corroboram os dados coletados por espectroscopia Mössbauer e de absorção molecular UV-visível, confirmando a presença do ferro como constituinte do pigmento. A predominância de carbono no material fibroso verificado nas micrografias indica tratar-se de micro-raízes de plantas grimpantes. Essas micro-raízes constituem-se em resíduo da limpeza realizada no Sítio, como parte do trabalho de conservação de arte rupestre, e não são visíveis a olho nu.

Os cortes estratigráficos (Figura 3.7) permitiram observar que as pinturas amarelas foram realizadas com uma fina camada de pigmento, ao contrário das vermelhas, em que o filme pictórico é bastante espesso. Nenhuma evidência de que o suporte rochoso tenha sido preparado para receber as pinturas foi encontrada.

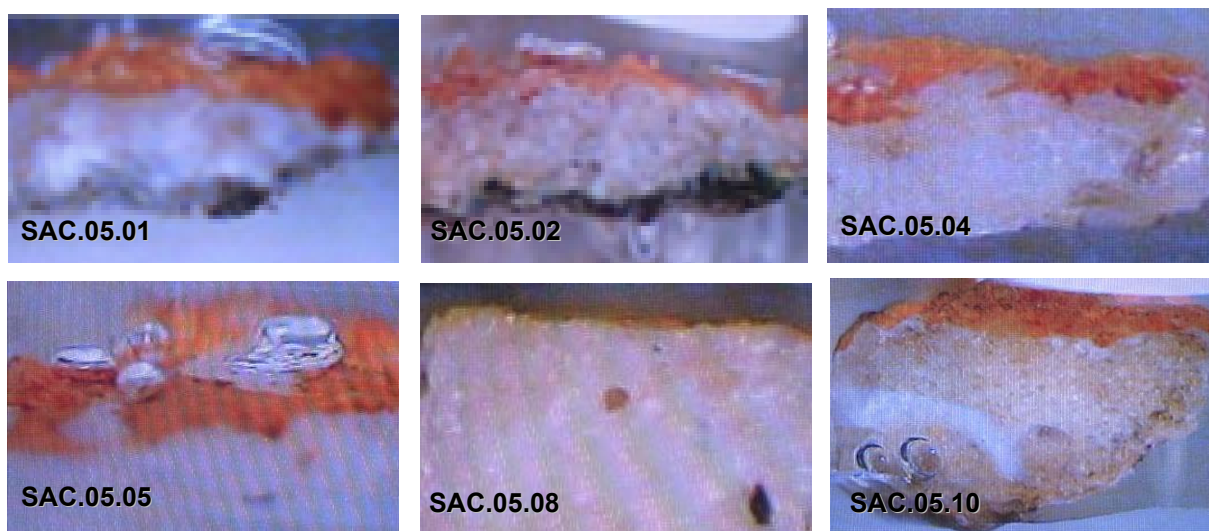


FIGURA 3.7 – Cortes estratigráficos das pinturas do Sítio Arco do Covão.

3.3 - Pedra do Castelo

O exame sob lupa binocular forneceu imagens das amostras de pigmentos com aumentos de 20 a 32 vezes (Figura 3.8), nas quais se observa em geral camadas pigmentantes dispersas sobre superfícies irregulares com presença de grãos

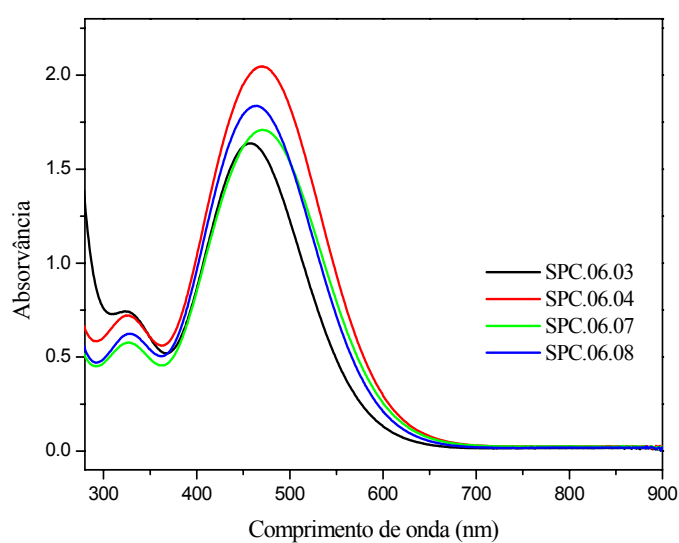
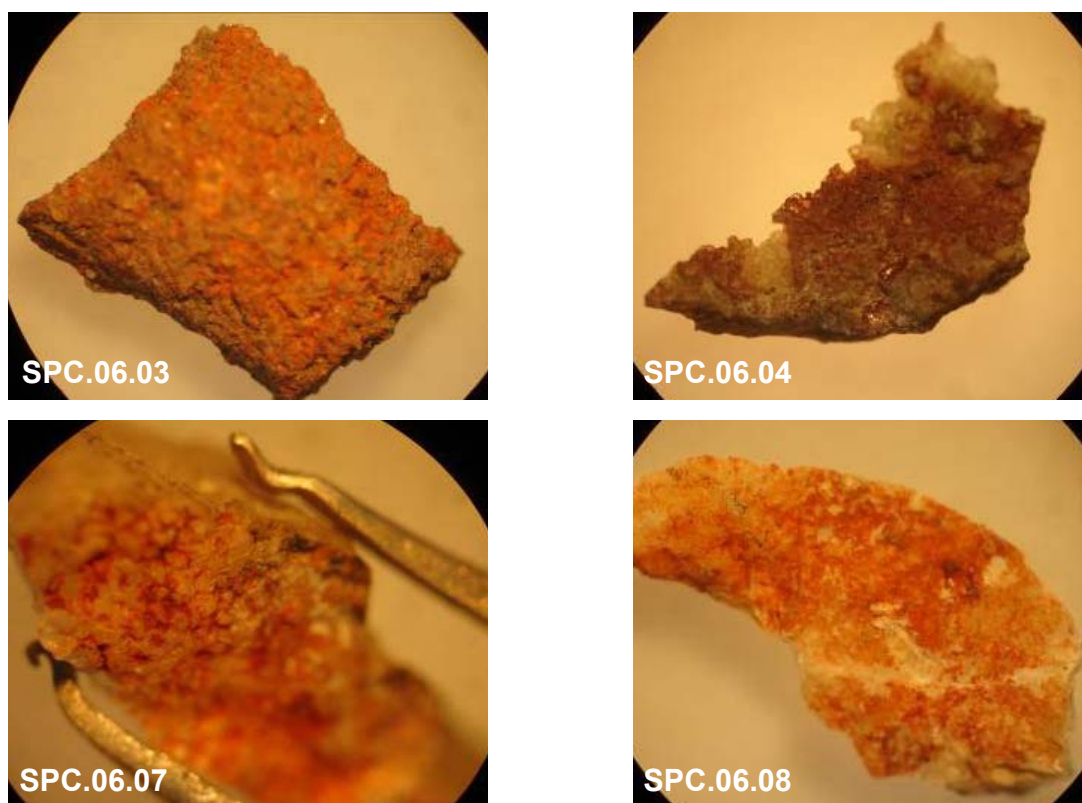


FIGURA 3.8 – Imagens obtidas na lupa binocular e espectros eletrônicos das amostras de pigmentos do Sítio Pedra do Castelo.

de quartzo. A reação com tiocianato de amônio, após ataque ácido, revelou que os pigmentos possuem ferro em sua constituição e a análise por espectroscopia de absorção molecular UV-visível apontou o máximo de absorção característico do complexo ferro-tiocianato (Figura 3.8).

Na Figura 3.9 estão ilustrados os resultados da amostra de pichação vermelho-escura, a qual também possui ferro em sua constituição, comprovado pelo espectro eletrônico do produto da reação com o íon tiocianato em meio ácido. Esse depósito de alteração provavelmente foi realizado com uma argila vermelha, conhecida localmente como tabatinga ou tapitanga.

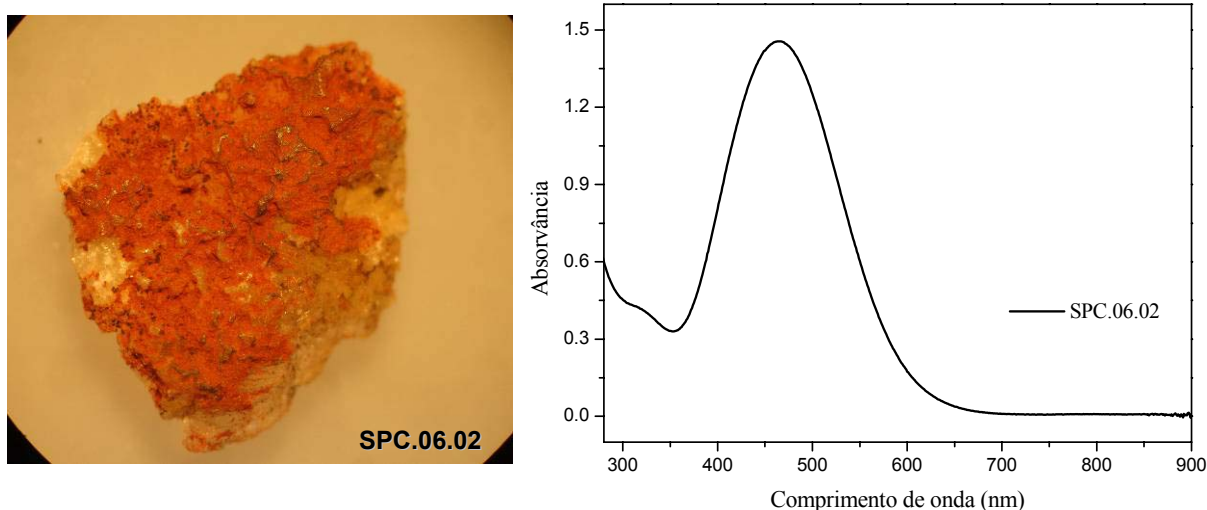


FIGURA 3.9 – Detalhe da amostra de pichação vermelho-escura (aumento de 25X) e espectro eletrônico do produto da reação com tiocianato em meio ácido.

O ponto de fusão para a amostra SPC.06.05 ficou entre $48,7 \pm 3,0$ e $55,9 \pm 2,4$ °C e não apresentou diferença significativa, em um nível de 95%, em relação aos valores experimentais obtidos para a parafina padrão ($48,5 \pm 2,1$ e $52,3 \pm 1,7$ °C) e para a vela comercial ($50,2 \pm 2,6$ e $59,5 \pm 1,2$ °C). O teste t de Student revelou que as médias são estatisticamente iguais, confirmando que esse depósito de alteração é realmente parafina, apesar da grande contaminação observada (Figura 3.10).



FIGURA 3.10 – Imagem obtida sob lupa binocular. Amostra SPC.06.05 com aumento de 12,5X.

A amostra de mancha escura na rocha, suspeita de fuligem oriunda da queima de parafina, foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva. O espectro EDS (Figura 3.11) apontou a presença de silício (Si), oxigênio (O), fósforo (P), cálcio (Ca) e enxofre (S), e ainda sinais de potássio (K), alumínio (Al) e cálcio (Ca), como elementos de menor concentração. O carbono (C) presente tem duas origens: parte foi atribuída ao processo de metalização e parte à constituição do depósito de alteração, como comprovado pela análise elemental que revelou um teor de cerca de 1,40% deste elemento.

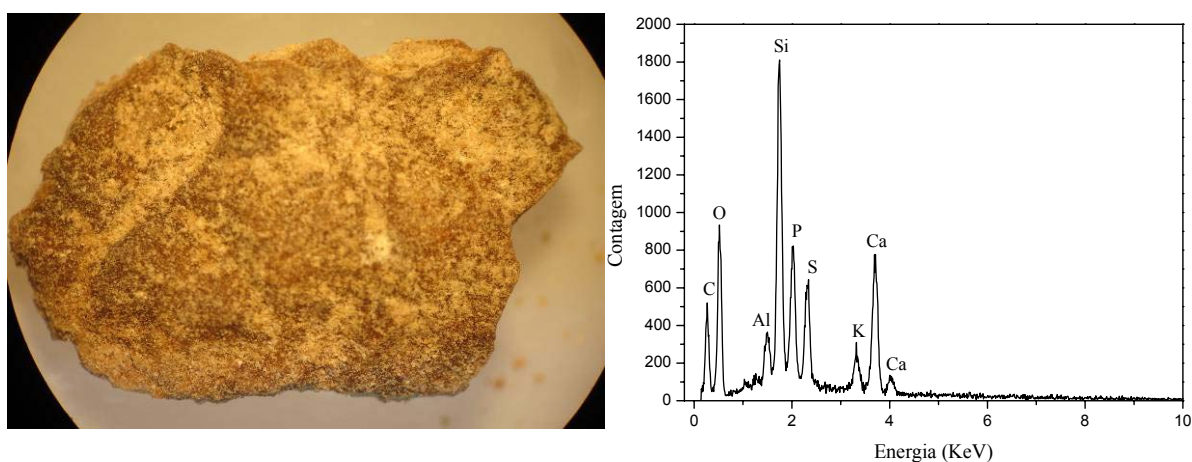


FIGURA 3.11 – Espectro EDS da amostra SPC.06.09 e imagem com aumento de 12,5X.

A Figura 3.12 apresenta os resultados obtidos para a amostra de eflorescência salina. O espectro eletrônico (Figura 3.12A) indicou a presença de ferro,

mas a microanálise não evidenciou sinais desse elemento, revelando que ele se encontra em uma concentração muito baixa. Observando-se o espectro EDS (Figura 3.12B), pode-se inferir que a eflorescência salina é constituída principalmente de silício (Si), fósforo (P), alumínio (Al) e oxigênio (O) e, em menor concentração, possui os elementos potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e manganês (Mn).

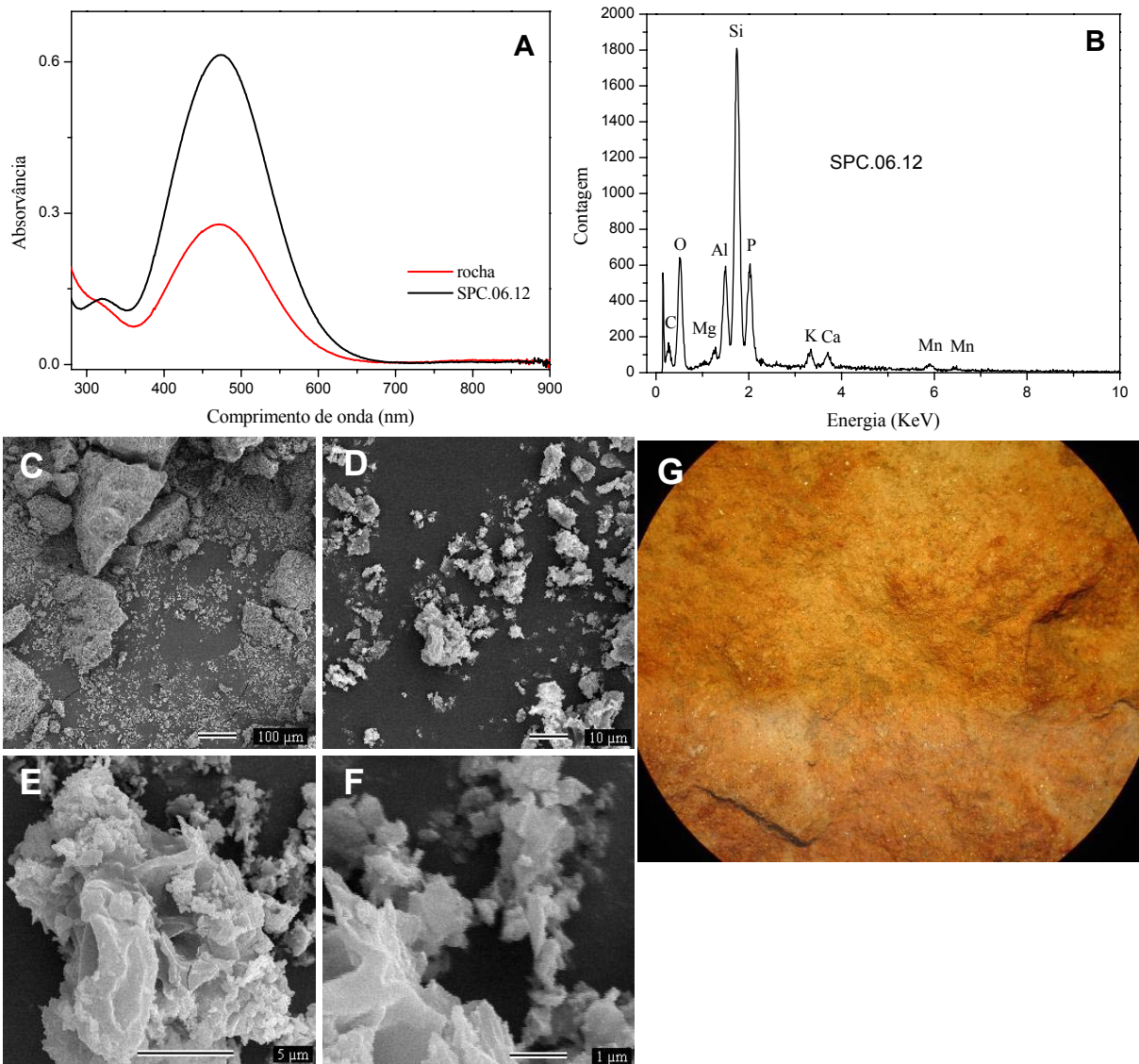


FIGURA 3.12 – Resultados da amostra SPC.06.12. A: espectros eletrônicos da amostra e do suporte rochoso; B: espectro EDS; C-F: micrografias de MEV com aumentos de 100(C), 1.000(D), 5.000(E) e 15.000(F) vezes; G: imagem na lupa.

A análise da própria rocha revelou a presença do ferro em uma concentração muito pequena, de forma que o espectro eletrônico (Figura 3.12A) obtido

foi usado para comparações entre os resultados dos depósitos de alteração e dos pigmentos, visando dirimir dúvidas sobre a fonte desse elemento.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figuras 3.12C a 3.12F) mostraram que a morfologia da amostra de eflorescência salina é caracterizada por lâminas superpostas, formando uma estrutura bastante compacta.

3.4 - Letreiro dos Tanques I

O exame sob lupa binocular da amostra de pigmento vermelho-escuro revelou uma superfície irregular e o corte estratigráfico mostrou uma fina camada pictórica, com a tinta penetrando entre os cristais de quartzo da rocha, sugerindo que o pigmento foi aplicado na forma líquida. A formação do complexo vermelho na reação com o tiocianato confirmou a presença do ferro (Figura 3.13).

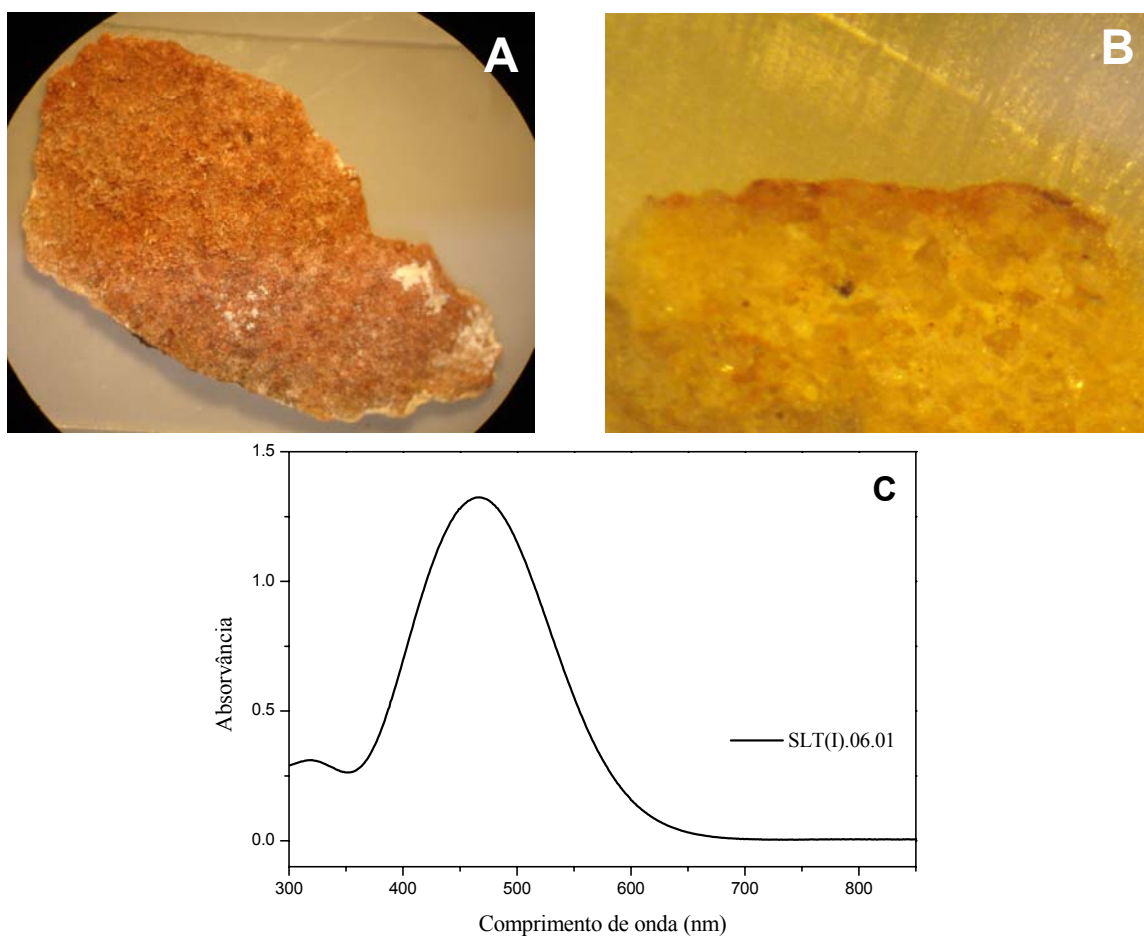


FIGURA 3.13 - Amostra SLT(I).06.01. A: imagem de lupa com aumento de 6,5 X; B: corte estratigráfico; C: espectro eletrônico.

Os resultados para as amostras de pigmentos laranja (SLT(I).06.04) e vermelho-claro (SLT(I).06.05) estão apresentados na Figura 3.14 e forneceram conclusões similares às aquelas obtidas para a amostra de pigmento vermelho-escuro (SLT(I).06.01). Os espectros eletrônicos também confirmaram a presença do ferro.

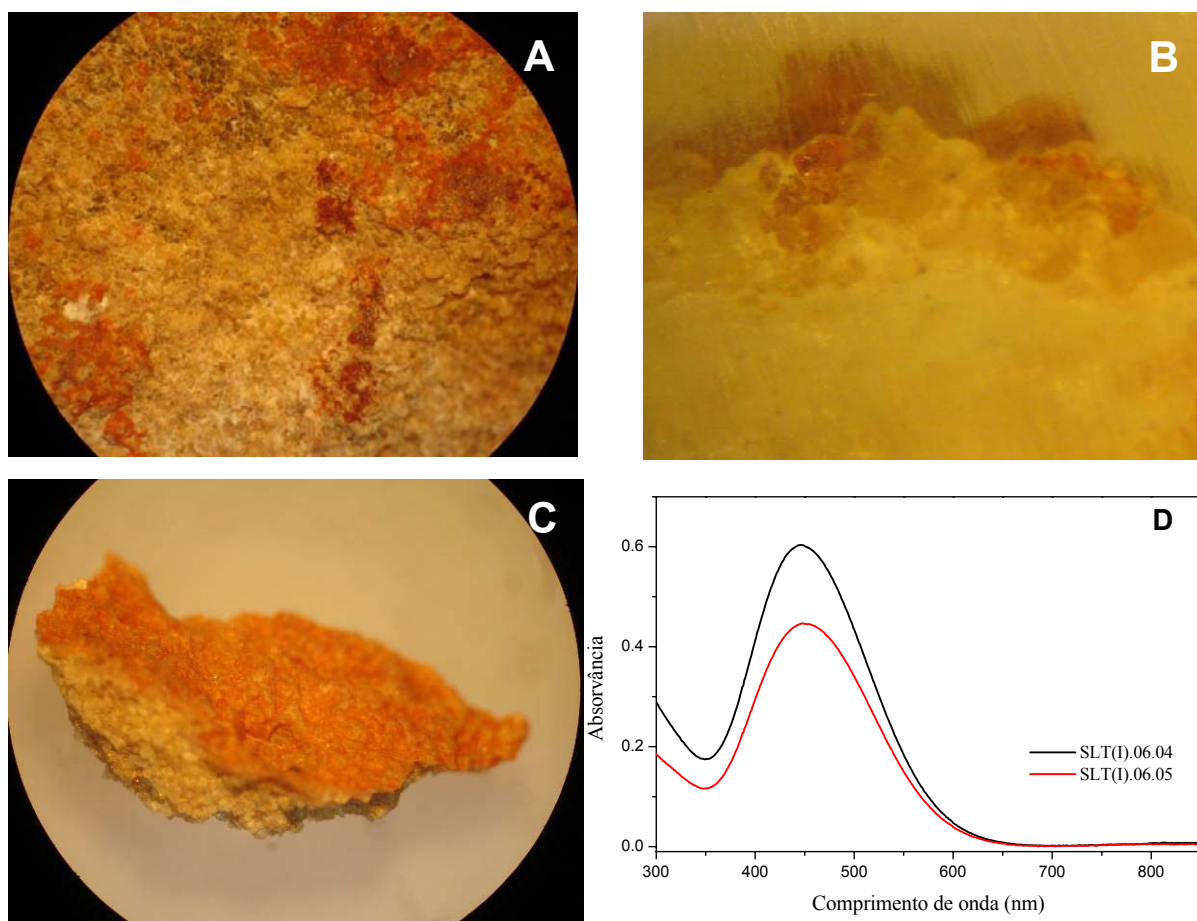


FIGURA 3.14 – A: imagem de lupa da amostra SLT(I).06.04.; B: corte estratigráfico da amostra SLT(I).06.05; C: imagem de lupa da amostra SLT(I).06.05; D: espectros eletrônicos.

3.5 - Letreiro dos Tanques II

A imagem da amostra SLT(II).06.07, obtida sob lupa binocular, mostra a feição da eflorescência salina com aumento de 25X (Figura 3.15A). As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma morfologia de lâminas superpostas, consolidadas em uma estrutura laminar compacta (figuras 3.15B a 3.15D)

e o espectro EDS revelou uma composição elementar constituída principalmente por Ca, O, P, Si e Mg, possuindo ainda os elementos S e K, em menor concentração (Figura 3.15E). O elemento carbono é oriundo do depósito mineral, mas uma pequena parte é devida ao processo de metalização usado na análise.

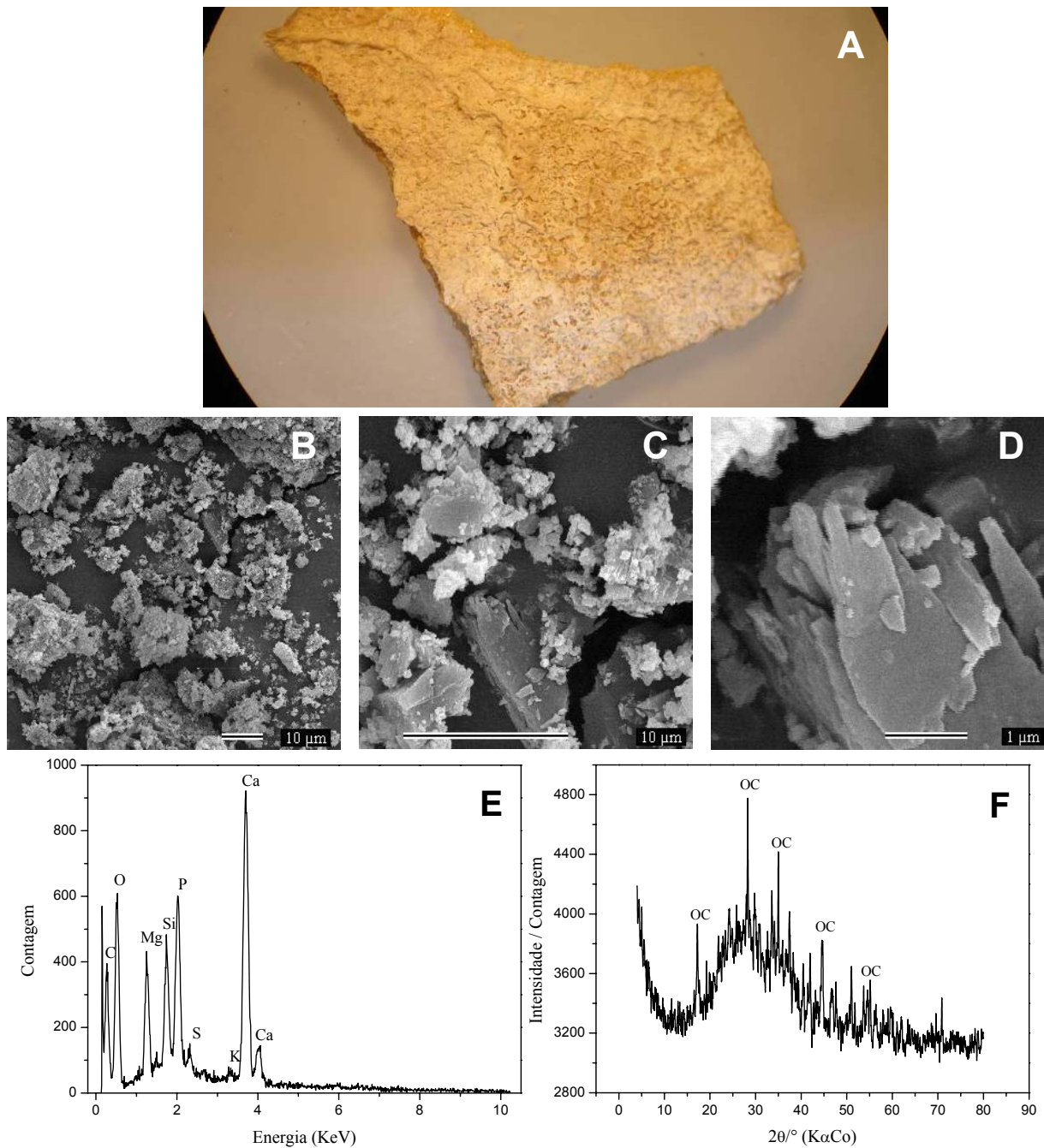


FIGURA 3.15 – A: imagem de lupa com aumento de 25X; B-D: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(B), 4.000(C) e 20.000(D) vezes; E: espectro EDS; F: difratograma de raios X (OC = oxalato de cálcio hidratado).

A difração de raios X evidenciou os reflexos cristalográficos do oxalato de cálcio hidratado, $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ (ficha JCPDS 35-914). No entanto, a presença de material amorfo originou um *background* elevado, não favorecendo a identificação de outras fases cristalinas. Dessa forma, aparecem alguns picos para os quais não foi atribuída uma fase mineral.

Os mapas químicos (Figura 3.16), também obtidos por espectroscopia de energia dispersiva, permitiram observar a distribuição dos elementos apontados no espectro EDS, além das associações existentes entre eles.

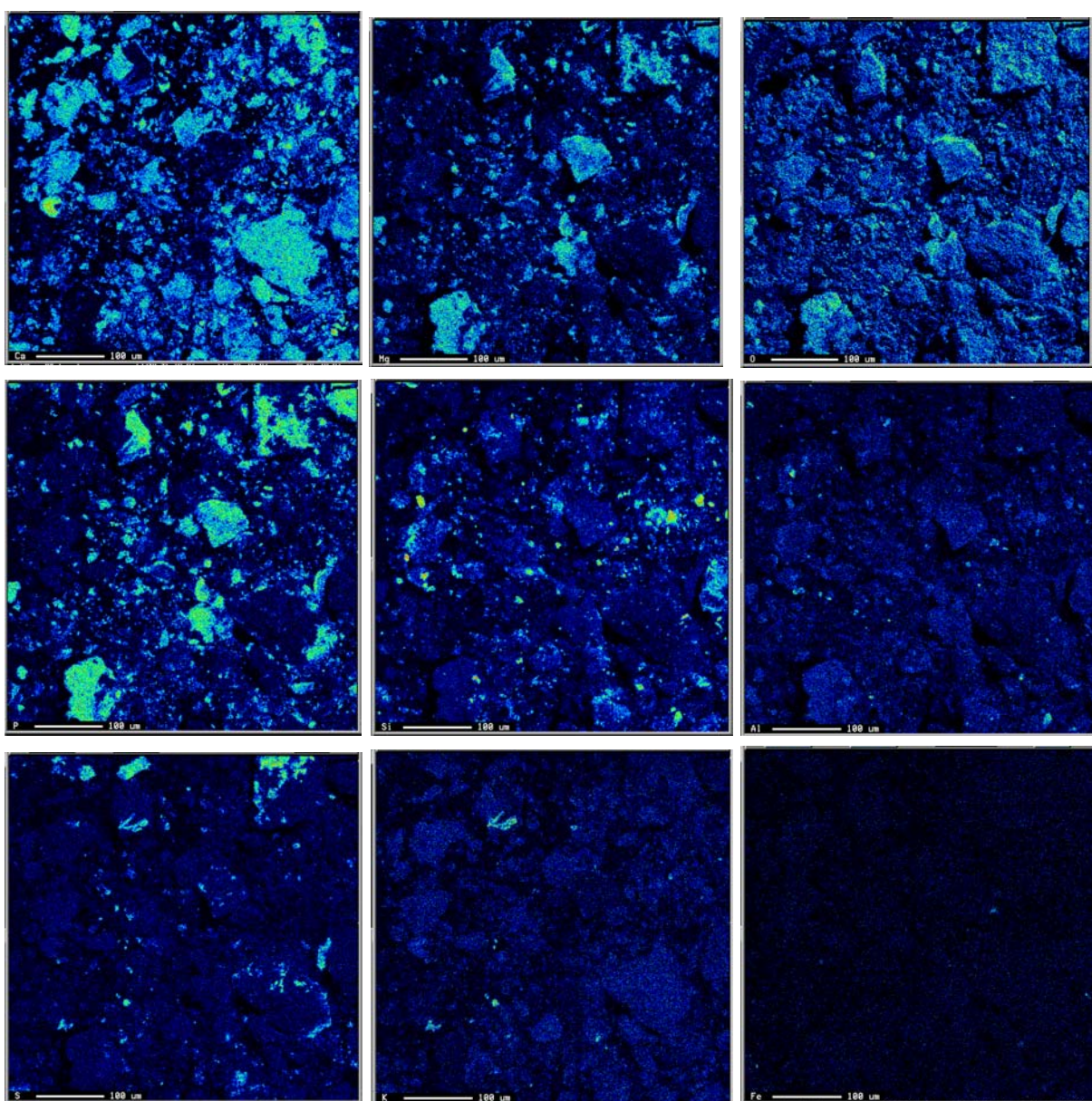


FIGURA 3.16 – Mapas químicos mostrando a distribuição do Ca, Mg, O, P, Si, Al, S, K e Fe na amostra SLT(II).06.07.

Verificou-se uma associação entre os elementos Mg, O e P e entre S e K, sugerindo que o depósito mineral é constituído por mais de uma substância e que pelo menos uma delas deve ser um composto amorfo.

Os ensaios de solubilidade foram infrutíferos, de forma que a amostra mostrou-se insolúvel em HNO_3 1 mol L^{-1} , H_2SO_4 1 mol L^{-1} , NH_4OH 1 mol L^{-1} , etanol, acetona e em CCl_4 . Até mesmo testes com HNO_3 , H_2SO_4 e NH_4OH concentrados não apresentaram nenhum indício de solubilidade.

3.6 - Toca do Estevo III ou da Onça

O exame na lupa binocular (Figura 3.17A) mostrou que o pigmento vermelho-claro apresenta-se escorrido sobre nódulos de quartzo e encontra-se concentrado nas depressões existentes entre eles. Verificou-se também a presença de um sal ou ligante branco, cimentando os grãos de quartzo que compõem a matriz rochosa.

Além da espessura da camada pictórica, o corte estratigráfico (Figura 3.17B) permitiu observar que o suporte rochoso não foi preparado previamente para aplicação do pigmento. A penetração da tinta nas reentrâncias dos cristais de quartzo da rocha sugere que a pintura foi realizada pelos pré-históricos com o pigmento na forma líquida.

As micrografias de MEV mostraram agregados de hematita, evidenciando as formas dos cristais do mineral responsável pela cor vermelha do ocre (figuras 3.17C a 3.17E).

A análise por espectroscopia de absorção molecular na região UV-visível do composto colorido, oriundo da reação do pigmento com o tiocianato, mostrou a banda de absorção próxima de 480 nm, confirmando a presença do ferro (Figura 3.17F).

O espectro EDS (Figura 3.17G) também apontou o ferro (Fe) como um dos constituintes da camada de pigmento, além de exibir sinais de silício (Si) e oxigênio (O), atribuídos ao quartzo da rocha, bem como alumínio (Al), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e titânio (Ti), provavelmente formando outros silicatos

constituintes do suporte rochoso. A presença de Ca e K pode também estar associada à presença de fixadores no pigmento. O pequeno pico do carbono é resultante da metalização.

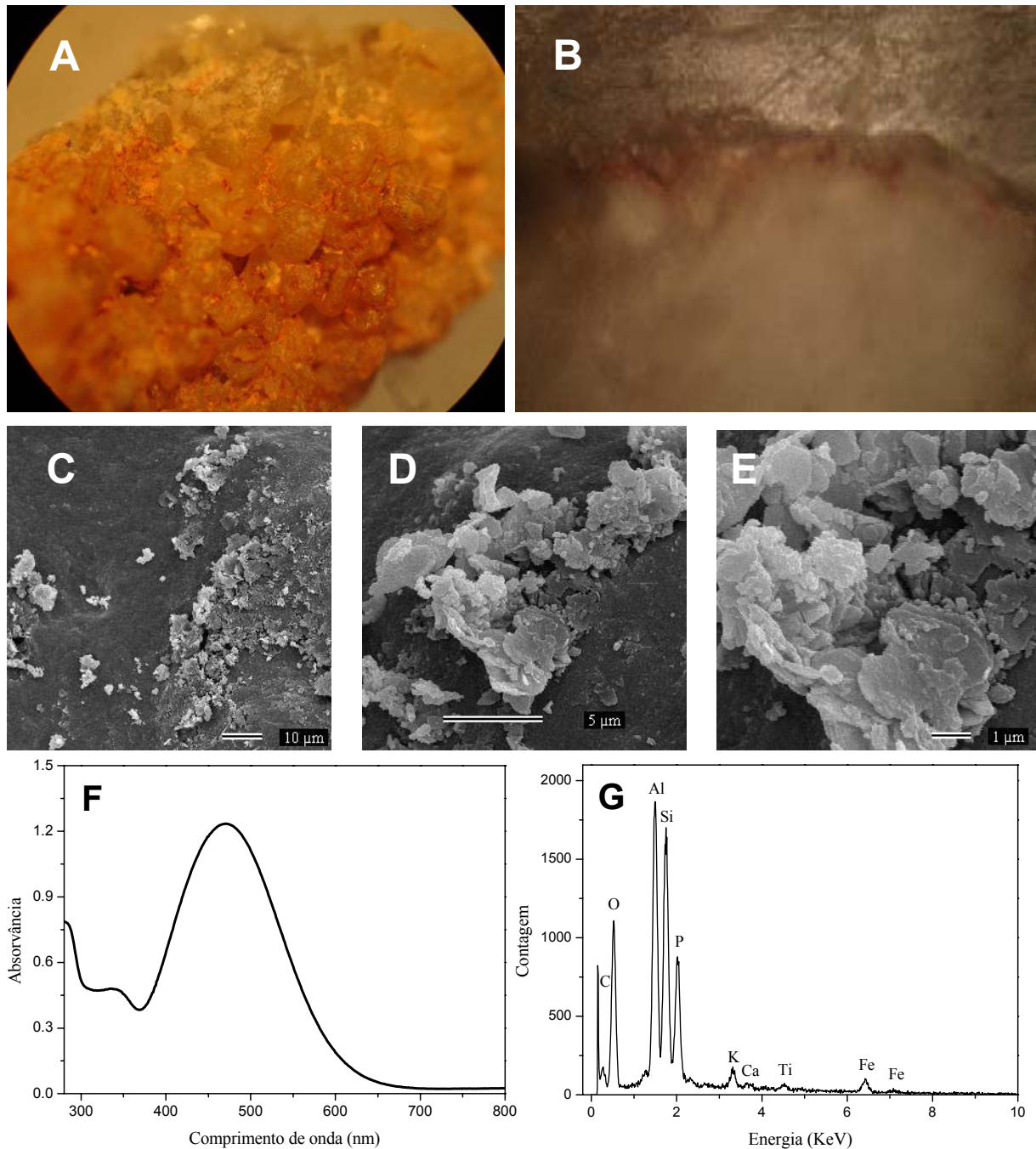


FIGURA 3.17 – Resultados da amostra SCAP.06.15. A: imagem de lupa com aumento de 50X; B: corte estratigráfico; C-E: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(C), 5.000(D) e 10.000(E) vezes; F: espectro eletrônico; G: espectro EDS.

A amostra SCAP.6.16, apresenta o pigmento vermelho-escuro disperso sobre nódulos de quartzo, exibindo algumas manchas escuras resultantes de concentrações de matéria pigmentante localizadas nas depressões entre os nódulos, os quais formam um conglomerado fortemente cimentado (Figura 3.18).

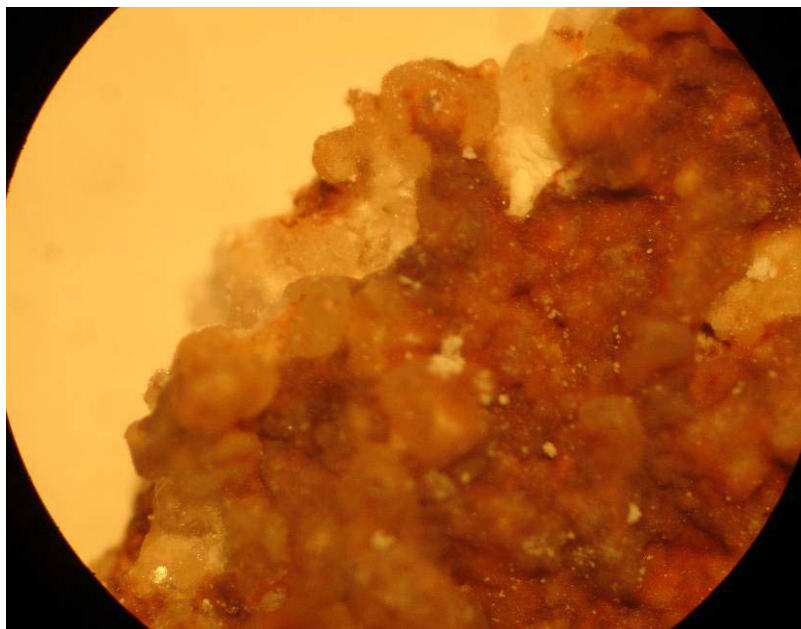


FIGURA 3.18 – Imagem da amostra SCAP.06.16 com aumento de 50X.

A efluorescência salina branca (amostra SCAP.06.17) foi inicialmente examinada sob lupa binocular com aumento de 50X, verificando-se uma estrutura bastante compacta, porém muito friável (Figura 3.19A).

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura forneceram detalhes da superfície ionizada com aumentos de 50 a 10.000 vezes (figuras 3.19B a 3.19E). Os tons mais claros podem referir-se às faces do mineral orientadas para o detector, ou estar relacionados a defeitos da metalização e bordas do mineral (Duarte *et al.*, 2003).

A difração de raios X (Figura 3.19F) indicou presença de material amorfo e apresentou vários reflexos cristalinos, dentre os quais foi possível identificar o quartzo, análise qualitativa feita por comparação com a ficha JCPDS número 5-490.

Na análise por EDS, além dos picos do silício (Si) e do oxigênio (O), atribuídos ao quartzo, também foram evidenciados sinais do alumínio (Al), cloro (Cl), potássio (K) e uma concentração muito pequena de enxofre (S) (Figura 3.19G). A

presença do cloro foi confirmada pela reação com AgNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ocorrendo formação de precipitado branco leitoso, no extrato aquoso).

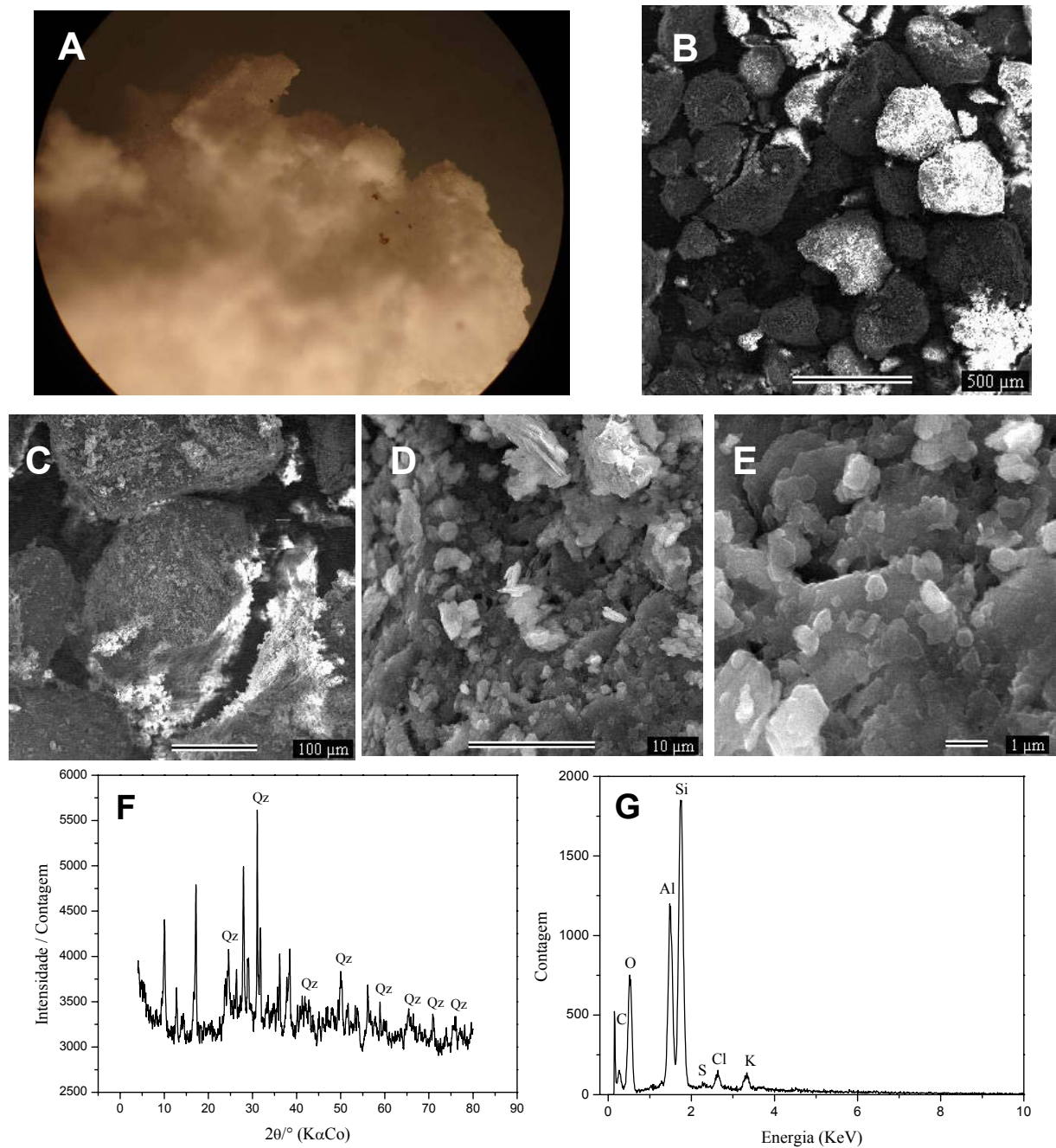


FIGURA 3.19 – Amostra SCAP.06.17. A: foto de lupa com aumento de 50X; B-E: micrografias de MEV com aumentos de 50(B), 200(C), 3.000(D) e 10.000(E) vezes; F: difratograma de raios X. Qz = quartzo; G: espectro EDS.

A análise elementar apontou a presença de aproximadamente 1,5% de carbono (C), 2,0% de hidrogênio (H) e 4,2% de nitrogênio (N), de forma que o

pequeno sinal do carbono, no extremo esquerdo do espectro EDS, foi atribuído tanto ao processo de metalização quanto à constituição do próprio depósito mineral.

Esse depósito de alteração foi solúvel em água destilada, HCl 3 mol L⁻¹, etanol, NaOH 0,1 mol L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Finalmente, verificou-se que a rocha suporte é muito friável e possui granulometria finíssima rica em silicatos, de forma que o quartzo identificado na difração de raios X é constituinte da própria rocha e estava misturado com a eflorescência salina. A análise, mesmo a olho nu, permitiu observar que a eflorescência cristalizou misturada com microcristais oriundos da degradação natural do suporte. Os ensaios de solubilidade, associados aos reflexos não identificados no difratograma de raios X, bem como à presença de material amorfo, além dos outros elementos presentes no espectro EDS, sugerem tratar-se de uma mistura de sais, dentre os quais está presente um cloreto.

3.7 - Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada

A Figura 3.20 mostra alguns dados obtidos para a amostra de eflorescência salina próxima ao veado branco, SCAP.06.02(1).

A reação com o tiocianato originou uma leve coloração avermelhada, indicando uma pequena concentração de ferro, confirmada por espectroscopia de absorção molecular UV-visível (Figura 3.20B).

A grande quantidade de material amorfo não permitiu identificar por DRX a composição deste depósito mineral. O difratograma presente na Figura 3.20C evidenciou apenas um pico atribuído ao quartzo (ficha JCPDS número 5-490).

A análise elementar revelou uma concentração média de 0,39% de carbono (C), 0,90% de hidrogênio (H) e 0,55% de nitrogênio (N).

Além da pequena concentração de Fe verificada por UV-visível, esse depósito mineral apresentou-se praticamente insolúvel em água destilada, HCl 3 mol L⁻¹, CCl₄, etanol, NaOH 0,1 mol L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, acetona e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, porém encontrou-se presença de cloreto no extrato aquoso (formação de precipitado branco leitoso em presença de AgNO₃ 0,5 mol L⁻¹).

Parece tratar-se de um sal ou de uma mistura de difícil dissolução e com forte caráter amorfo.

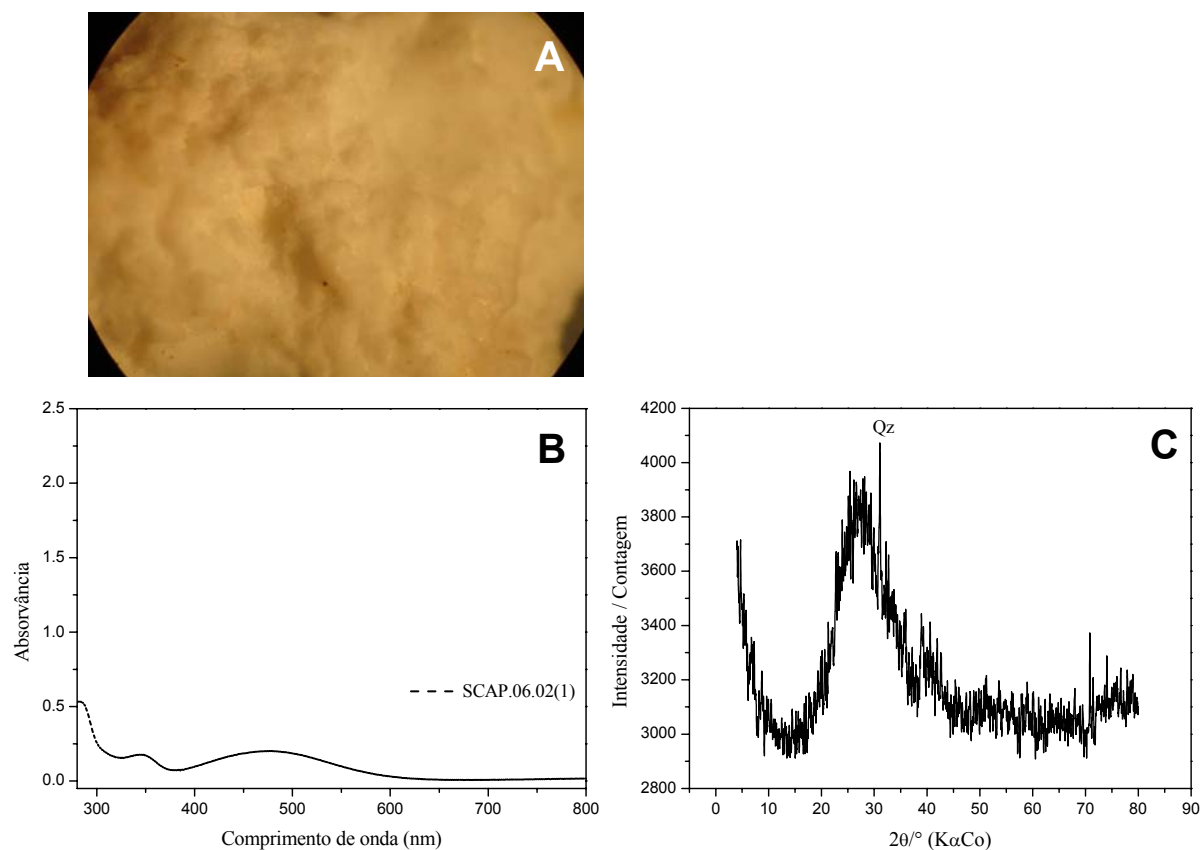


FIGURA 3.20 – Amostra SCAP.06.02(1). A: imagem de lupa com aumento de 50X; B: espectro eletrônico; C: difratograma de raios X (Qz = quartzo).

Os resultados da amostra de eflorescência salina próxima ao veado vermelho, SCAP.06.02(2), encontram-se na Figura 3.21.

A quantidade de ferro presente neste depósito mineral é relativamente muito maior do que o teor encontrado na amostra coletada próximo ao veado branco, fato comprovado pelo espectro eletrônico, obtido após a reação com o tiocianato (Figura 3.21B).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram a morfologia da amostra em aumentos de 500 a 8.000 vezes (figuras 3.21C a 3.21E), percebendo-se nas imagens uma estrutura laminar muito bem definida.

O estudo por espectroscopia de energia dispersiva (figuras 3.21F e 3.21G) detectou principalmente a presença de enxofre (S), fósforo (P), silício (Si),

oxigênio (O), potássio (K), alumínio (Al), magnésio (Mg) e cálcio (Ca), além do ferro (Fe), já confirmado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. O carbono presente é oriundo da metalização.

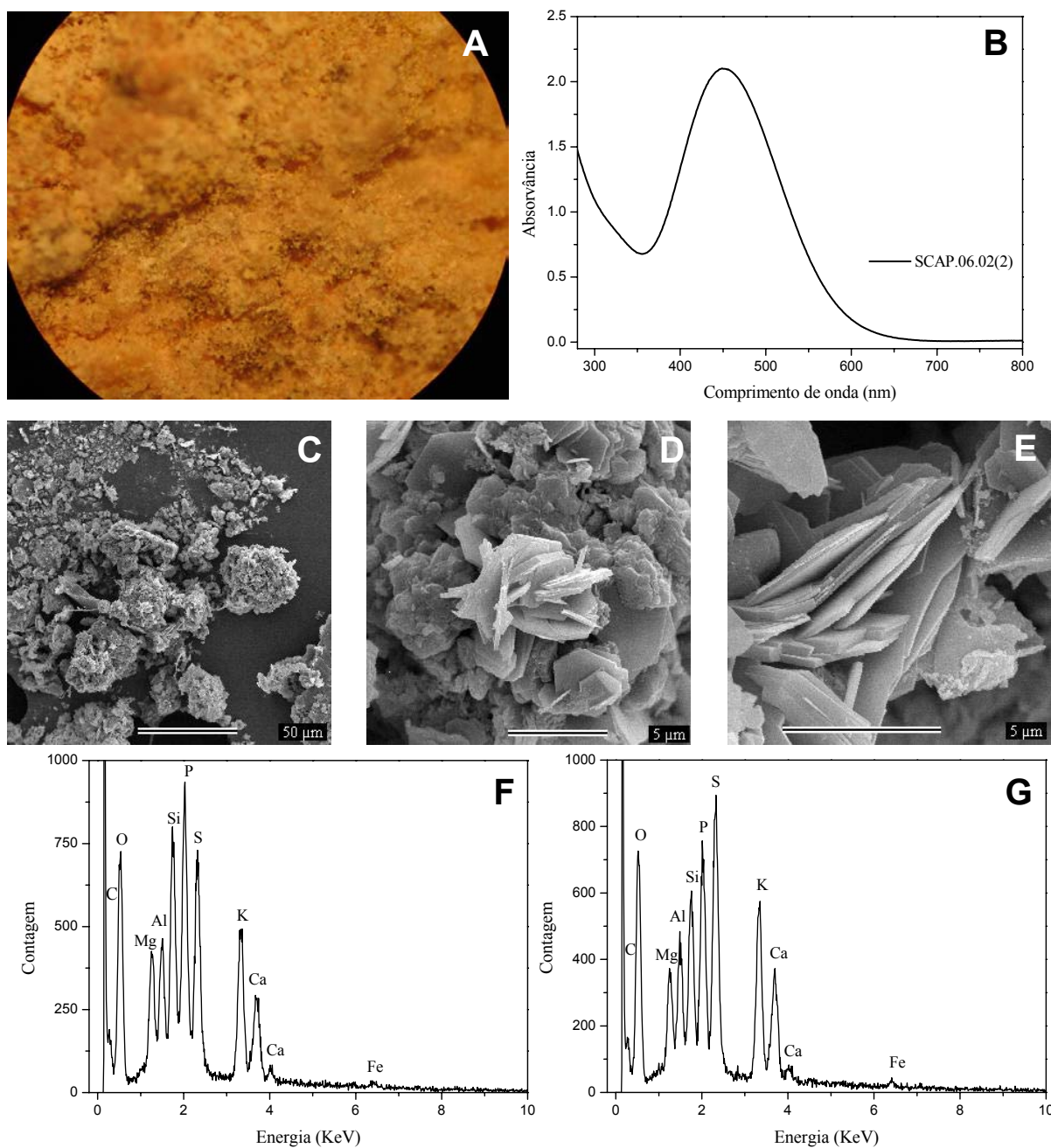


FIGURA 3.21 – Amostra SCAP.06.02(2). A: imagem de lupa com aumento de 50X; B: espectro eletrônico; C-E: micrografias de MEV com aumentos de 500(C); 5.000(D) e 8.000(E) vezes; F e G: espectros EDS.

Esse depósito mineral também apresentou-se praticamente insolúvel em água destilada, HCl 3 mol L⁻¹, CCl₄, etanol, NaOH 0,1 mol L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, acetona e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ e, da mesma forma que o depósito salino próximo ao veado branco, forneceu resultado positivo para o ânion cloreto, no extrato aquoso.

A presença do ferro na eflorescência salina próxima ao veado vermelho indica a possibilidade de ter havido migração do pigmento pré-histórico para esse depósito de alteração, ocasionada por um ataque do depósito mineral ao registro rupestre, ou que o pigmento tenha sido arrastado pela ação da água.

3.8 - Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada

Um exame inicial sob lupa binocular permitiu conhecer maiores detalhes da amostra SCAP.06.03 em um aumento de 20X (Figura 3.22A).

A morfologia foi observada pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, as quais evidenciaram uma estrutura caracterizada pela presença de tubos ou fibras (figuras 3.22B a 3.22G).

A microanálise (espectro EDS presente na Figura 3.22H) apontou a presença de silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O), além de sinais de enxofre (S), cálcio (Ca), potássio (K), cloro (Cl) e fósforo (P). A análise elementar indicou uma porcentagem média de pelo menos 0,28% de carbono (C), 0,63% de hidrogênio (H) e 0,33% de nitrogênio (N).

O difratograma de raios X da amostra de eflorescência salina desse sítio evidenciou reflexos cristalográficos do sulfato de alumínio e potássio hidratado, KAl₃(SO₄)₂(OH)₆, (ficha JCPDS número 47-1885) (Figura 3.22I).

Este sal apresentou-se insolúvel em água destilada, HCl 3 mol L⁻¹, CCl₄, etanol, NaOH 0,1 mol L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, acetona e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, também apresentando resultado positivo para cloreto no extrato aquoso, confirmando, assim, o sinal do cloro no espectro EDS.

A presença de material amorfo, verificada no difratograma supracitado, associada à identificação do íon cloreto, sugere a existência de outra substância, além do KAl₃(SO₄)₂(OH)₆, como componente do depósito de alteração.

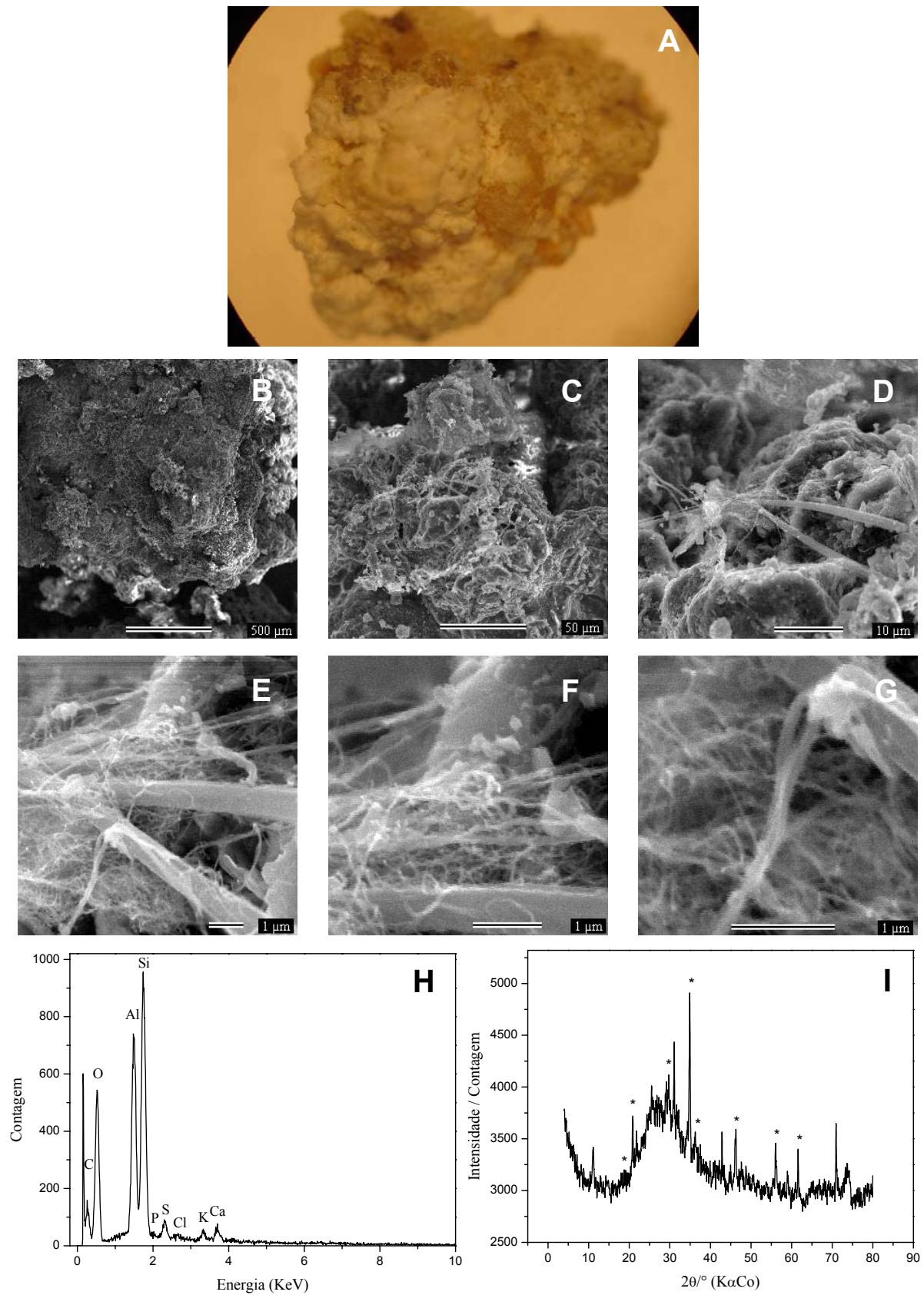


FIGURA 3.22 – Amostra SCAP.06.03. A: imagem de lupa com aumento de 20X; B-G: micrografias de MEV com aumento de 50, 500, 2.000, 10.000, 20.000 e 30.000 vezes, respectivamente; H: espectro EDS; I: difratograma de raios X.

3.9 - Toca do Pinga da Escada

A amostra SCAP.06.11 examinada sob lupa binocular evidenciou presença de manchas escuras recobrimdo parte da pintura (Figura 3.23A) e o corte estratigráfico permitiu observar a presença de nódulos de quartzo, cimentados em uma matriz leitosa muito compacta, compondo o suporte rochoso, além da espessura da camada de pigmento pré-histórico, a qual apresenta-se na forma de um filme descontínuo (Figura 3.23B). Essas observações indicaram que não houve preparação prévia da área rochosa para aplicação da tinta.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram mais detalhes da morfologia da amostra de pintura, revelando concentrados de hematita (figuras 3.23C e 3.23D) semelhantes aos reportados por Pourghahramani e Forsberg (2007).

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (Figura 3.23E) exibiu sinais de silício (Si) e oxigênio (O), que constituem o quartzo da rocha, e apontou também a presença de alumínio (Al), magnésio (Mg), potássio (K), cloro (Cl), enxofre (S) e fósforo (P), atribuídos, em parte, a silicatos e em parte a depósitos de alteração. Há ainda um diminuto sinal do ferro (Fe).

Porções da amostra foram submetidas a ataque ácido e postas para reagir com tiocianato, produzindo o complexo ferro-tiocianato, confirmando assim a presença do ferro no pigmento vermelho-médio (Figura 3.23F). Contudo, um ensaio analítico semelhante, feito apenas no suporte rochoso, comprovou que a rocha também é rica em ferro.

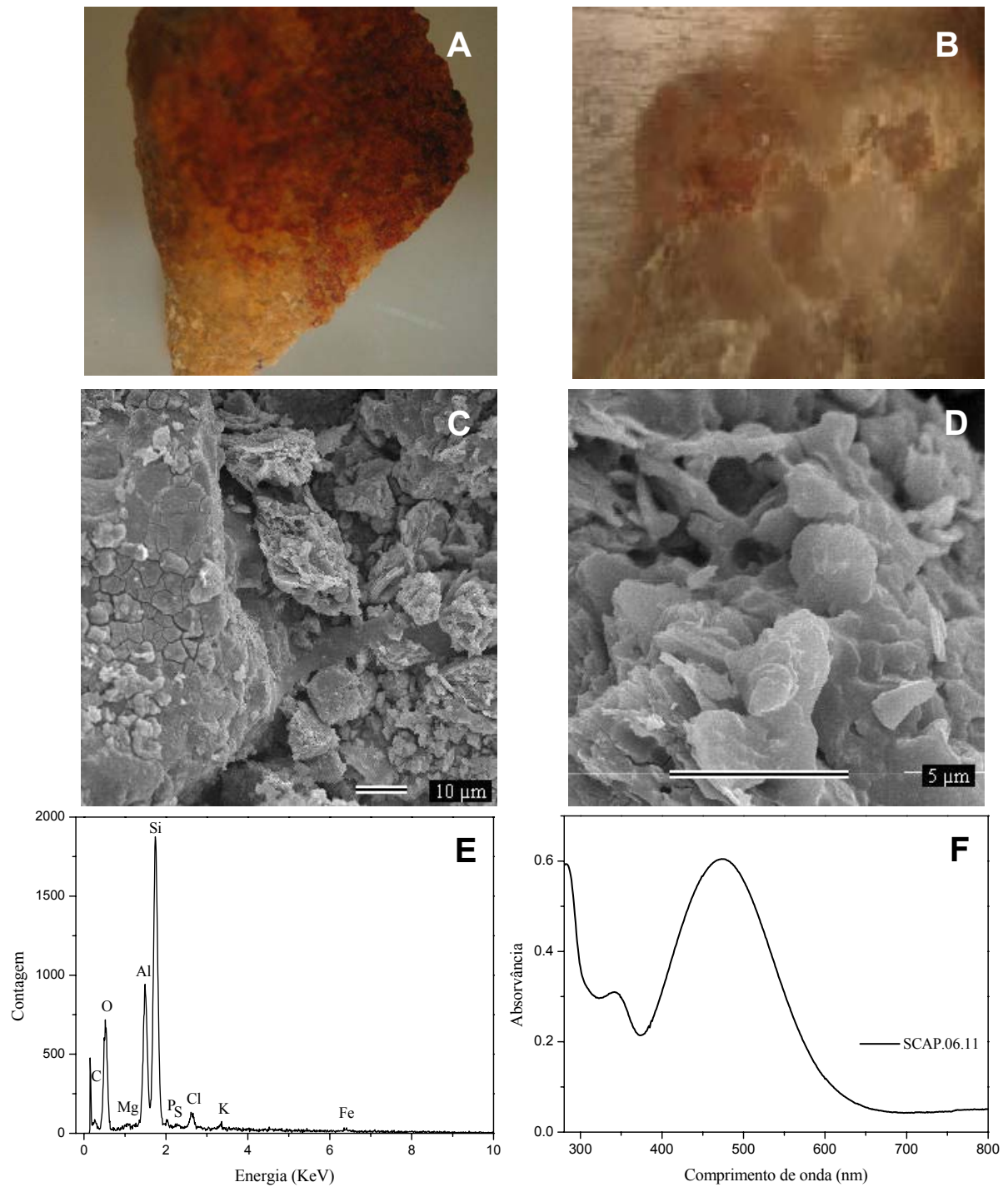


FIGURA 3.23 – Amostra SCAP.06.11. A: imagem de lupa com aumento de 20X; B: corte estratigráfico; C e D: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(C) e 7.000(D) vezes; E: espectro EDS; F: espectro eletrônico.

A amostra de pintura com pigmento vermelho escuro, SCAP.06.10, também foi submetida à reação com tiocianato e posterior análise por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. A Figura 3.24B mostra o espectro eletrônico que confirmou a presença do ferro.

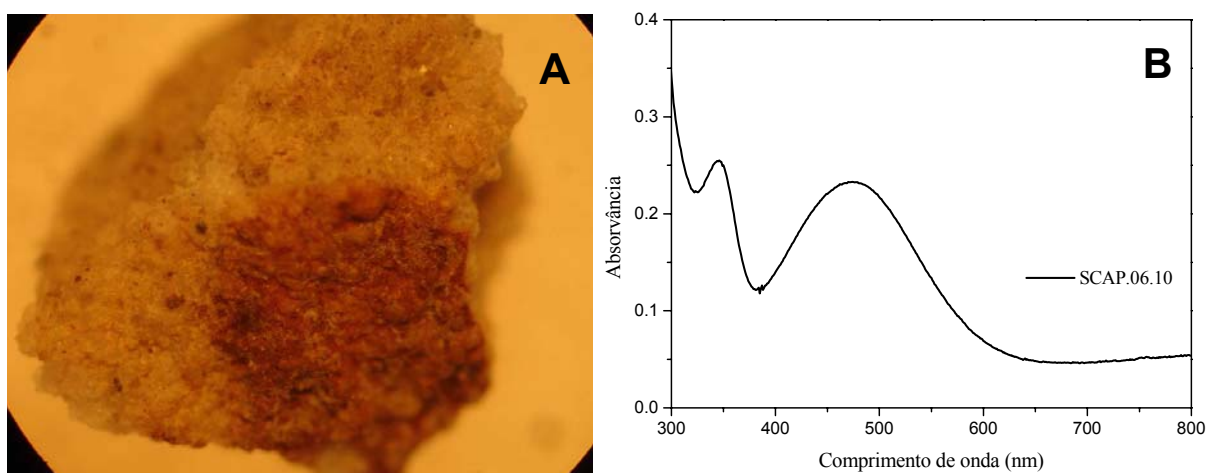


FIGURA 3.24 – Amostra SCAP.06.10. A: imagem de lupa com aumento de 32X; B: espectro eletrônico.

O estudo por espectroscopia de energia dispersiva da amostra de mancha preta, SCAP.06.12, curiosamente indicou uma alta concentração de cálcio (Ca), fósforo (P) e enxofre (S), bem como sinais de silício (Si) e oxigênio (O), atribuídos ao quartzo da rocha, carbono (C), alumínio (Al), potássio (K), magnésio (Mg) e sódio (Na) (figuras 3.25A e 3.25B).

O estudo sob lupa binocular (Figura 3.25C) revelou alguns pontos brancos, sugerindo que por baixo da mancha preta, poderia haver outro depósito de alteração.

Guidon *et al.* (2007a) reportaram manchas pretas e verdes como um grave problema de conservação de arte rupestre na Toca do Pinga da Escada, pois, como consequência da umidade, elas estão avançando cada vez mais sobre as pinturas e gravuras rupestres.

Um ataque ácido com HCl 6 mol L⁻¹ provocou borbulhamento intenso, indicando presença de carbonato e dispersando o material preto no seio da solução. Ao final do ataque ácido, a superfície da rocha ficou exposta (Figura 3.25D).

Além disso, a análise elementar constatou a presença de carbono, comprovando que o pico deste elemento nos espectros EDS não deve ser atribuído apenas ao processo de metalização.

Os sinais de enxofre e fósforo sugerem a presença de restos orgânicos compondo a mancha preta, possivelmente um biofilme de líquens.

A complexação de metais por ácidos liquênicos tem significado importante em processos de desgaste de minerais e rochas que atuam como substrato de líquens. Devido a isso os líquens podem extrair de seus substratos de crescimento os minerais que são necessários ao seu metabolismo. Os cátions inorgânicos podem ser provenientes não somente de substratos de crescimento, mas, também, da contribuição atmosférica e de precipitações (Honda e Velegas, 1998).

A presença do cálcio, provavelmente na forma de carbonato, parece ser resultante da ação dos ácidos liquênicos, os quais frequentemente contêm grupos polares tais como OH, COOH, e CHO que favorecem a complexação de cátions.

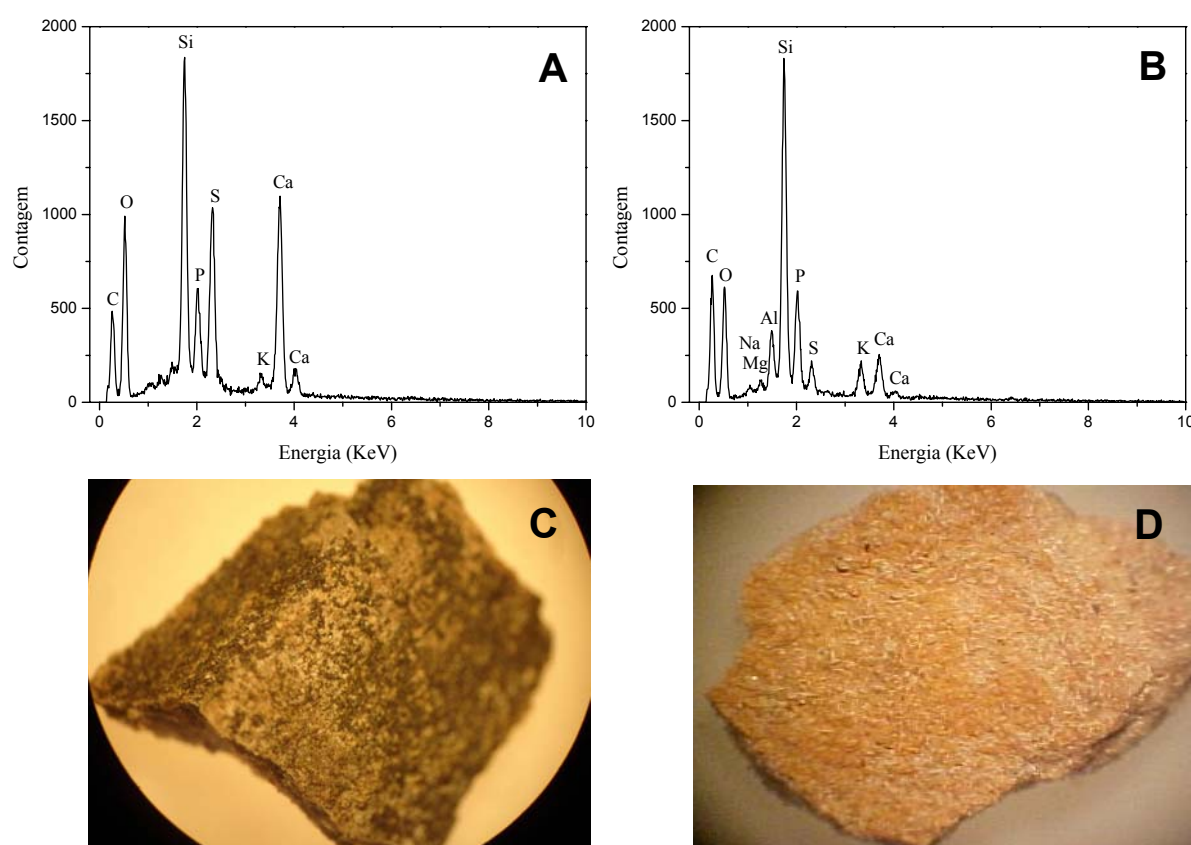


FIGURA 3.25 – Amostra SCAP.06.12. A e B: espectros EDS; C e D: imagens de lupa mostrando a mancha preta (C) e a superfície rochosa após o ataque ácido (D).

A amostra de mancha verde, SCAP.06.13 (Figura 3.26), também foi submetida a ataque ácido, contudo não foi verificado nenhum borbulhamento, indicando assim ausência de carbonato.

Os resultados de análise elementar também apontaram presença de carbono.



FIGURA 3.26 – Imagem de lupa da amostra SCAP.06.13. Aumento de 25X.

No mesmo trabalho sobre a Toca do Pinga da Escada, Guidon *et al.* (2007a) associaram o aparecimento das manchas verdes ao período das chuvas e das pretas ao período de seca.

Essa informação associada aos dados obtidos neste trabalho permite apontar para a secreção do ácido oxálico, o qual dissolve o carbonato de cálcio que muitas vezes cristaliza perto ou mesmo no interior do talo liquênico e, eventualmente, acaba por matar o líquen (Sousa *et al.*, 2005). Essa suposição é favorável ao fato da presença do carbonato de cálcio apenas na mancha preta (biofilme de líquens mortos) e da ausência deste sal na mancha verde (biofilme de líquens em atividade).

3.10 - Toca da Baixa do Paulino I

A análise por difração de raios X da amostra de eflorescência salina branca com mancha verde, SCAP.06.01, detectou o quartzo, SiO_2 , (ficha JCPDS número 5-490) como única fase cristalina presente (Figura 3.27A).

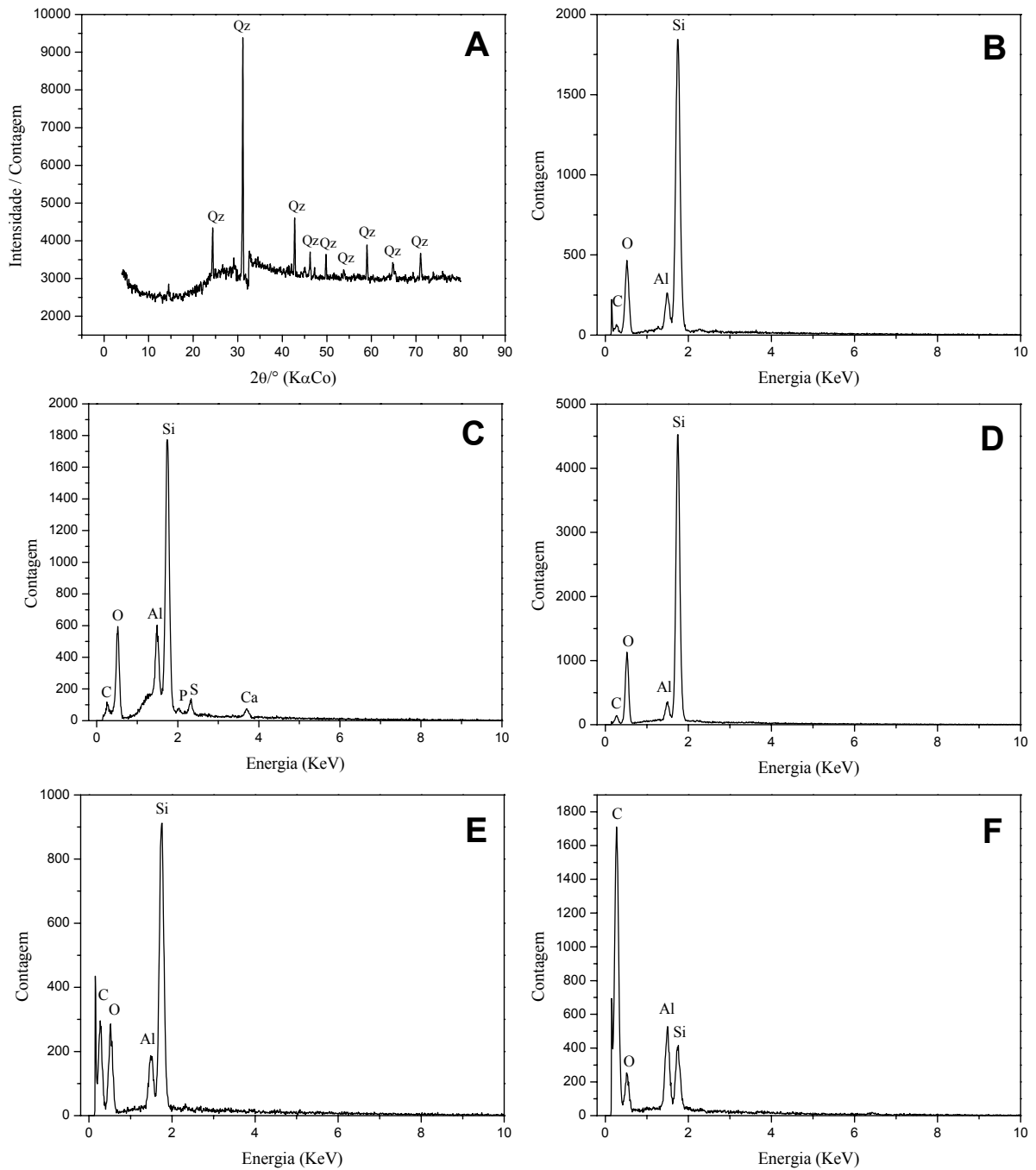


FIGURA 3.27 – Amostra SCAP.06.01. A: difratograma de raios X de fragmento sem mancha verde (Qz = quartzo); B-F: espectros EDS de área da eflorescência salina branca sem a mancha verde (B-D) e com a mancha verde (E-F).

Os espectros EDS confirmaram essa composição da eflorescência salina branca (figuras 3.27B a 3.27D), porém, quando a microsonda foi direcionada para uma área com a mancha verde, o pico do elemento carbono (C) ficou mais intenso (Figura 3.27E) e uma análise pontual diretamente na mancha, evidenciou predominantemente este elemento como constituinte da mesma (Figura 3.27F). Além dos sinais de silício (Si) e oxigênio (O), há também presença de alumínio (Al) e sinais residuais de enxofre (S), cálcio (Ca) e fósforo (P).

A análise elementar da eflorescência salina com a mancha verde revelou resíduos de carbono (C), nitrogênio (O) e hidrogênio (H) inferiores a 1%.

Em síntese, a eflorescência salina branca é constituída essencialmente de quartzo, ao passo que a mancha verde possui predominantemente carbono em sua estrutura.

Na Figura 3.28 são apresentadas micrografias da eflorescência salina branca sem a mancha verde. Observa-se que a amostra apresenta uma microestrutura bastante porosa, com poros de até $\sim 7 \mu\text{m}$ de largura por $\sim 12 \mu\text{m}$ de comprimento.

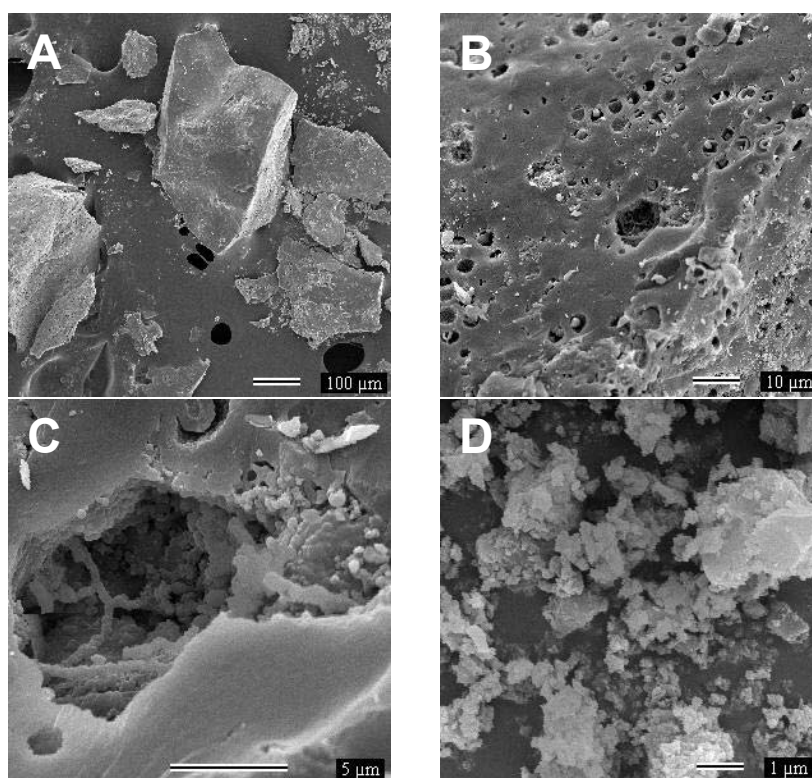


FIGURA 3.28 – Micrografias de MEV da amostra de eflorescência salina branca sem a mancha verde. Aumentos de 100(A), 1.000(B), 5.000(C) e 10.000(D) vezes.

A microscopia eletrônica de varredura também forneceu micrografias da mancha verde, as quais revelaram uma microestrutura composta por tubos e nódulos (Figura 3.29), sugerindo principalmente a presença de líquens fruticosos ou foliosos, dentre outros microorganismos.

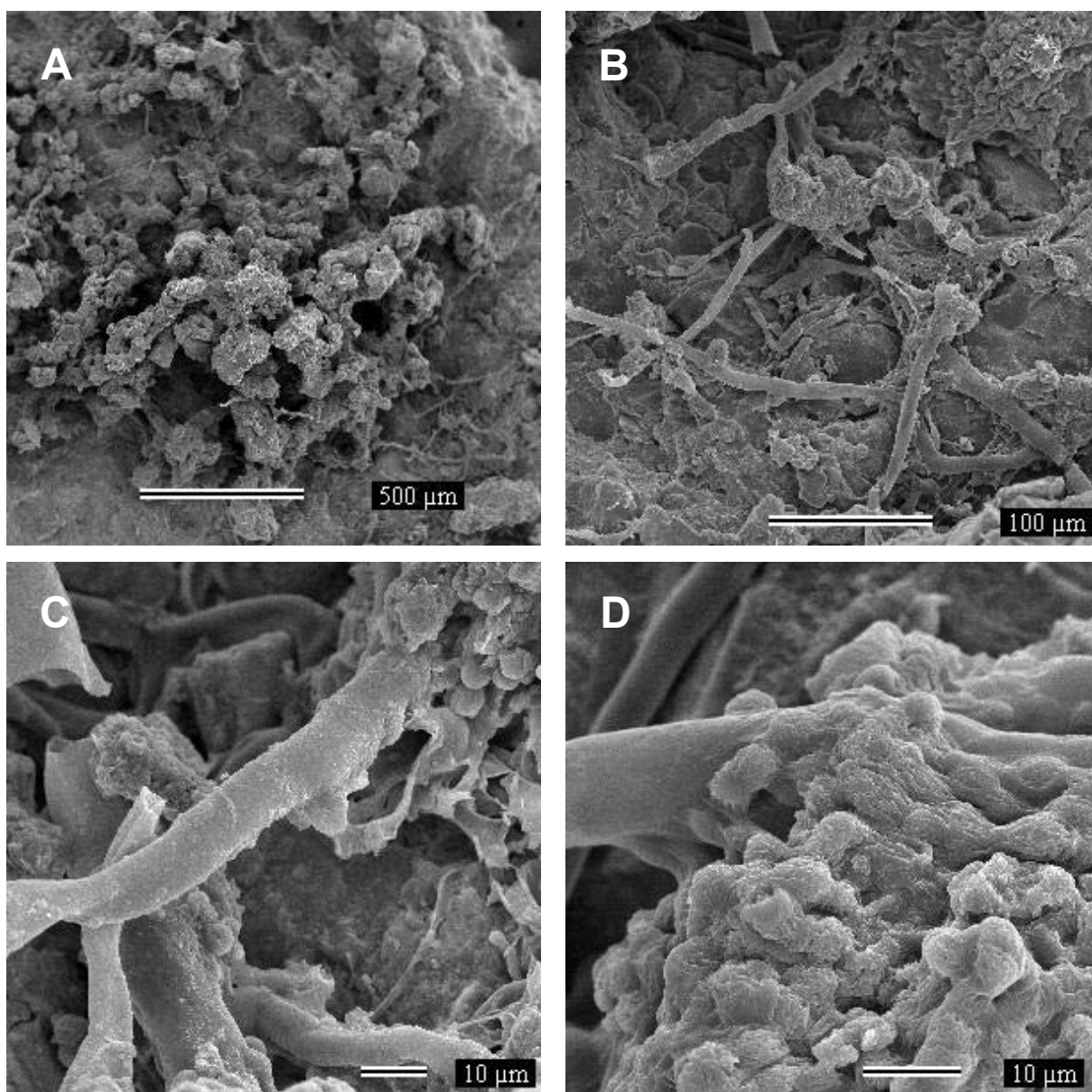


FIGURA 3.29 - Micrografias de MEV da amostra de eflorescência salina branca com a mancha verde. Aumentos de 50(A), 250(B), 1.000(C) e 1.500(D) vezes.

3.11 - Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão ou do Quincas

A amostra de mancha preta da Toca da Igrejinha, SCAP.06.07, foi inicialmente observada em lupa binocular com aumento de 50X, verificando-se o afloramento de cristais de quartzo da rocha em pontos de escamação do depósito de alteração estudado (Figura 3.30A).

A microanálise realizada por espectroscopia de energia dispersiva revelou que o depósito preto é constituído essencialmente de carbono (C) (Figura 3.30B).

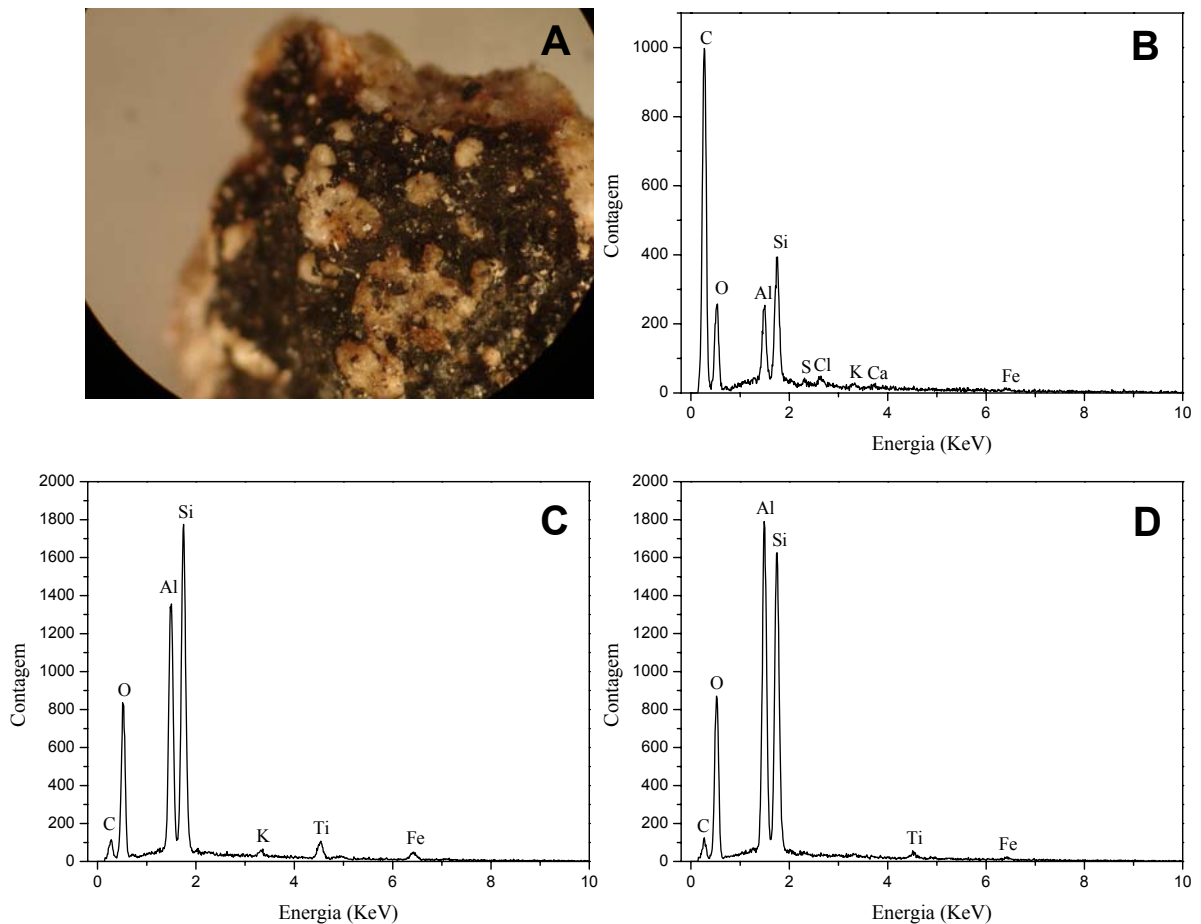


FIGURA 3.30 – Amostra SCAP.06.07. A: Imagem de lupa com aumento de 50X; B: espectro EDS da mancha preta; C-D: espectros EDS da rocha.

As figuras 3.30C e 3.30D mostram os espectros EDS obtidos de ionizações realizadas apenas no suporte rochoso, onde se pôde verificar que o carbono é de fato oriundo da mancha preta, uma vez que o pequeno pico remanescente deste

elemento está relacionado com a película de carbono utilizada na metalização da amostra. Portanto, os sinais de silício (Si), oxigênio (O), alumínio (Al), titânio (Ti), ferro (Fe) e potássio (K) foram atribuídos à constituição da própria rocha, de modo que o aparecimento deles no espectro EDS da mancha preta indica que a área ionizada atingiu a rocha suporte e que os sinais residuais de enxofre (S), cálcio (Ca), potássio (K) e cloro (Cl) são provavelmente oriundos de impurezas trazidas pelo ar.

3.12 - Toca do Barrigudo

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostraram aglomerados de grãos irregulares de dimensões variadas (Figura 3.31).

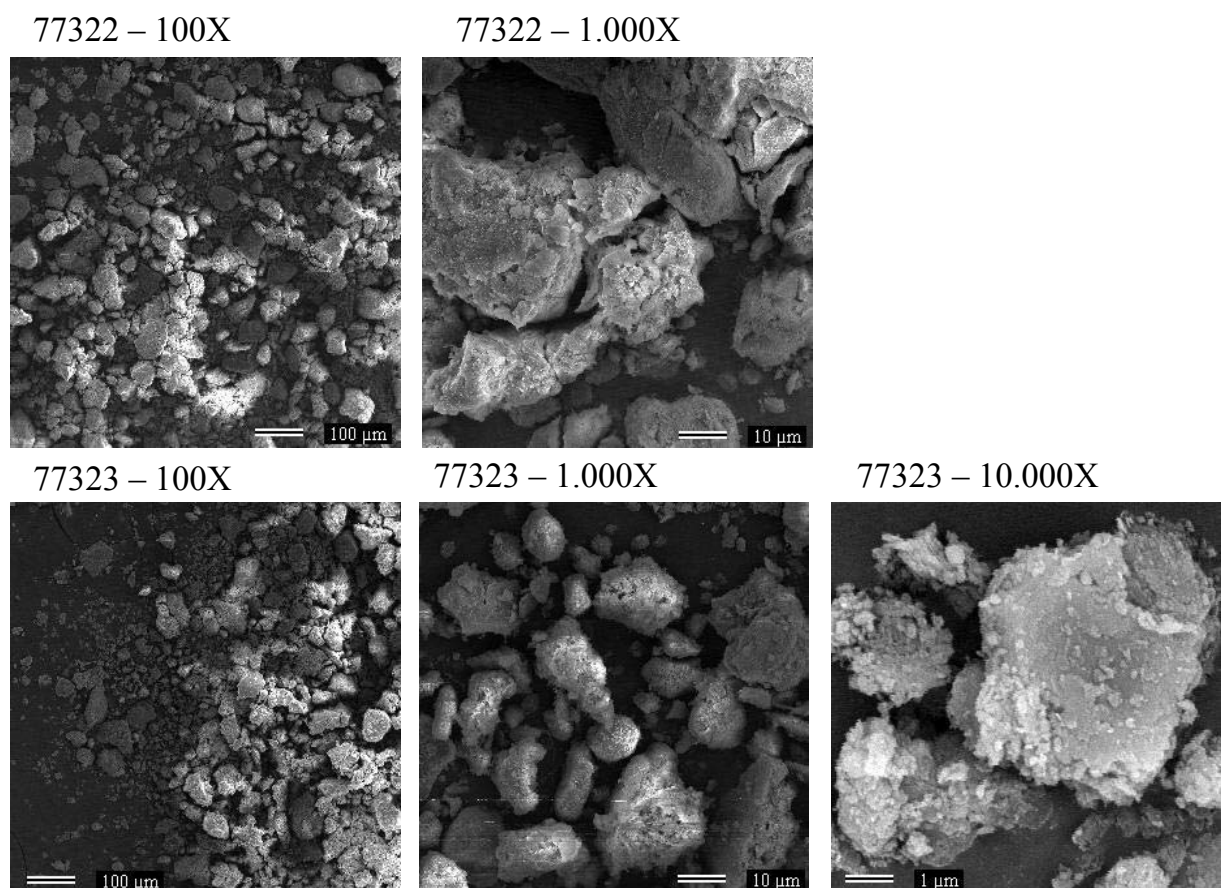


FIGURA 3.31 – Micrografias de MEV das amostras 77322 e 77323.

A microanálise por energia dispersiva revelou uma composição química semelhante para as duas amostras (Figura 3.32), mesmo com uma diferença de

profundidade de 50 cm entre a coleta de ambas (77323 coletada a 50 cm e 77322 a 100 cm de profundidade). Há sinais bastante intensos para silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O), bem como a presença das raias do ferro (Fe), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e um sinal residual de titânio (Ti).

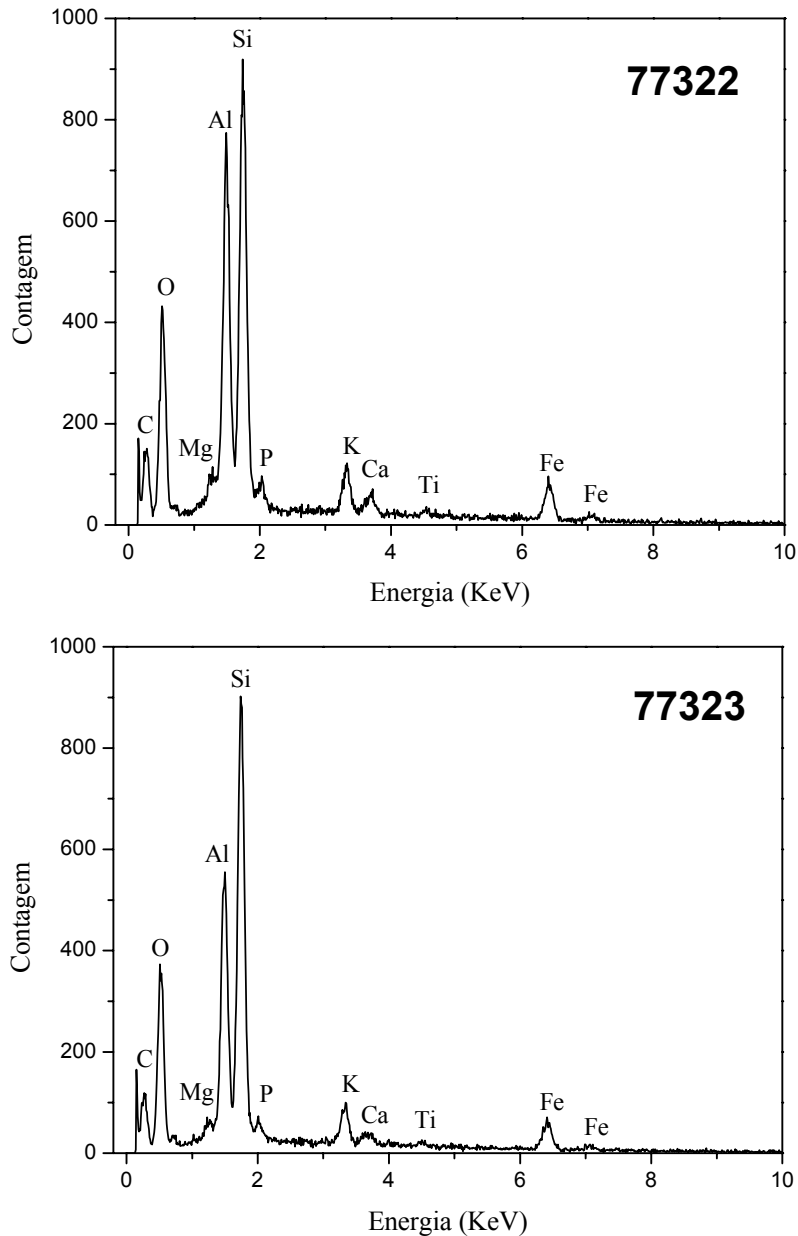


FIGURA 3.32 – Espectros EDS das amostras 77322 e 77323.

A análise elementar indicou uma porcentagem média de carbono de 0,80% para 77323 e 0,40% para 77322. O maior teor de carbono na 77323 foi

relacionado com a maior proximidade dessa amostra à superfície e, provavelmente, deve ser oriundo de matéria orgânica.

Os difratogramas mostraram reflexos cristalográficos do quartzo, SiO_2 (ficha JCPDS 5-490), e da caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ficha JCPDS 29-1488), um silicato hidratado, principal constituinte da argila (Figura 3.33).

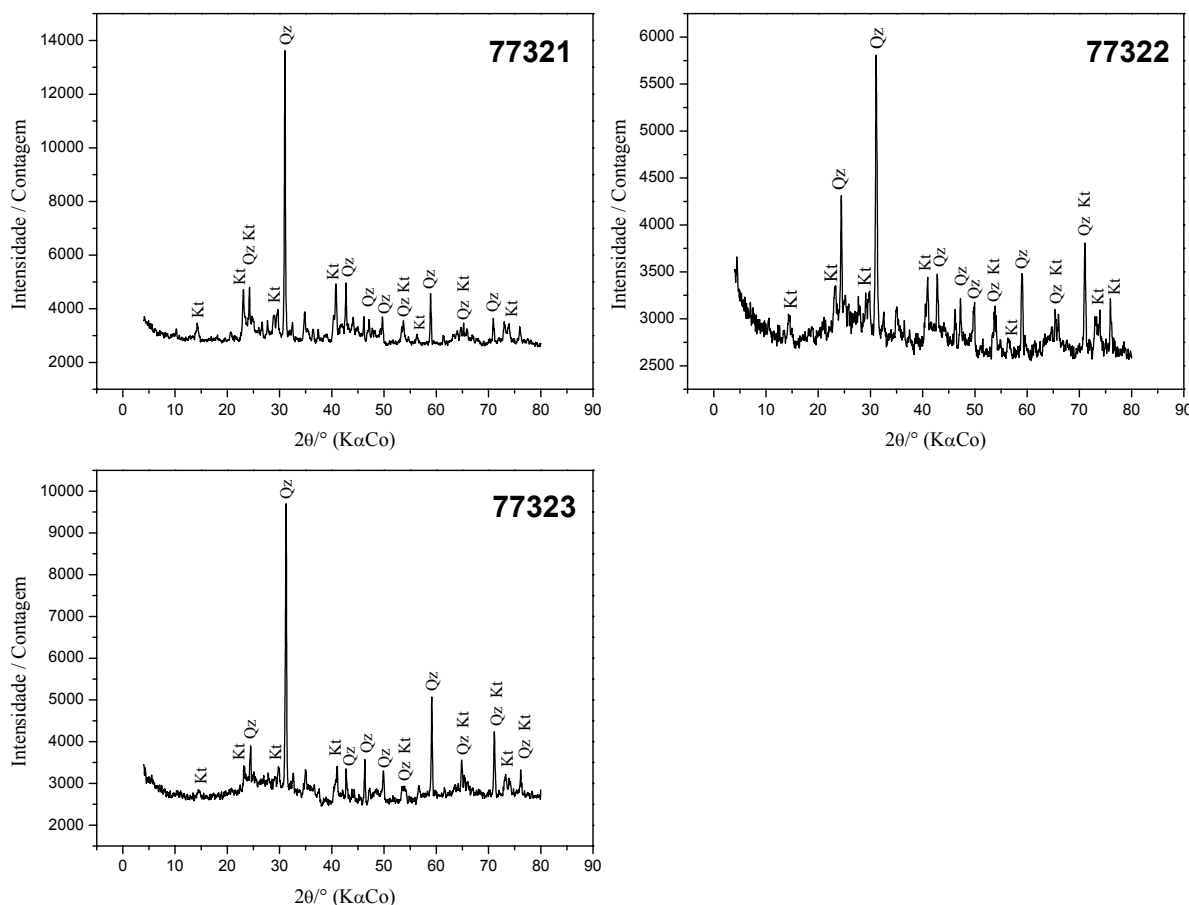


FIGURA 3.33 – Difratogramas de raios X das amostras 77321, 77322 e 77323. Qz = quartzo; Kt = caulinita.

Os mapas químicos presentes na Figura 3.34, também obtidos por espectroscopia de energia dispersiva, indicaram a associação entre silício e oxigênio, como comprovado pela presença do quartzo identificado na análise por DRX. Além disso, verificou-se uma associação entre o cálcio e o fósforo, que exibiram sinais nos espectros EDS tanto da amostra 77322 quanto da 77323. Os mapas do ferro e do titânio aparentemente não revelaram nenhuma relação entre si.

Foram ainda coletados mapas químicos para os elementos alumínio, potássio e magnésio, mas não foi encontrada relação de associação deles entre si e nem deles com os elementos mostrados na Figura 3.34.

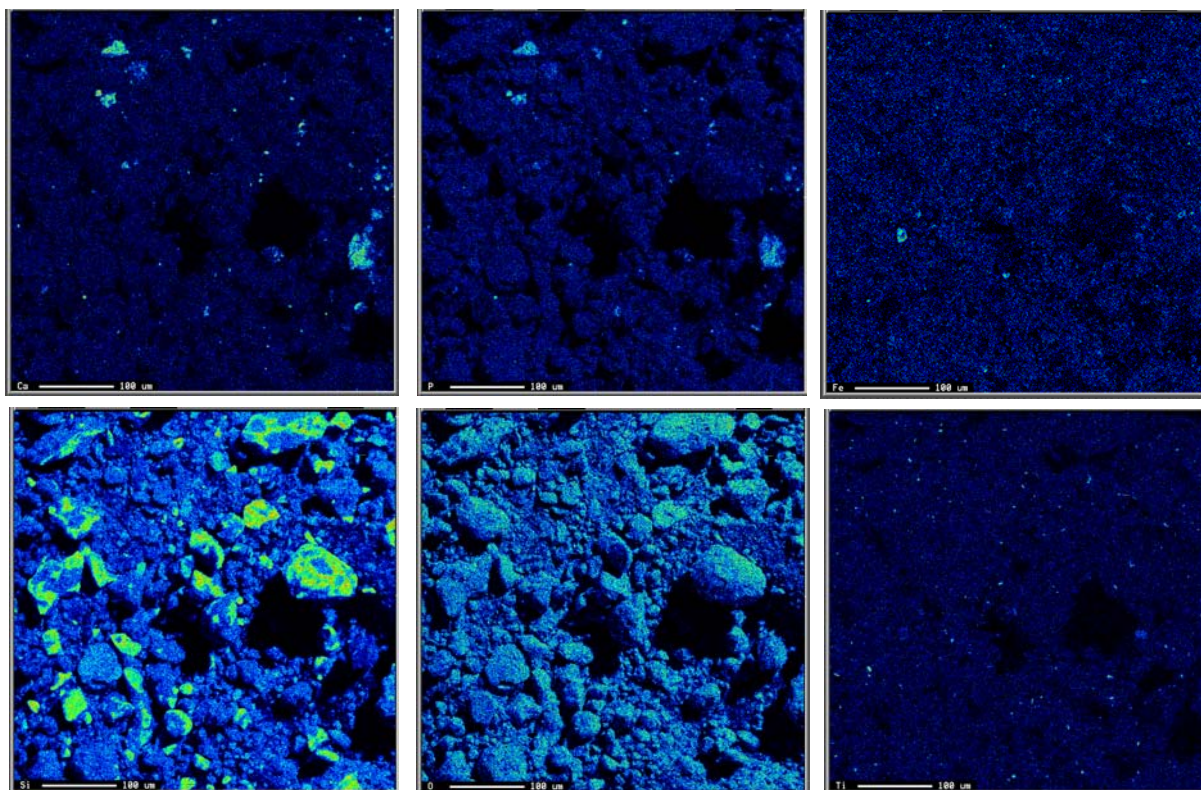


FIGURA 3.34 – Mapas químicos mostrando a distribuição dos elementos Ca, P, Fe, Si, O, e Ti na amostra 77322.

Os espectros Mössbauer registrados na temperatura de 298 K das amostras 77321, 77322 e 77323 são apresentados na Figura 3.35 e os parâmetros hiperfinos correspondentes aos subspectros, dupletos e sextetos, estão sumarizados na Tabela 3.2. As três amostras apresentaram individualmente um duplete central bastante intenso atribuível a Fe^{3+} (Stucki *et al.*, 2007), com valores de áreas subspectrais relativas (AR) de 86,27% (77321), 83,51% (77322) e 76,46% (77323). Os valores de deslocamento isomérico e de desdobramento quadrupolar ficaram no intervalo de $0,363 < \delta(\alpha\text{Fe})/\text{mm s}^{-1} < 0,367$ e $0,611 < \Delta/\text{mm s}^{-1} < 0,618$, respectivamente. A falta de evidência espectral de Fe^{2+} ou de Fe de valência mista ($\text{Fe}^{3+/2+}$) excluiu a ocorrência de magnetita (Fe_3O_4).

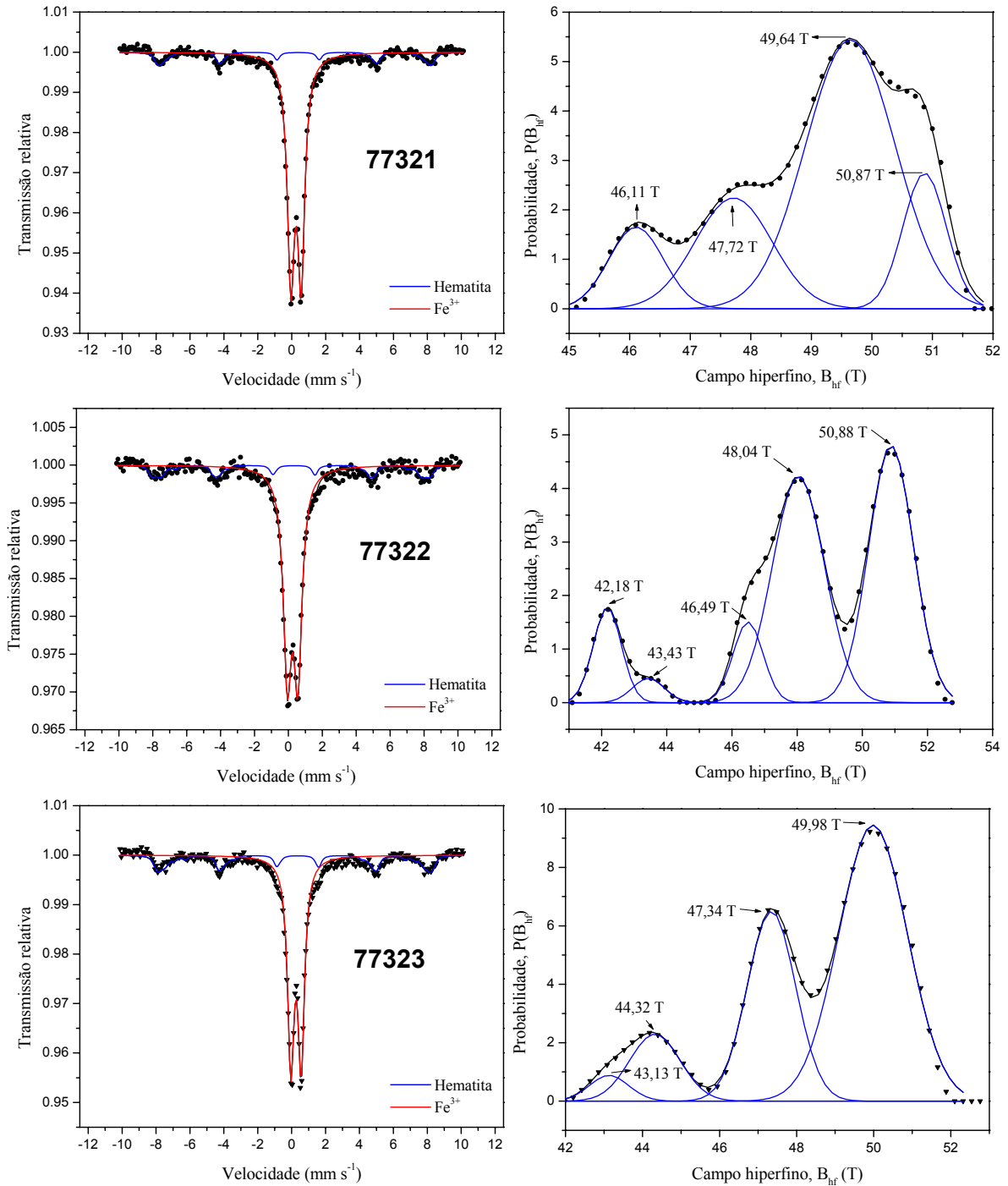


FIGURA 3.35 – Espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe das amostras 77321, 77322 e 77323 e as distribuições de campo hiperfino dos sextetos.

Os sextetos são complexos e com padrão espectral de linhas largas, fato que conduziu a uma distribuição de campo hiperfino. Os parâmetros Mössbauer estimados dos ajustes das funções teóricas aos dados experimentais são apresentados na Tabela 3.2. Os valores mais prováveis de campo hiperfino estão entre

49,60 < B_{hf}/tesla < 50,78 (com deslocamento isomérico variando de $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,351 \text{ mm s}^{-1}$ a $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,390 \text{ mm s}^{-1}$) e foram atribuídos à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O campo magnético hiperfino ligeiramente menor que o esperado (51,8 tesla, segundo Cornell e Schwertmann, 1996) deve estar associado com substituição isomórfica do ferro por outro cátion (supostamente aumento de alumínio substituinte) (Fabris e Coey, 2002; Ferreira, 1995). As áreas subspectrais relativas variaram de 13,73 a 23,54%.

TABELA 3.2 - Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.

Amostra	Mineral	δ (mm s ⁻¹)	ϵ, Δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	B _{hf} (T)	AR (%)
77321	Fe ³⁺	0,363	0,611	0,497		86,27
	hematita	0,390	-0,200	0,350*	49,60	13,73
77322	Fe ³⁺	0,361	0,618	0,582		83,51
	hematita	0,351	-0,163	0,350*	50,78	16,49
77323	Fe ³⁺	0,367	0,614	0,458		76,46
	hematita	0,373	-0,189	0,350*	49,90	23,54

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

O comportamento térmico (TG/DTG/DTA) da amostra 77322 é mostrado na Figura 3.36. A termogravimetria registrou uma pequena perda de massa de aproximadamente 0,78%, correspondente à remoção de água fisicamente adsorvida (perda de umidade), como observado na faixa até ~120 °C. Há uma perda de massa bem maior, cerca de 7,92%, principalmente a partir de ~380 °C, que pode estar relacionada à perda de água coordenada.

A curva DTA apresentou um pico endotérmico quase imperceptível em 330,8 °C, que, provavelmente, está associado à perda de água de coordenação dos cátions ou à decomposição de hidróxidos. O pico endotérmico em 476,3 °C evidencia a desidratação e transformação de fase da caulinita em metacaulinita. Esses eventos térmicos na caulinita também foram verificados por diversos autores, dentre os quais Pereira *et al.* (2007), Mothé (2004) e Carneiro *et al.* (2003).

O pequeno pico endotérmico observado em torno de 572,9 °C está associado à transformação do quartzo- α para quartzo- β .

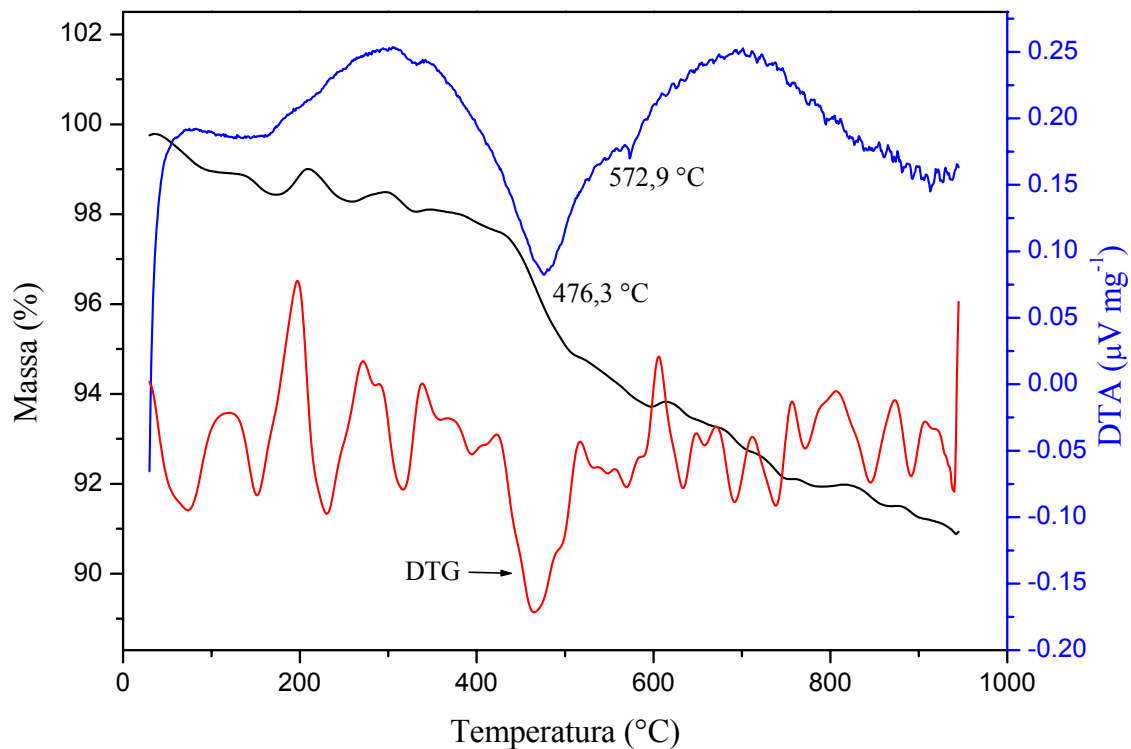


FIGURA 3.36 – Curvas TG/DTG/DTA da amostra 77322.

3.13 - Toca da Pedra Solta da Serra Branca

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura estão presentes na Figura 3.37. As micrografias mostraram uma morfologia em geral composta de agregados de grãos irregulares de diversos tamanhos. Os aumentos de 5.000 e 10.000 vezes permitiram observar uma microestrutura de lamelas superpostas.

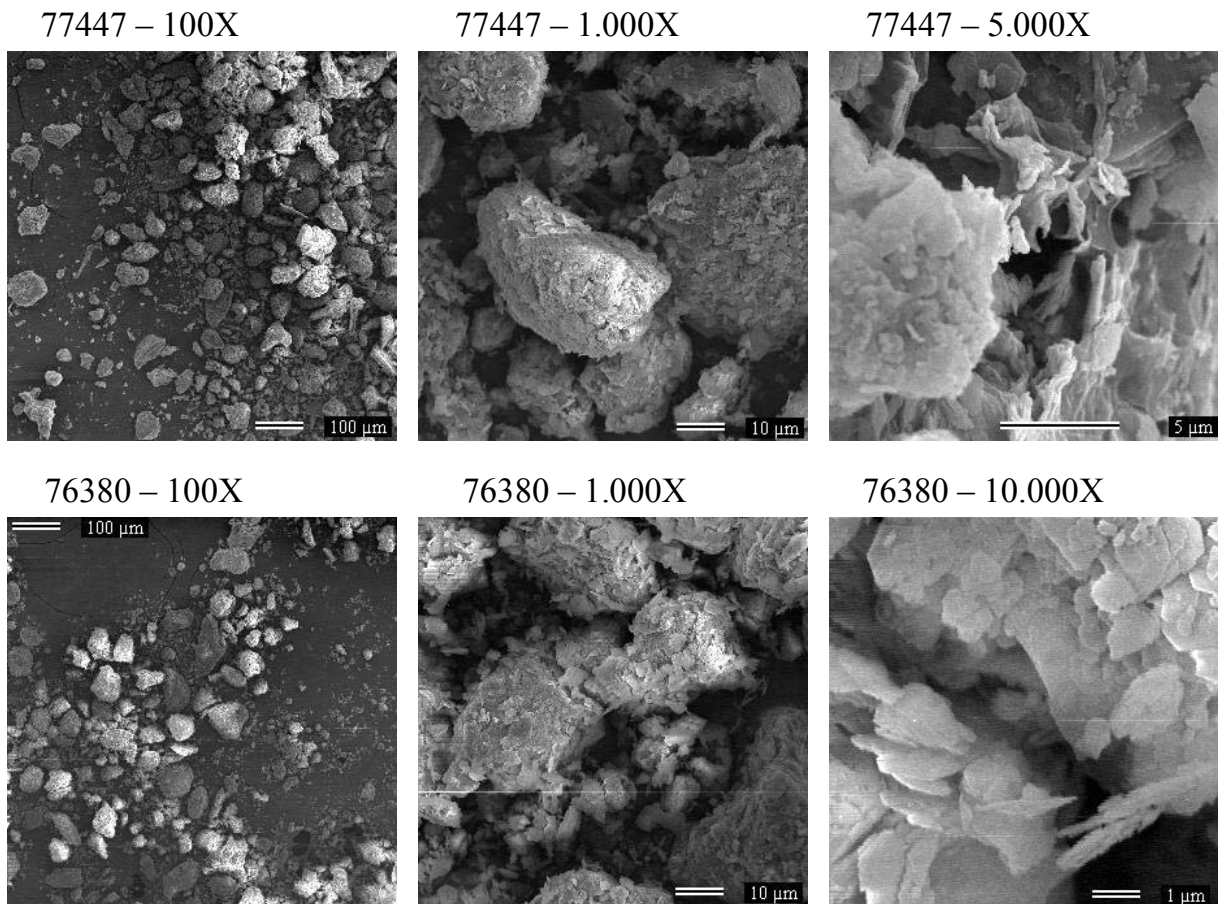


FIGURA 3.37 – Micrografias de MEV das amostras 77447 e 76380.

A microanálise revelou principalmente a presença de silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O), mas também há sinais de titânio (Ti), ferro (Fe), potássio (K), cálcio (Ca) e fósforo (P) (Figura 3.38).

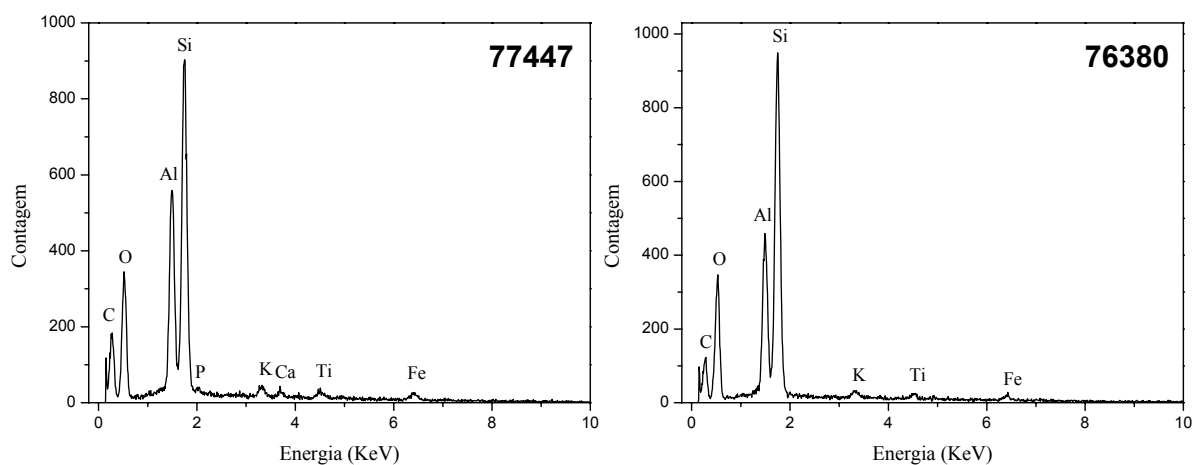


FIGURA 3.38 – Espectros EDS das amostras 77447 e 76380.

Os resultados da análise elementar estão presentes na Tabela 3.3 e mostram uma grande diferença no teor de carbono entre as amostras. Inicialmente, verifica-se que esses dados indicam que o pico do carbono nos espectros EDS não é oriundo unicamente do processo de metalização e os teores são razoavelmente concordantes com as alturas dos picos deste elemento nos espectros da Figura 3.38.

TABELA 3.3 – Resultados da análise elementar.

Amostra	Profundidade (decapagem)	Média de duas determinações (%)	
		Carbono	Hidrogênio
77447	2	5,38	0,55
76379	7	0,27	
76380	7	2,95	0,29

Cada decapagem possui uma profundidade de aproximadamente 10 cm, de forma que há uma diferença em torno de 50 cm entre a coleta das amostras.

Além da maior proximidade da superfície, restos de carvão foram encontrados na decapagem 2, de modo que isso explica a grande diferença no teor de carbono entre as duas decapagens. Da mesma forma, acredita-se que esse argumento seja suficiente para explicar a presença dos sinais de cálcio e fósforo apenas na amostra 77447, os quais devem estar na forma de um mineral supostamente associado aos restos de carvão.

Apesar das amostras 76379 e 76380 serem oriundas de uma mesma decapagem, a amostra 76380 foi coletada junto a uma mancha escura e isso virtualmente explica a grande diferença no teor de carbono entre ambas, embora coletadas no mesmo nível.

Finalmente, é interessante observar que a diferença no teor do hidrogênio entre as decapagens seguiu a mesma proporção verificada para o carbono entre as amostras 77447 e 76380.

A análise de difração de raios X revelou duas fases cristalinas, sendo que os minerais identificados foram o quartzo, SiO_2 (ficha JCPDS 5-490), e a caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ficha JCPDS 29-1488) (Figura 3.39).

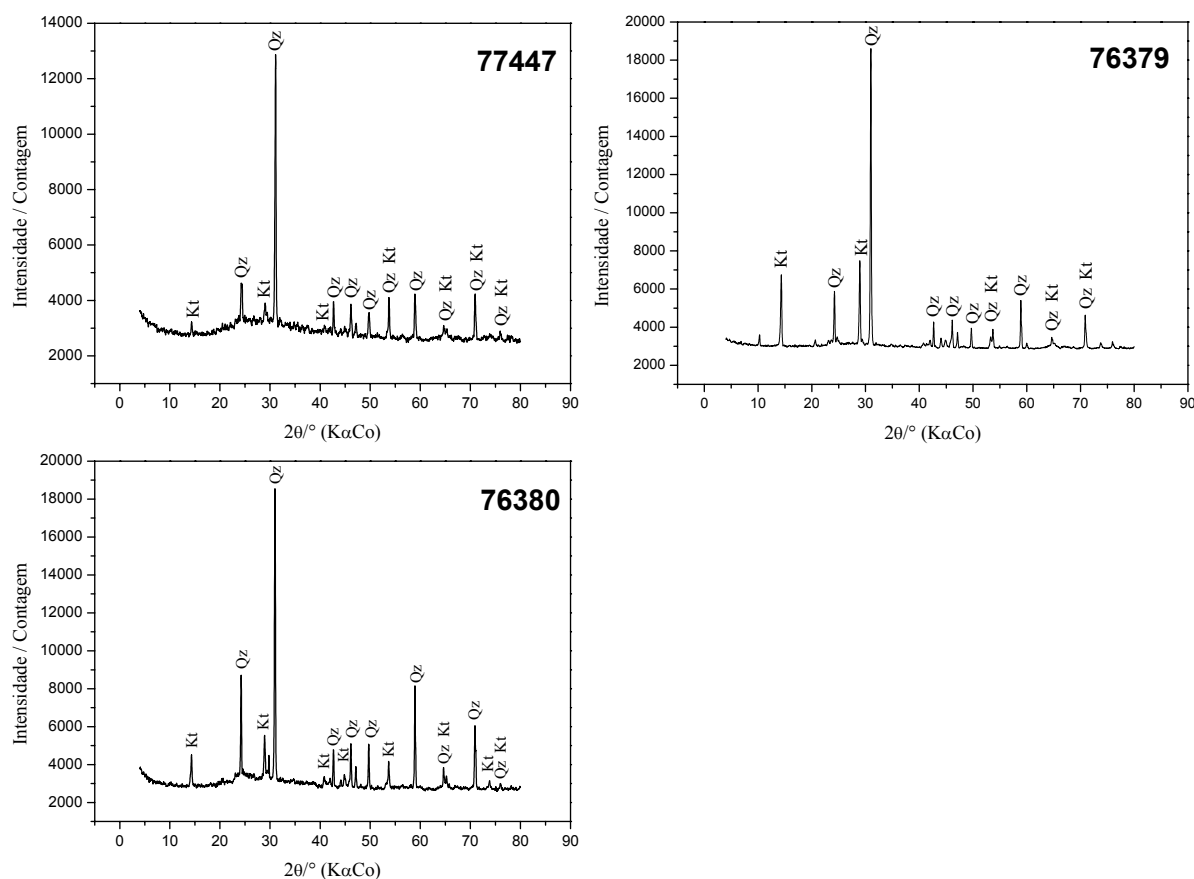


FIGURA 3.39 – Difratogramas de raios X das amostras 77447, 76379 e 76380. Qz = quartzo; Kt = caulinita.

Os espectros Mössbauer coletados na temperatura de 298 K estão presentes na Figura 3.40 e os parâmetros hiperfinos correspondentes encontram-se na Tabela 3.4. Os resultados são semelhantes aos anteriormente apresentados, exceto pelo duplete atribuído ao Fe^{2+} , presente nas amostras 77447 e 76379. Os deslocamentos isoméricos dessa fase foram $1,111 \text{ mm s}^{-1}$ e $1,895 \text{ mm s}^{-1}$ e os valores de área subspectral relativa corresponderam a 10,03% e 21,05%, respectivamente para as duas amostras.

A complexidade e o padrão espectral das linhas do sexteto das duas amostras supracitadas levaram a uma distribuição de campo hiperfino. Ajustes das funções teóricas aos dados experimentais estimaram parâmetros Mössbauer que estão apresentados na Tabela 3.4. Os valores mais prováveis de campo hiperfino são 51,05 (77447) e 50,68 tesla (76379), estando bem próximos do valor de 51,8 tesla reportado por Cornell e Schwertmann (1996) para hematita na temperatura ambiente. A amostra

76380 apresentou um campo hiperfino de 51,18 tesla, sendo o mais próximo do valor esperado.

As áreas subspectrais relativas dos sextetos variaram de 24,74 a 54,87%. (com deslocamentos isoméricos entre $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,367 \text{ mm s}^{-1}$ e $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,380 \text{ mm s}^{-1}$)

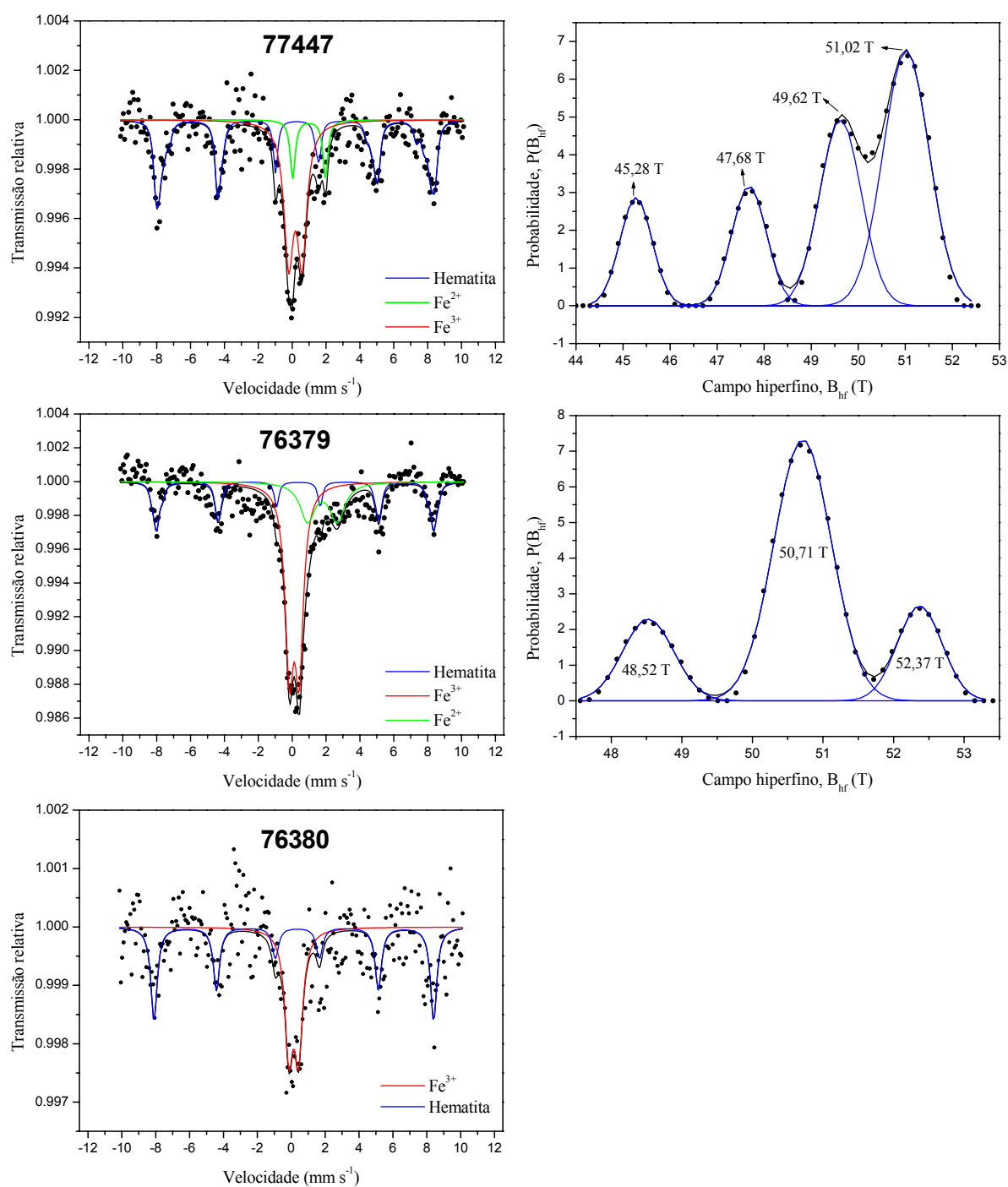


FIGURA 3.40 - Espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe das amostras 77447, 76379 e 76380 e a distribuição de campo hiperfino do sexteto das duas primeiras.

Os dupletos atribuíveis a Fe^{3+} apresentaram áreas subspectrais relativas de 42,68 a 54,21% e $0,234 < \delta(\alpha\text{Fe})/\text{mm s}^{-1} < 0,300$.

TABELA 3.4 - Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.

Amostra	Mineral	δ (mm s^{-1})	ϵ, Δ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	B_{hf} (T)	AR (%)
77447	Fe^{2+}	1,111	1,936	0,360		10,03
	Fe^{3+}	0,300	0,793	0,666		42,68
	hematita	0,367	-0,131	0,310*	51,05	47,29
76379	Fe^{2+}	1,895	1,750*	1,060*		21,05
	Fe^{3+}	0,234	0,581	0,600*		54,21
	hematita	0,380	-0,200*	0,310*	50,68	24,74
76380	Fe^{3+}	0,264	0,569	0,583		45,13
	hematita	0,373	-0,210*	0,450*	51,18	54,87

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

Os resultados das análises térmicas (TG/DTG/DTA) das amostras 77447 e 76380 estão apresentados na Figura 3.41. Observa-se um comportamento térmico semelhante em ambos os casos. A termogravimetria registrou uma perda de massa inicial de aproximadamente 3,26% (77447) e 2,13% (76380), correspondendo à remoção de água fisicamente adsorvida (perda de umidade), como observado na faixa até cerca de 150 °C e 185 °C, respectivamente. Há uma perda de massa bem maior, em torno de 8,80% e 6,40%, a partir dos pontos anteriores até 625 °C e 740 °C, verificada nas curvas de TG das amostras supracitadas, na ordem em que elas aparecem. A parte final das curvas de TG revelou um pequeno ganho de massa das duas amostras, aproximadamente 1,95% (77447) e 1,34% (76380).

As curvas de DTA destacam-se pelos picos exotérmicos em 434,5 °C (77447) e 414,6 °C (76380), os quais estão associados com perdas de massa próximas

de 8% e 6%, respectivamente, sendo que até o momento não foi encontrada uma explicação aceitável para justificar esses eventos térmicos.

Os picos endotérmicos em 91,4 °C (77447) e 54,7 °C (76380) são oriundos de perda de umidade, como explicado anteriormente, e os picos endotérmicos observados em torno de 570,4 °C (77447) e 572,9 °C (76380) estão associados à transformação do quartzo- α para quartzo- β .

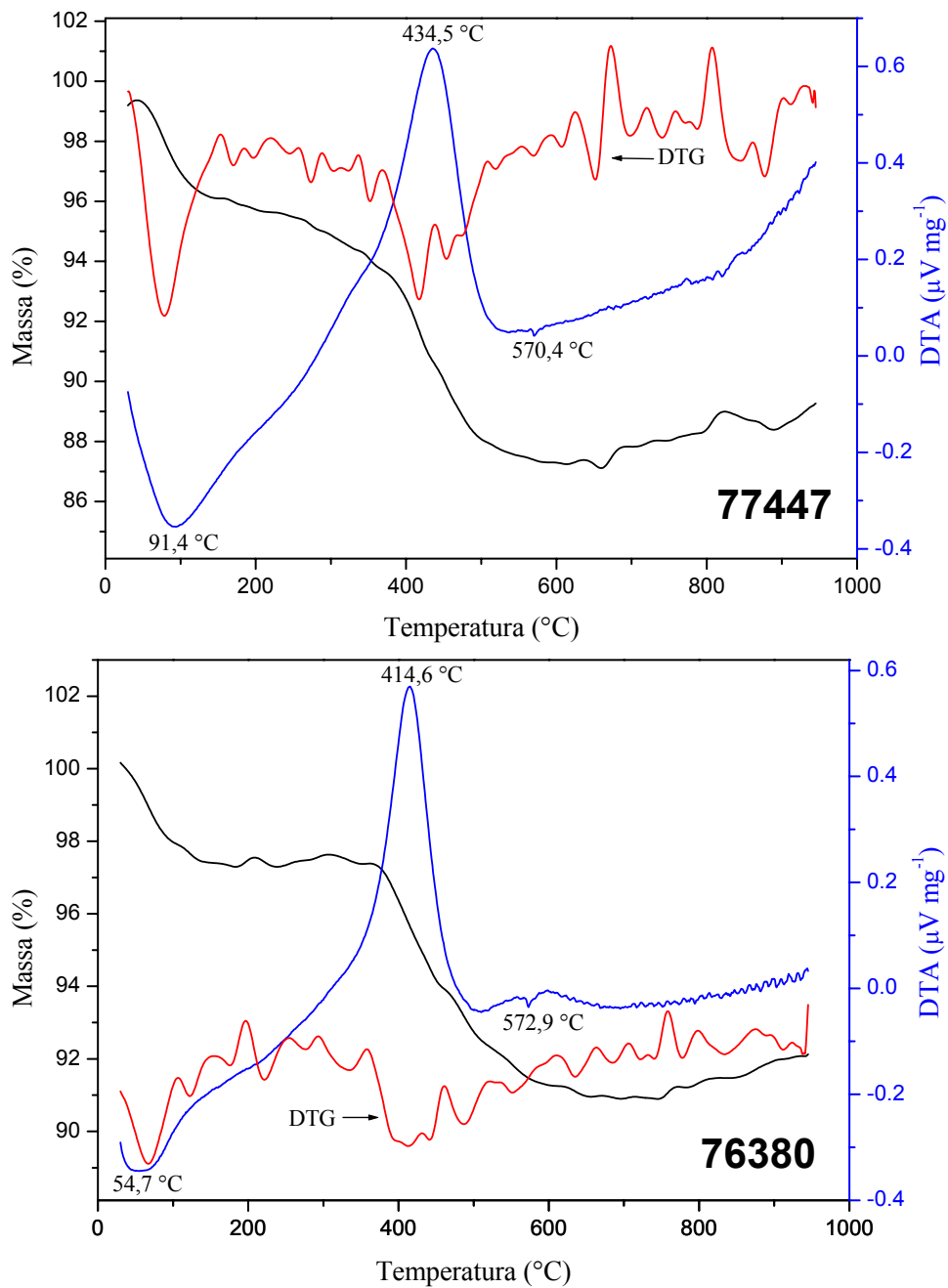


FIGURA 3.41 - Curvas TG/DTG/DTA das amostras 77447 e 76380.

3.14 - Toca do Pau Dóia

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma morfologia semelhante para as amostras 76906, 76908 e 76909. Em geral, a feição caracteriza-se por agregados de grãos irregulares de diversos tamanhos (Figura 3.42).

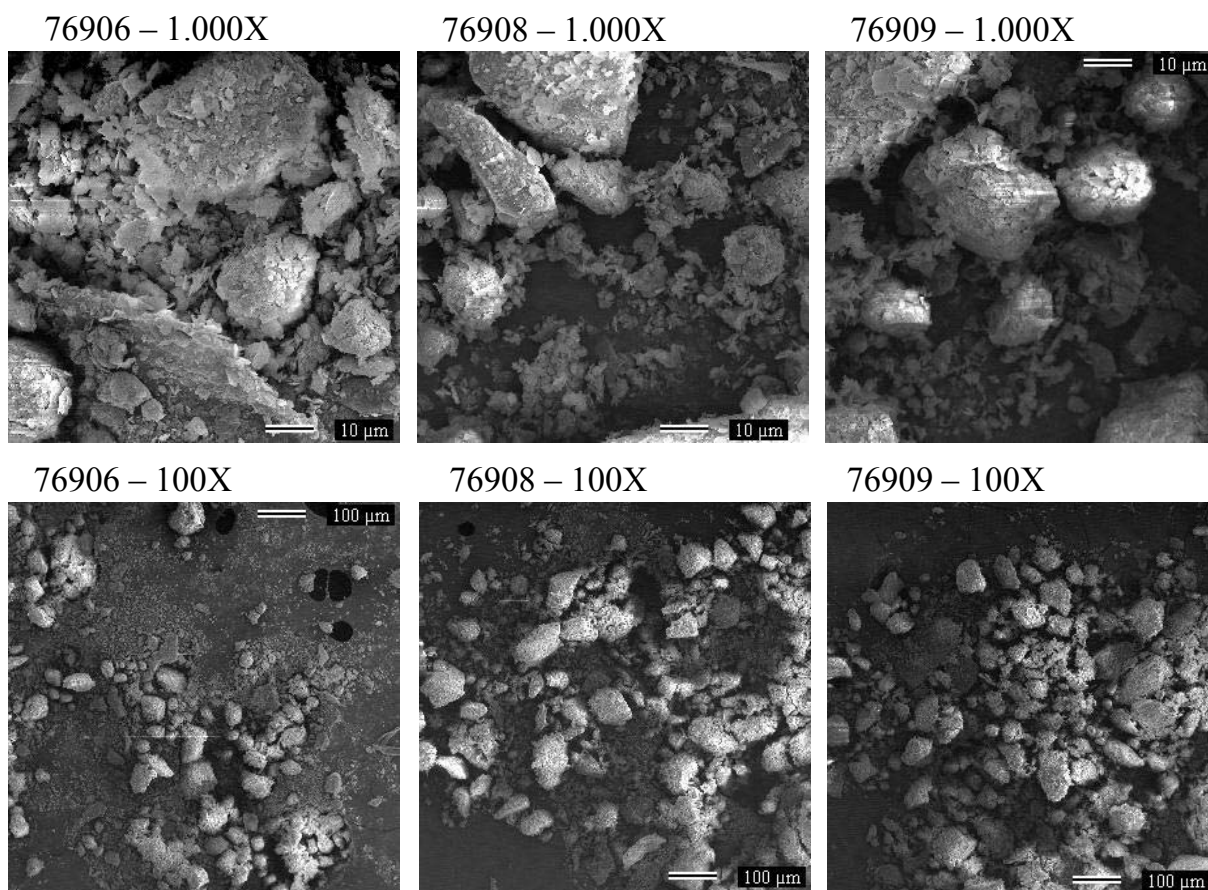


FIGURA 3.42 - Micrografias de MEV das amostras 76906, 76908 e 76909.

A microanálise por energia dispersiva revelou que as amostras 76464, 76906, 76908 e 76909 possuem a mesma composição, com os espectros EDS apresentando picos muito intensos para silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O), bem como sinais residuais para ferro (Fe), potássio (K) e titânio (Ti) (Figura 3.43).

Os resultados da análise elementar apontaram uma grande diferença no teor de carbono (Tabela 3.5). Acredita-se que a proximidade da amostra 76464 da superfície explique o valor de carbono, já que não foi encontrado nenhum vestígio associado diretamente a ela.

A diferença no teor de carbono verificada na decapagem 2 é explicada pela natureza da amostra 76906, que foi coletada em uma mancha escura presente nesse nível arqueológico. É interessante observar que as outras duas amostras oriundas do mesmo nível, mas coletadas fora da mancha escura, apresentaram entre si praticamente o mesmo teor de carbono.

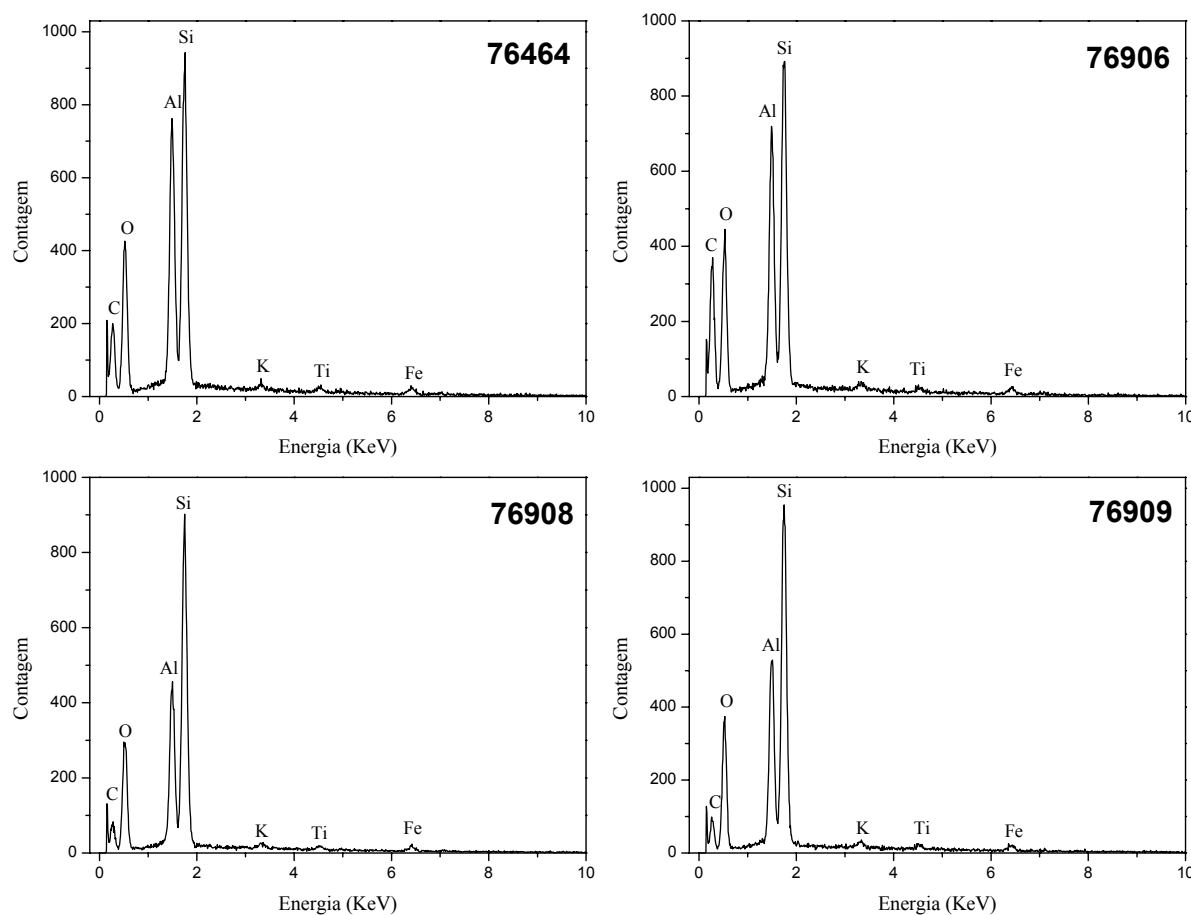


FIGURA 3.43 – Espectros EDS das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909.

TABELA 3.5 – Resultados da análise elementar.

Amostra	Profundidade (decapagem)	Média de duas determinações (%)	
		Carbono	Hidrogênio
76464	1	3,00	0,42
76906	2	3,20	0,68
76908	2	0,66	0,10
76909	2	0,65	

Cada decapagem possui uma profundidade de aproximadamente 10 cm.

A Figura 3.44 mostra os difratogramas de raios X (método do pó) das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909. As fases cristalinas identificadas foram o quartzo, SiO_2 (ficha JCPDS 5-490), e a caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ficha JCPDS 29-1488).

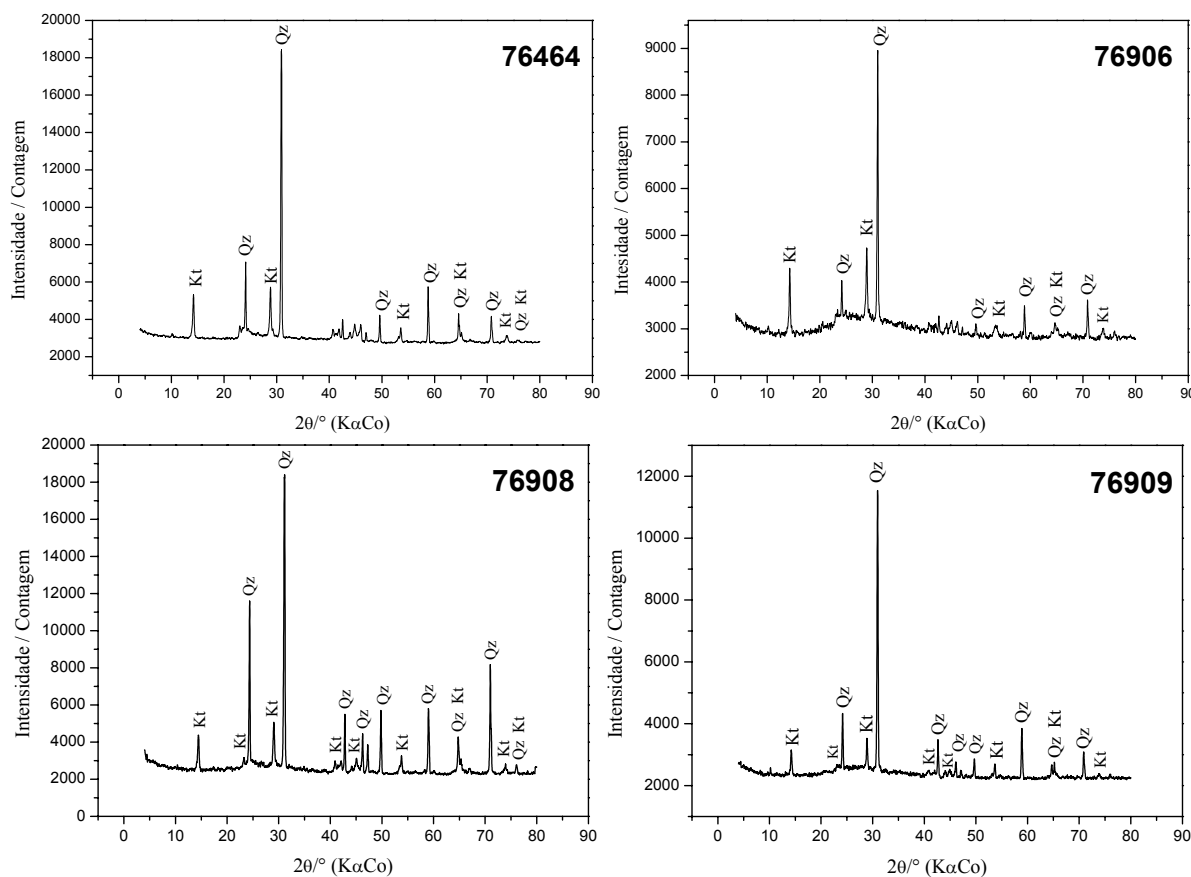


FIGURA 3.44 - Difratogramas de raios X das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909. Qz = quartzo; Kt = caulinita.

Os espectros Mössbauer ajustados das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909 são mostrados na Figura 3.45, sendo que todos eles são compostos de dois subspectros, um duplete e um sexteto, os quais têm seus parâmetros hiperfínicos reportados na Tabela 3.6. O duplete bastante intenso, atribuível a Fe^{3+} , possui valores de deslocamento isomérico relativo ao αFe de $0,272 < \delta(\alpha\text{Fe}) / \text{mm s}^{-1} < 0,352$ e área subspectral relativa variando de 54,20 a 64,56%.

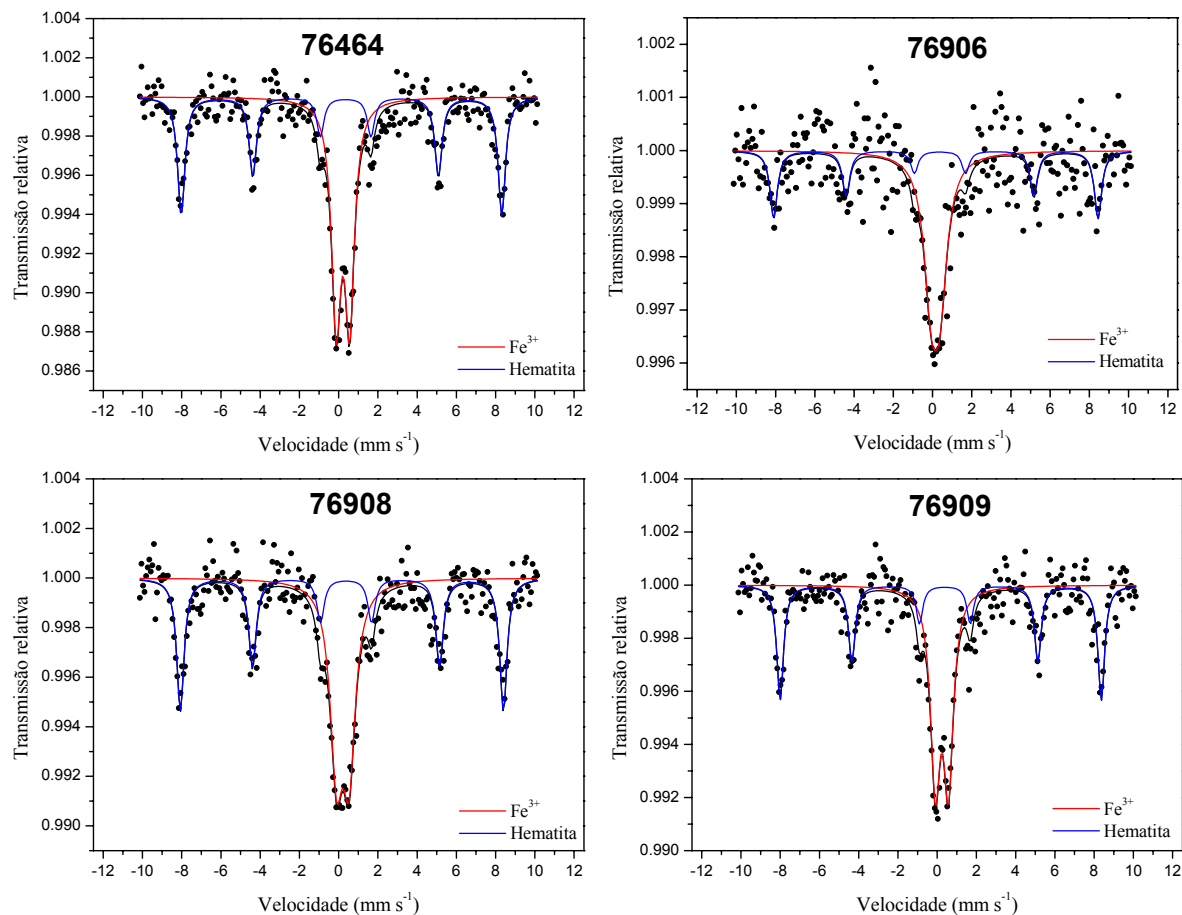


FIGURA 3.45 - Espectros Mössbauer de ^{57}Fe das amostras 76464, 76906, 76908 e 76909.

Os parâmetros hiperfinos para o sexteto de cada amostra são comparáveis, sendo que o campo magnético hiperfino é característico de hematita. Todos os valores - 50,66 tesla (76464), 51,27 tesla (76906), 51,05 tesla (76908) e 50,75 tesla (76909) – encontram-se muito próximos do valor reportado por Cornell e Schwertmann (1996). As áreas subspectrais relativas são, respectivamente, de 45,80%, 35,44%, 46,54% e 45,58%. O deslocamento isomérico relativo ao αFe ficou no intervalo de $0,360 < \delta(\alpha\text{Fe})/\text{mm s}^{-1} < 0,396$.

TABELA 3.6 - Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.

Amostra	Mineral	δ (mm s $^{-1}$)	ϵ, Δ (mm s $^{-1}$)	Γ (mm s $^{-1}$)	B_{hf} (T)	AR (%)
76464	Fe^{3+}	0,329	0,682	0,574		54,20
	hematita	0,360	-0,210*	0,442	50,66	45,80
76906	Fe^{3+}	0,272	0,439	0,888		64,56
	hematita	0,392	-0,210*	0,450*	51,27	35,44
76908	Fe^{3+}	0,323	0,638	0,775		53,46
	hematita	0,381	-0,210*	0,450*	51,05	46,54
76909	Fe^{3+}	0,352	0,665	0,589		54,42
	hematita	0,396	-0,210*	0,408	50,75	45,58

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

3.15 - Lagoa da Jurubeba

Algumas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão presentes na Figura 3.46. As imagens mostraram uma morfologia em geral composta de agregados de grãos irregulares de diversos tamanhos. Os aumentos de 5.000 e 10.000 vezes revelaram uma microestrutura possuindo lamelas dispostas sobre as superfícies de partículas maiores.

Os espectros EDS constantes na Figura 3.47 revelaram que as amostras 77315 e 77316 possuem basicamente a mesma composição, caracterizada pelo teor elevado de silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O), bem como ferro (Fe), potássio (K) e titânio, em menor concentração.

A análise elementar forneceu um teor de carbono de 0,42% (77315) e 0,78% (77316), sugerindo que o pico razoavelmente intenso deste elemento, que aparece no espectro EDS da amostra 77315, deve ser resultante do manuseio da microsonda no momento das medidas, de forma que parte do sinal deve ser atribuída à ionização da própria fita condutora, utilizada para fixar a amostra.

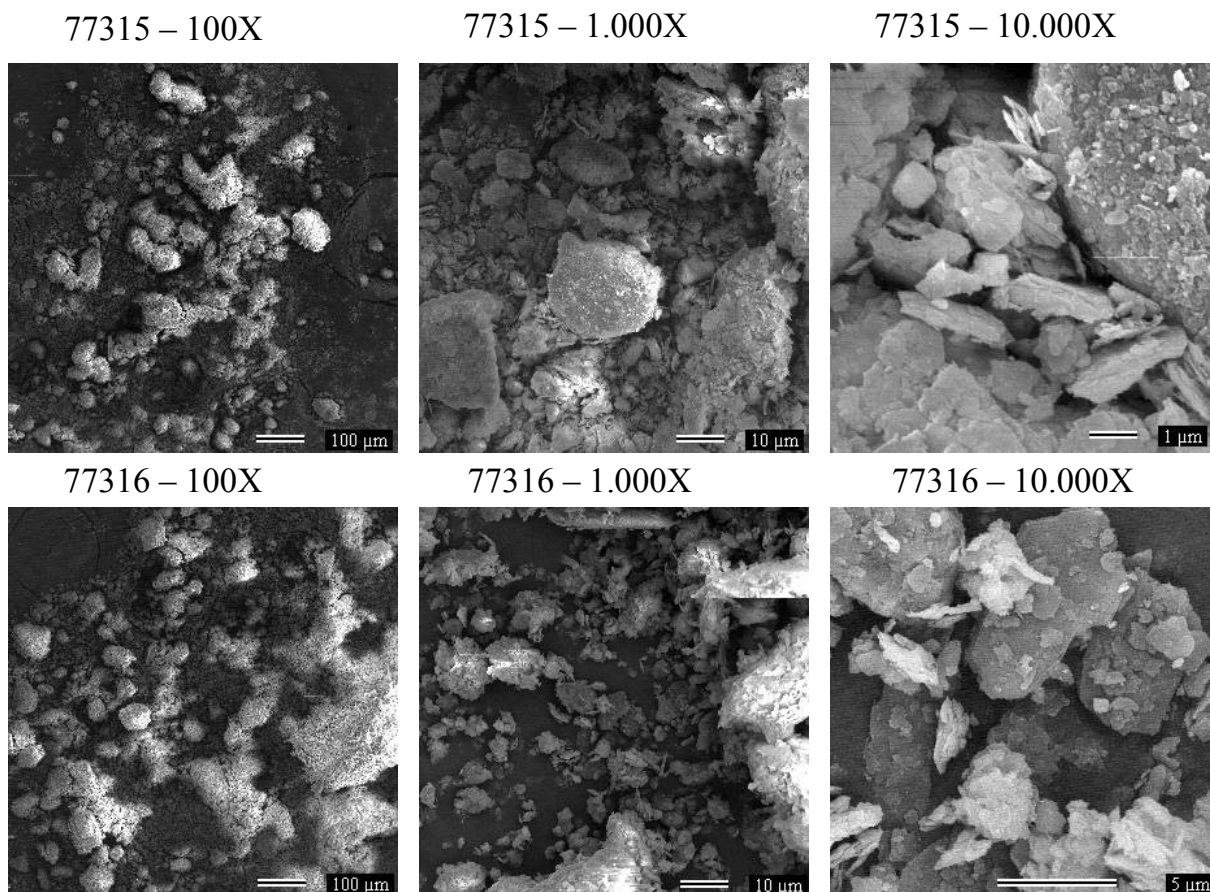


FIGURA 3.46 – Micrografias de MEV das amostras 77315 e 77316.

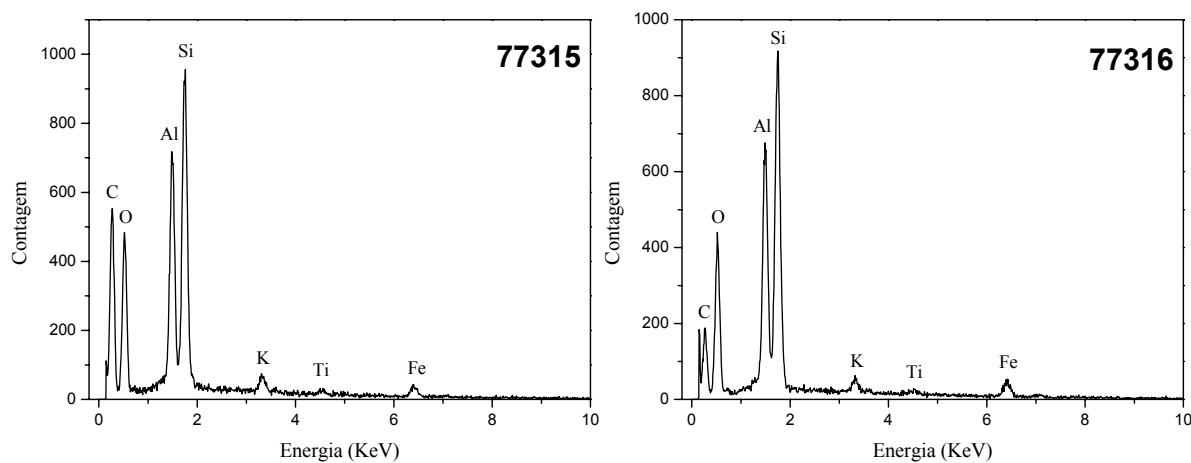


FIGURA 3.47 – Espectros EDS das amostras 77315 e 77316.

A análise por difração de raios X exibiu os reflexos cristalográficos do quartzo, SiO_2 (ficha JCPDS 5-490), e da caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ficha JCPDS 29-1488) (Figura 3.48), de forma que a identificação dessas duas fases cristalinas nas

amostras 77315 e 77316 mostra-se muito coerente com os sinais observados nos espectros EDS das mesmas.

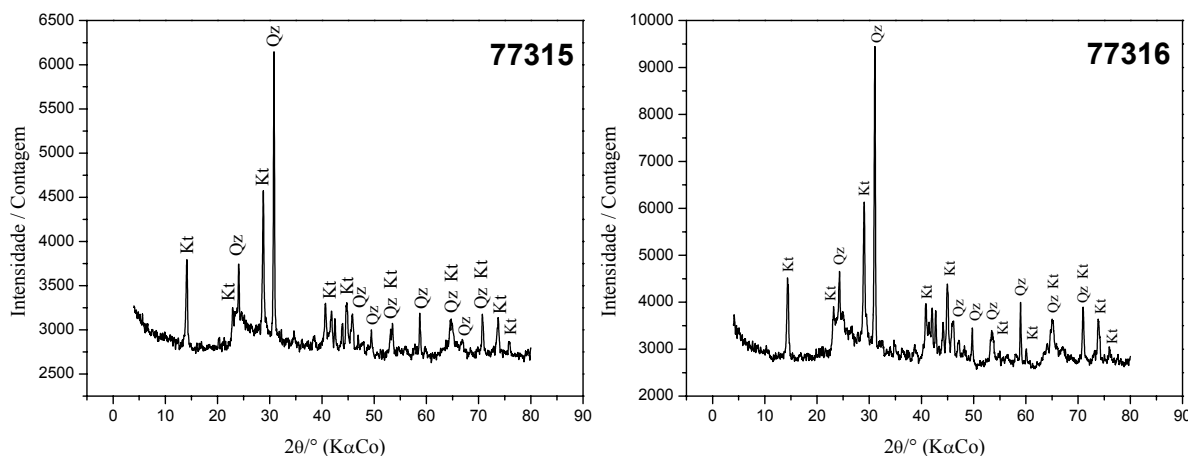


FIGURA 3.48 - Difractogramas de raios X das amostras 77315 e 77316. Qtz = quartzo; Kt = caulinita.

A Figura 3.49 ilustra os espectros Mössbauer ajustados das amostras 77313, 77315 e 77316 e os parâmetros hiperfinos correspondentes aos subspectros, dupletos e sextetos, constam na Tabela 3.7. As três amostras apresentaram individualmente um duplete central bastante intenso atribuível a Fe^{3+} (Stucki *et al.*, 2007), com valores de áreas subspectrais relativas (AR) de 76,85% (77313), 61,77% (77315) e 61,29% (77316). Os valores de deslocamento isomérico e de desdobramento quadrupolar ficaram no intervalo de $0,325 < \delta(\alpha Fe) / mm\ s^{-1} < 0,354$ e $0,649 < \Delta / mm\ s^{-1} < 0,680$, respectivamente. A amostra 77316 apresenta ainda um outro duplete, menos intenso, também atribuível a Fe^{3+} com $\delta(\alpha Fe) = 0,420\ mm\ s^{-1}$, $\Delta = 0,587\ mm\ s^{-1}$ e AR = 6,09%.

As três amostras apresentaram individualmente um sexteto complexo, com perfil espectral de linhas largas, exigindo uma distribuição de campo hiperfino que estimasse dados mais coerentes. Os parâmetros Mössbauer estimados dos ajustes das funções teóricas aos dados experimentais estão reportados na Tabela 3.7. Os valores mais prováveis de campo hiperfino (B_{hf}) são 50,88 tesla, 50,78 tesla e 50,80 tesla, respectivamente para as amostras 77313, 77315 e 77316, apresentado-se

compatíveis com a hematita (Silva *et al.*, 2005; Santana *et al.*, 2001). Na mesma ordem, as áreas subspectrais relativas (AR) são 23,15%, 38,23% e 32,62%.

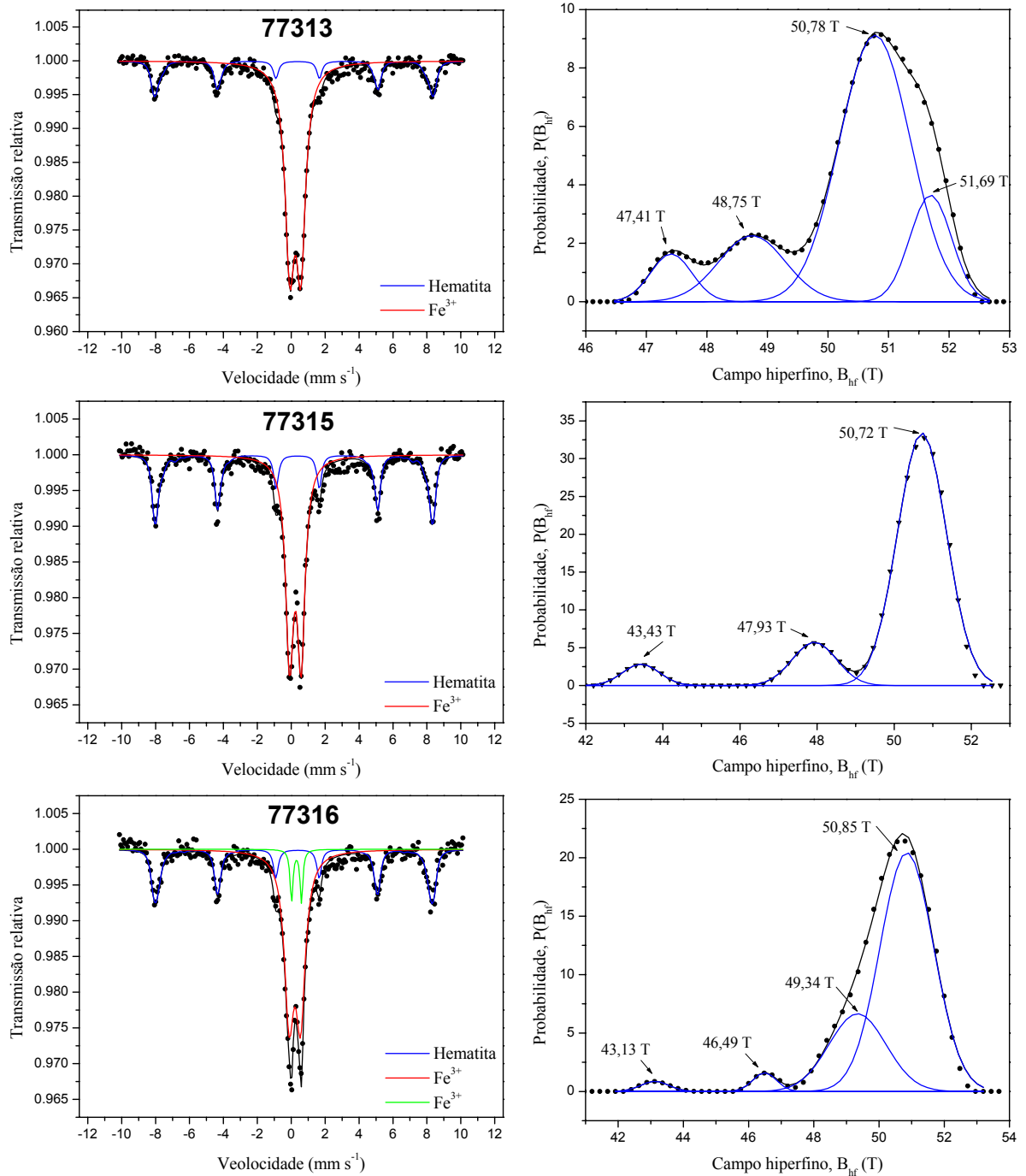


FIGURA 3.49 - Espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe das amostras 77313, 77315 e 77316 e as distribuições de campo hiperfino dos sextetos.

TABELA 3.7 - Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.

Amostra	Mineral	δ (mm s $^{-1}$)	ϵ, Δ (mm s $^{-1}$)	Γ (mm s $^{-1}$)	B_{hf} (T)	AR (%)
77313	Fe^{3+}	0,351	0,649	0,666		76,85
	hematita	0,375	-0,225	0,350*	50,88	23,15
77315	Fe^{3+}	0,354	0,680	0,551		61,77
	hematita	0,378	-0,221	0,310*	50,78	38,23
77316	Fe^{3+}	0,325	0,673	0,678		61,29
	Fe^{3+}	0,420	0,587	0,199		6,09
	hematita	0,369	-0,219	0,310*	50,80	32,62

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

A análise térmica (TG/DTG/DTA) da amostra 77316 caracterizou-se pelo pico endotérmico em 509,3 °C, correspondente a uma perda de massa de aproximadamente 6,14%, oriunda da remoção de água de constituição e da transformação de fase da caulinita (Figura 3.50). Durante a queima, a caulinita perde água de sua estrutura cristalina, dando origem a uma estrutura amorfa (metacaulinita).

A curva TG indicou também uma perda de massa de ~0,93%, até cerca de 150 °C, correspondente a perda de umidade. Verificou-se ainda que a partir de 700 °C a amostra começou gradativamente a sofrer um ganho de massa, que resultou em aproximadamente 1,38%.

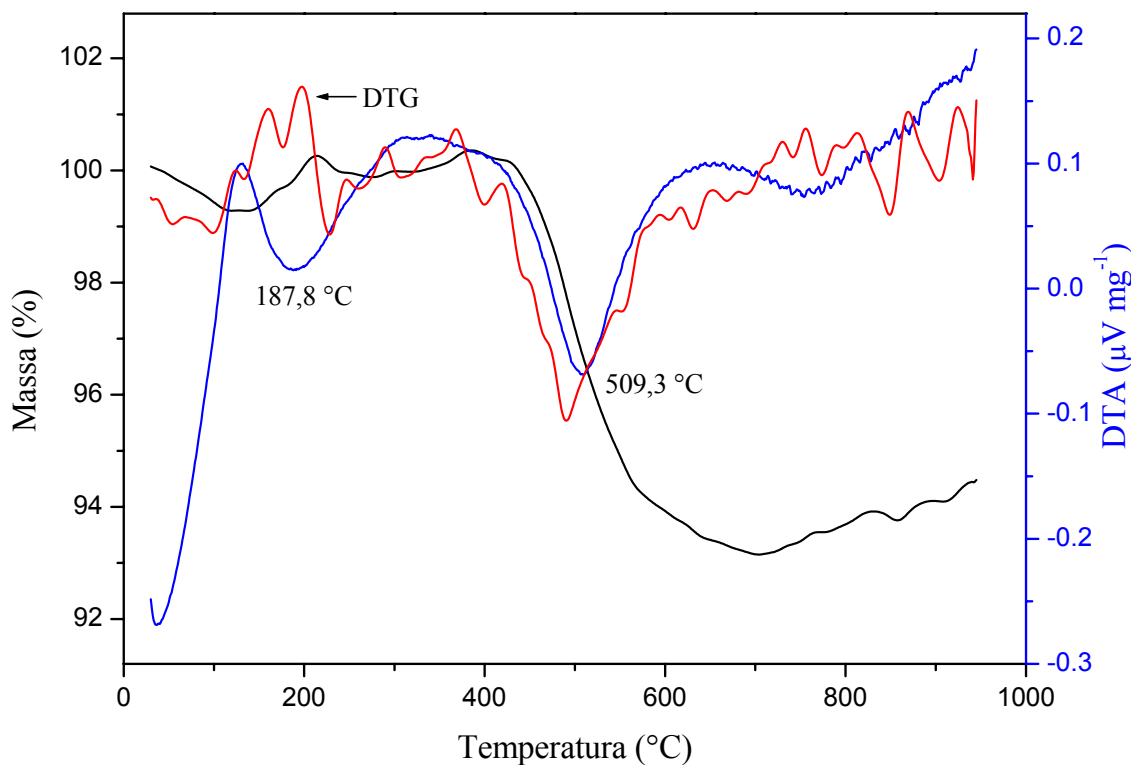


FIGURA 3.50 - Curvas TG/DTG/DTA da amostra 77316.

3.16 - Medidas de pH e determinação da acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$)

As medidas de pH foram realizadas em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e a acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) foi determinada no extrato obtido com KCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, através de titulação com NaOH $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$, tendo azul de bromotimol a 1% como indicador. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.8, onde se observa que as amostras da Toca do Barrigudo apresentaram os maiores valores de pH (próximos de 7), ao passo que a acidez potencial não foi detectada neste sítio. Os maiores índices de acidez potencial foram encontrados na Lagoa da Jurubeba (variando de pouco mais de 155 até aproximadamente $240 \mu\text{g g}^{-1}$).

A peculiaridade das amostras e o tipo de vestígio arqueológico associado às mesmas limita muito as correlações entre os dados experimentais, contudo, observou-se a existência de algumas possibilidades entre profundidade de coleta, pH e acidez potencial nas amostras da Lagoa da Jurubeba, correlações que podem ser visualizadas nos gráficos da Figura 3.51.

TABELA 3.8 – Resultados das medidas de pH e acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$).

Sítio	Amostra	Profundidade	pH	$[\text{Al}^{3+} + \text{H}^+] \pm s$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Toca do Barrigudo	77323	50 cm	6,72	Nd
	77322	100 cm	6,80	Nd
	77321	150 cm	6,72	Nd
	77324	200 cm	6,67	Nd
Toca da Pedra Solta da Serra Branca	77432	Decp 2	2,94	$64,46 \pm 2,60$
	77447	Decp 2	3,27	$101,93 \pm 5,19$
	76379	Decp 7	3,34	$8,99 \pm 0,00$
	76380	Decp 7	2,71	$149,89 \pm 2,60$
Toca do Pau Dóia	76464	Decp 1	3,45	$43,47 \pm 2,60$
	76465	Decp 1	3,29	$20,98 \pm 2,60$
	76906	Decp 2	3,52	$43,47 \pm 2,60$
	76907	Decp 2	3,08	$22,48 \pm 0,00$
	76908	Decp 2	3,31	$20,98 \pm 2,60$
	76909	Decp 2	3,11	$20,98 \pm 2,60$
	76942	Decp 2	3,00	$50,96 \pm 2,60$
	76473	Decp 3	3,57	$50,96 \pm 2,60$
	76474	Decp 3	3,15	$17,99 \pm 0,00$
	76489	Decp 4	2,77	$52,46 \pm 2,60$
	76490	Decp 4	3,06	$35,97 \pm 0,00$
	76491	Decp 4	2,95	$44,97 \pm 0,00$
	76492	Decp 4	3,52	$32,98 \pm 5,19$
76493	Decp 4	3,16	$31,48 \pm 0,00$	
Lagoa da Jurubeba	77316	50 cm	3,01	$155,89 \pm 2,60$
	77315	100 cm	2,96	$194,87 \pm 2,60$
	77314	150 cm	2,70	$203,86 \pm 2,60$
	77313	200 cm	2,68	$241,33 \pm 2,60$

s: estimativa do desvio padrão; Nd: não detectado.

As correlações permitiram observar basicamente que, para as amostras da Lagoa da Jurubeba, o pH diminui com o aumento da profundidade de coleta, acontecendo o oposto com a acidez potencial, que aumenta com a profundidade de

coleta do sedimento. Portanto, verifica-se que as amostras coletadas próximas da superfície apresentaram elevados valores de pH e baixos valores de acidez potencial, o contrário ocorrendo com aquelas coletadas em maior profundidade. Os valores de coeficiente de correção linear indicam que a correlação existente entre acidez potencial e profundidade é maior que aquela observada entre pH e profundidade. Os gráficos da Figura 3.51 apresentam algumas tentativas de melhor visualização dessas correlações.

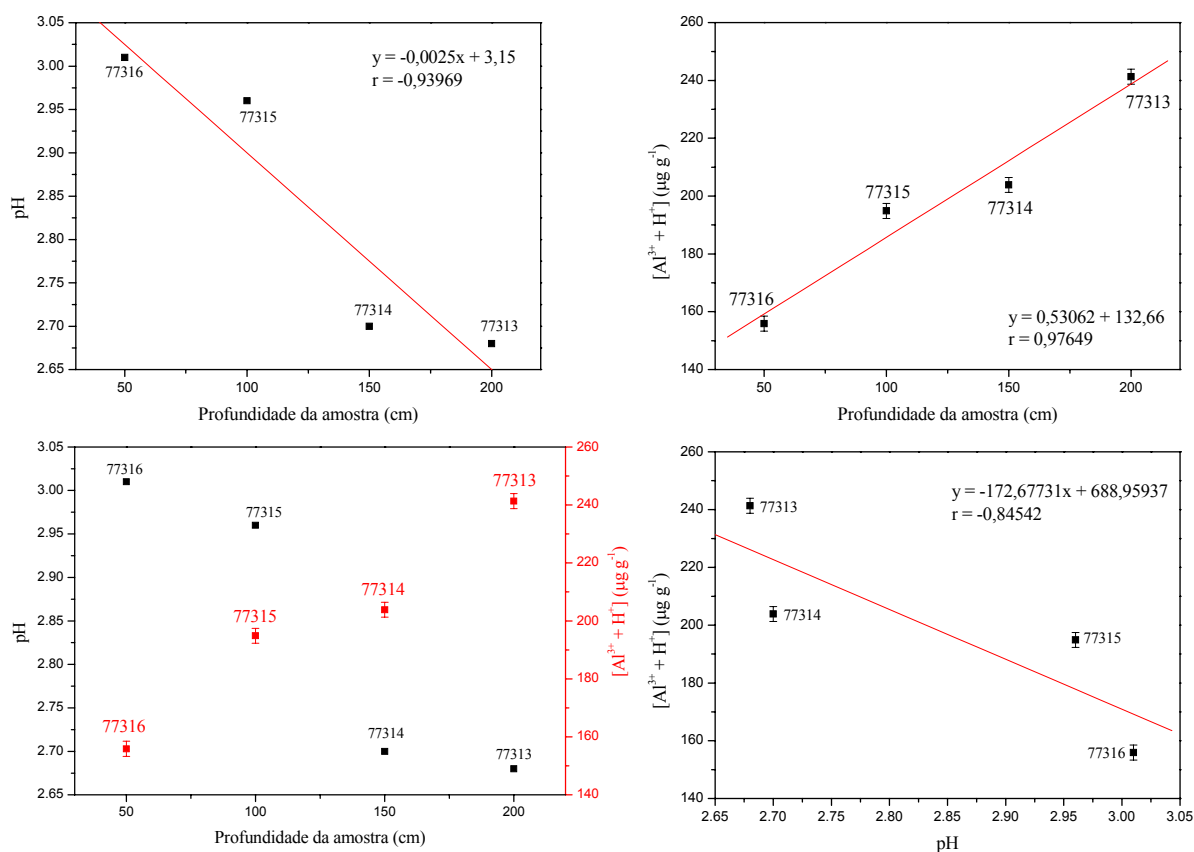


FIGURA 3.51 – Correlações entre pH e profundidade da amostra; entre acidez potencial e profundidade da amostra; entre pH, profundidade da amostra e acidez potencial; entre acidez potencial e pH.

3.17 - Validação da metodologia analítica para determinar as concentrações das formas de P nos paleosedimentos

A validação da metodologia analítica englobou os parâmetros linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, tempo de formação e estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio,

quantidade de massa da amostra, tempo de obtenção do extrato, escolha do melhor extrator e ensaios de recuperação.

Antes da construção da curva analítica para determinar as concentrações das formas de fósforo, obteve-se o espectro eletrônico do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio, com o objetivo de confirmar o comprimento de onda de máxima absorção de energia.

O espectro eletrônico (Figura 3.52) apresenta uma banda principal centrada em 880 nm. À esquerda desta, há uma outra banda relativamente suave em 713 nm. O comprimento de onda de 880 nm foi selecionado para a construção da curva analítica por apresentar maior sensibilidade.

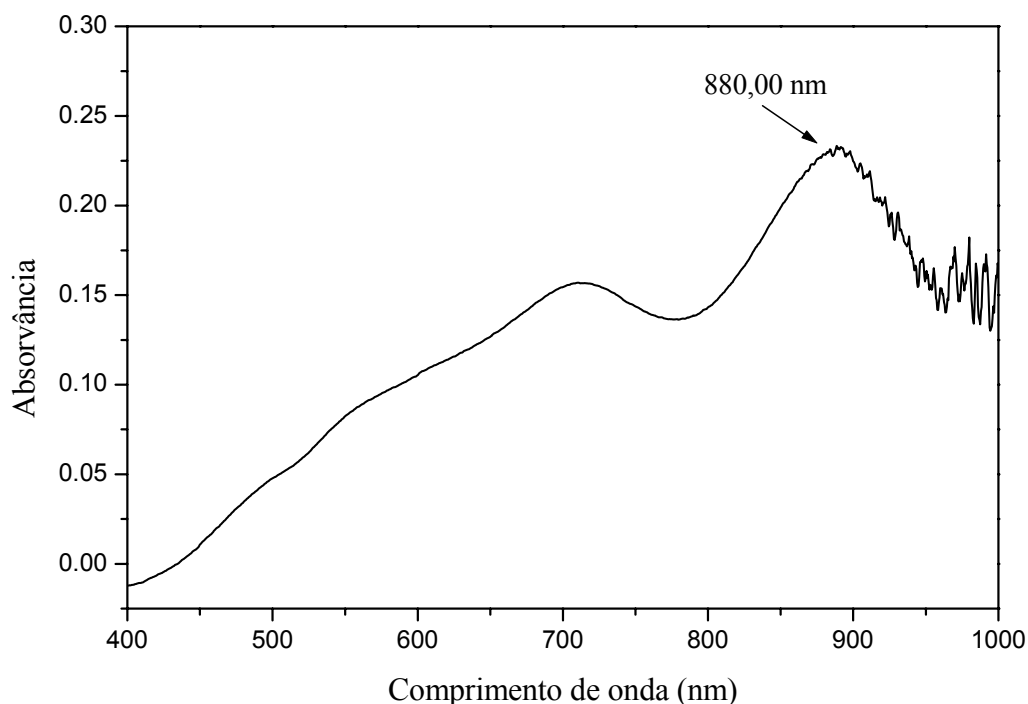


FIGURA 3.52 – Espectro eletrônico do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio, correspondente a solução padrão de P com $0,3097 \text{ mg L}^{-1}$.

➤ **Linearidade, Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)**

A leitura espectrofotométrica das soluções padrão e a aplicação de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados aos resultados obtidos forneceram um excelente gráfico de calibração linear (Figura 3.53) descrito pela

equação $y = 0,70509x + 0,00511$, com um coeficiente de correlação linear (r) de 0,99984, indicando boa linearidade, na faixa de concentração de 0,0929 a 0,6194 mg L⁻¹.

A estimativa do desvio padrão obtido a partir de leituras espectrofotométricas do branco e a inclinação da curva analítica forneceram um limite de detecção (LD) de $4,64 \times 10^{-3}$ mg L⁻¹ e um limite de quantificação (LQ) de $1,54 \times 10^{-2}$ mg L⁻¹.

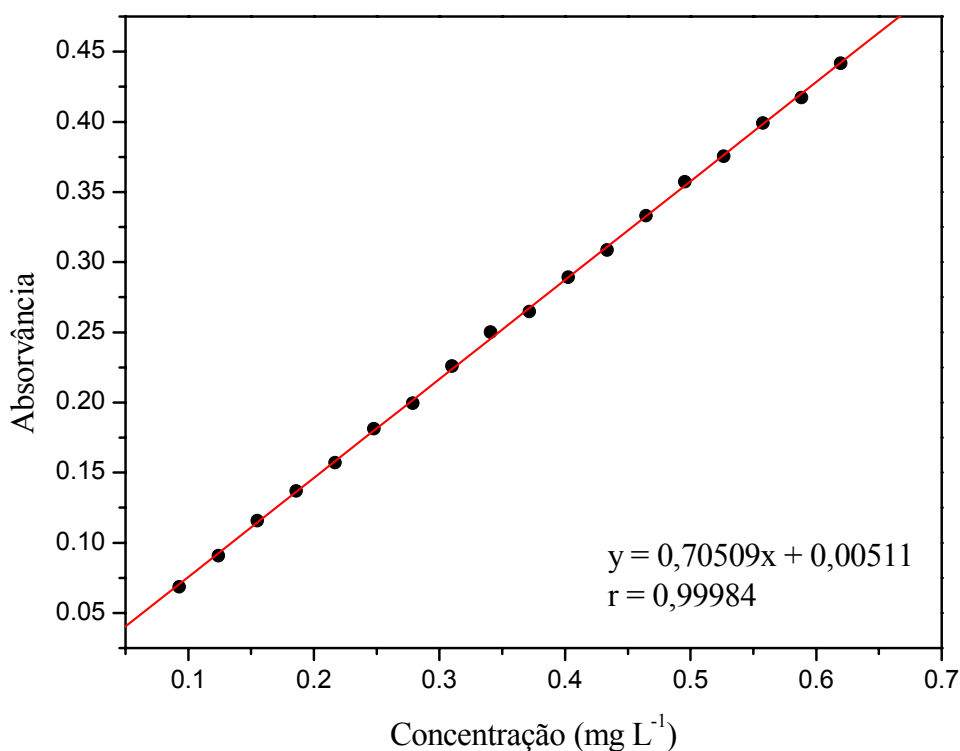


FIGURA 3.53 – Curva analítica para P, construída a 880 nm.

➤ **Tempo de formação e estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio**

A avaliação do tempo de formação e da estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio permitiu verificar que a reação apresenta uma cinética razoavelmente rápida e que o produto formado apresenta-se estável por pelo menos 60 minutos (Figura 3.54). Os resultados indicam que as

medidas analíticas podem ser realizadas 10 minutos após o acréscimo dos reagentes, aferição dos balões e homogeneização das soluções finais.

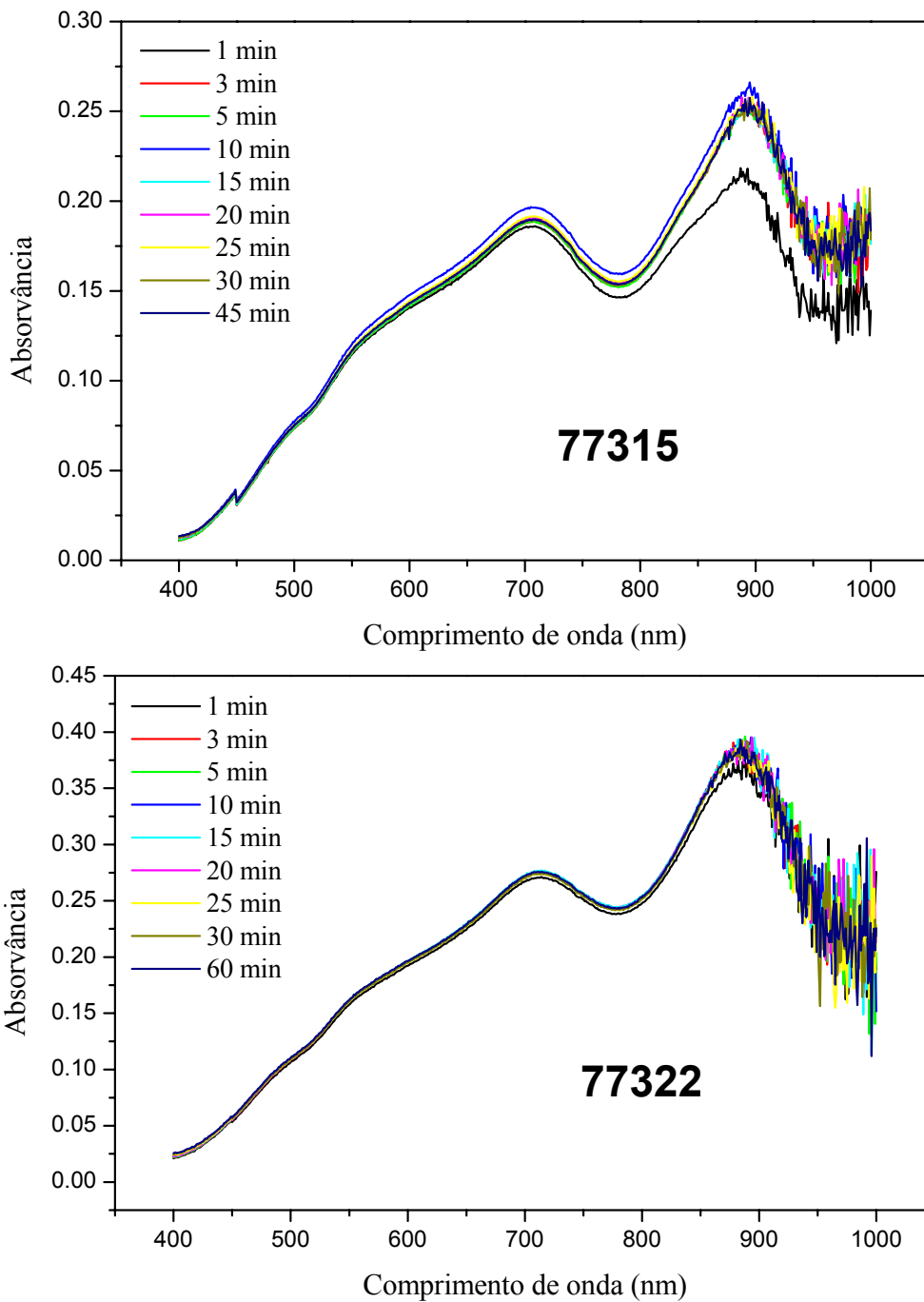


FIGURA 3.54 - Tempo de formação e estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio.

➤ Efeito da quantidade de massa da amostra

O efeito da quantidade de massa da amostra foi estudado no intervalo de 0,1000 a 1,0000 g (Figura 3.55), verificando-se que 0,1000 g é suficiente para fornecer o resultado desejado. O fósforo inorgânico foi determinado no extrato obtido com HCl 1,00 mol L⁻¹, após 16 h de agitação a 170 rpm e as medidas de fósforo orgânico foram realizadas no resíduo da filtração do extrato contendo fósforo inorgânico, após calcinação e agitação com HCl 1,00 mol L⁻¹ por 16 h a 170 rpm.

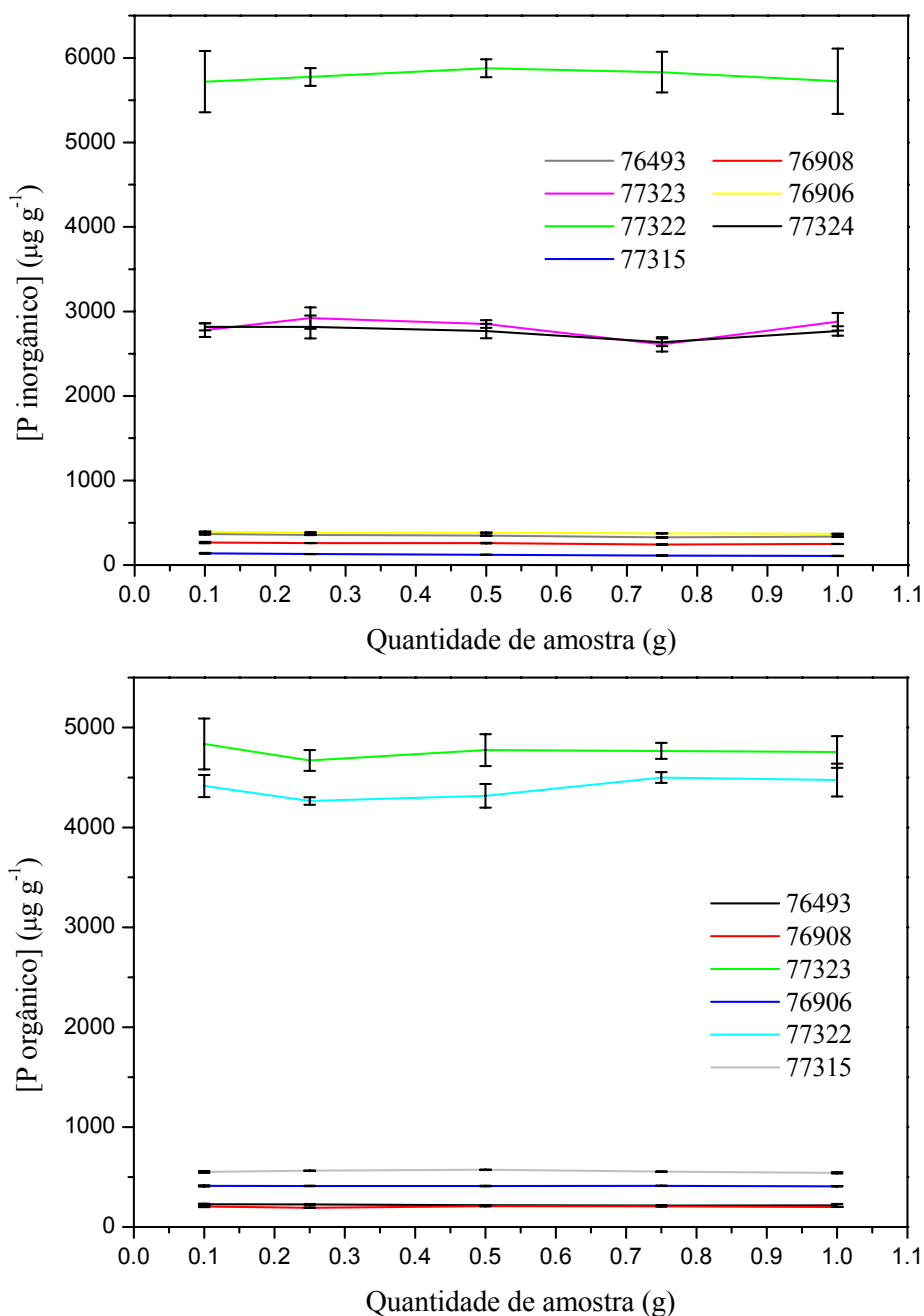


FIGURA 3.55 – Efeito da quantidade de massa da amostra.

➤ Efeito do tempo de obtenção do extrato

O efeito do tempo de obtenção do extrato foi avaliado a cada duas horas de agitação a 170 rpm (2 - 16 h) (Figura 3.56) e todos os ensaios foram realizados com 0,1000 g de amostra de sedimento. O procedimento para extração do fósforo inorgânico total e fósforo orgânico foi semelhante ao descrito para a avaliação da quantidade de massa de amostra, exceto quanto ao tempo de agitação, que nesse caso foi variado, e quanto à massa da amostra, que nesse caso foi mantida fixa. Os resultados experimentais indicaram que o melhor tempo é 16 h.

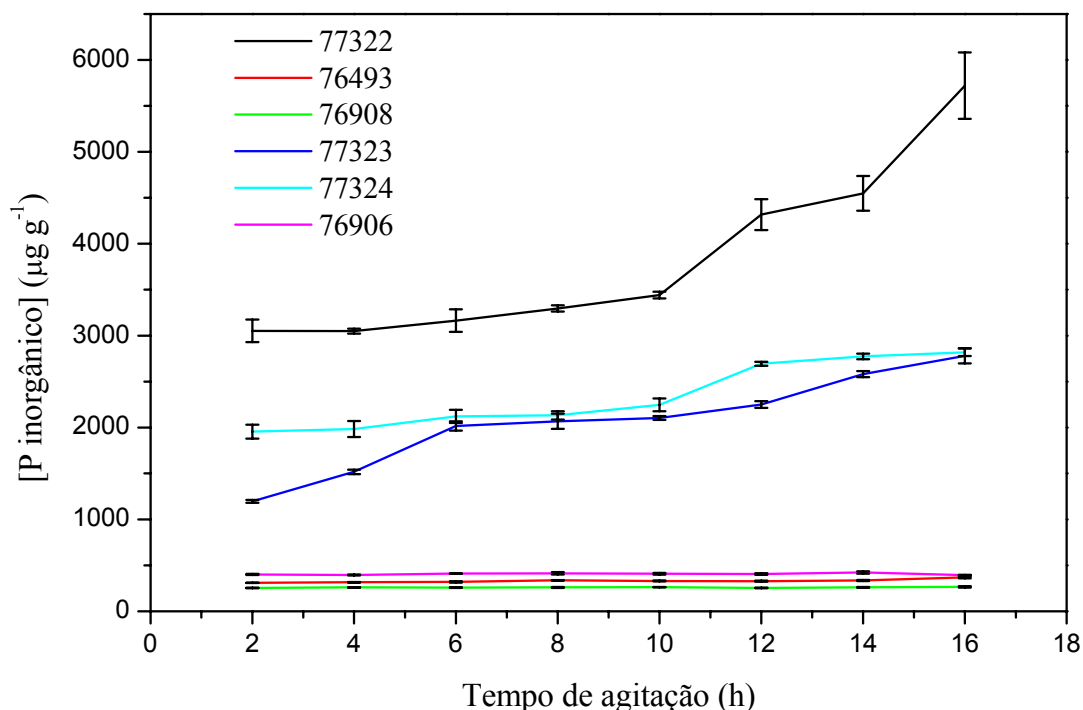


FIGURA 3.56 – Efeito do tempo de agitação para obtenção do extrato.

➤ Escolha do melhor extrator

Os ensaios para a escolha do melhor extrator foram realizados com os ácidos HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todos na concentração de 1,0 mol L⁻¹ (Tabela 3.9). Utilizou-se 0,1000 g de amostra, com 170 rpm de agitação durante 16 horas.

TABELA 3.9 – Resultados de fósforo inorgânico para escolha do melhor extrator.

Amostra	Extrator	[PI] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	s ($\mu\text{g g}^{-1}$)
77321	HCl	2.936,98	236,12
	HNO ₃	2.155,73	161,06
	H ₂ SO ₄	3.032,29	12,45
76493	HCl	367,63	9,47
	HNO ₃	331,40	6,91
	H ₂ SO ₄	270,83	14,19
76908	HCl	265,48	7,96
	HNO ₃	249,35	5,82
77323	HCl	2.779,82	82,13
	HNO ₃	2.249,65	28,07
	H ₂ SO ₄	2.790,74	26,95
76906	HCl	393,55	4,42
	HNO ₃	384,17	3,93
	H ₂ SO ₄	320,12	7,15
77322	HCl	5.719,58	362,18
	HNO ₃	4.465,68	18,21
	H ₂ SO ₄	4.439,35	25,21
77324	HCl	2.818,18	41,68
	HNO ₃	1.838,54	15,04
	H ₂ SO ₄	2.782,29	17,84
76464	HCl	454,51	2,88
	HNO ₃	414,17	4,10
	H ₂ SO ₄	152,92	4,65

PI: fósforo inorgânico total; s: estimativa do desvio padrão.

O HCl foi escolhido como o melhor extrator, apesar de apresentar os valores de estimativa de desvio padrão (s) em geral mais elevados. Os valores de s verificados para o HNO₃ e H₂SO₄, em geral menores, são na verdade enganosos, uma vez que são oriundos de três determinações em uma mesma replicata, ao passo que os dados de HCl são resultantes de três determinações em no mínimo três replicatas,

totalizando pelo menos nove determinações. Nessa escolha também foram considerados a maior disponibilidade e facilidade de acesso, além das vantagens de se trabalhar experimentalmente com esse reagente.

➤ Ensaios de recuperação

Os ensaios de recuperação foram realizados acrescentando-se alíquotas exatamente conhecidas do padrão dihidrogeno fosfato de potássio às amostras, considerando-se as condições previamente otimizadas: 0,1000 g de amostra de sedimento, HCl 1,00 mol L⁻¹ como extrator e 16 h de agitação a 170 rpm.

A taxa de recuperação foi considerada excelente, ficando na faixa de 95,75% e 105,70%, conferindo assim uma boa exatidão ao método (Tabela 3.10).

TABELA 3.10 – Resultados dos ensaios de recuperação do fósforo.

Amostra	Teor médio (mg)	Acrescentado (mg)	Encontrado (mg)	s (mg)	Recuperação (%)
77322	0,5720	0,7965	1,3346	0,0234	95,75
		1,0834	1,6112	0,0545	96,01
		1,6158	2,1628	0,0654	98,46
76908	0,0266	0,8534	0,9025	0,0215	102,64
		1,0838	1,1237	0,0197	101,24
		1,5588	1,6743	0,0138	105,70
76906	0,0393	0,8534	0,9336	0,0317	104,79
		1,0838	1,1319	0,0209	100,80
		1,5588	1,6596	0,0108	103,94
77321	0,3146	1,8661	2,2632	0,0307	104,42
		2,2302	2,6312	0,0229	103,87

s: estimativa do desvio padrão.

3.18 - Aplicação analítica do método validado

O método validado foi utilizado para determinar as concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos de sítios arqueológicos da região do Parque Nacional Serra da Capivara (Tabela 3.11).

As maiores concentrações de fósforo foram encontradas na Toca do Barrigudo, resultados coerentes com as provas irrefutáveis de ocupação humana pré-histórica. Como citado anteriormente, quatro sepultamentos humanos foram encontrados nos sedimentos arqueológicos, mas estão inviabilizados de datação pela técnica do ^{14}C , em decorrência da falta de colágeno.

A Ficha de informações cadastrais da Toca do Barrigudo reporta uma datação ^{14}C de 5.320 ± 60 anos BP (Beta Analytic 167193) obtida de uma amostra de sedimento com carvão coletada a 82 cm de profundidade (trincheira 2), o que explica a concentração de fósforo relativamente elevada na amostra 77322, oriunda de um nível muito próximo da amostra datada com evidência de atividade humana. Uma outra datação ^{14}C de 7.060 ± 50 anos BP (Ua-20282), obtida de uma amostra de carvão resgatada na decapagem 12 do setor 1, evidencia um recuo no tempo ainda maior para as evidências de atividade humana neste sítio.

É interessante observar que a preservação dos esqueletos somente foi possível devido às condições favoráveis de pH. As determinações em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} (Tabela 3.8) revelaram valores comparáveis e próximos de 7. Na realidade esses dados apresentam um decréscimo médio em torno de 0,6 unidades em relação ao pH medido em água (Raij *et al.*, 1987).

Os teores de fósforo relativamente muito inferiores encontrados nas amostras da Toca do Pau Dóia, Lagoa da Jurubeba e Toca da Pedra Solta da Serra Branca virtualmente não parecem fornecer indícios de atividade humana antiga, mas análises de sedimentos extra-sítios realizadas por Lage *et al.* (2007b) permitem considerar os resultados encontrados neste trabalho como uma evidência razoável. Os autores supracitados avaliaram as mesmas amostras aqui estudadas utilizando uma outra metodologia, mas chegando às mesmas tendências no teor de fósforo inorgânico total. O fator de enriquecimento de fósforo nos sedimentos arqueológicos em relação às amostras extra-sítios alcançou valores de até 570 vezes.

TABELA 3.11 – Concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos.

Sítio	Amostra	Profundidade	[PI] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	[PO] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	[PT] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	s ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	77323	50 cm	2.779,82	82,13	4.836,00	255,47	7.688,09	493,88
Toca do	77322	100 cm	5.719,58	362,18	4.415,03	110,56	9.160,55	176,85
Barrigudo	77321	150 cm	2.936,98	236,12	5.672,22	142,94	8.629,17	100,33
	77324	200 cm	2.818,18	41,68	5.177,08	137,95	8.055,73	407,20
Toca da	77432	Decp 2	230,14	7,40	207,50	3,23	433,33	7,66
Pedra Solta	77447	Decp 2	1.379,17	32,88	308,04	6,37	1.924,38	17,36
da Serra	76379	Decp 7	<LQ	1,29	119,90	4,00	148,33	5,94
Branca	76380	Decp 7	<LQ	1,68	139,07	5,30	148,25	5,84
	76464	Decp 1	454,51	2,88	406,40	9,92	874,83	6,37
	76465	Decp 1	226,39	9,40	209,58	6,97	387,64	6,88
	76906	Decp 2	393,55	4,42	411,77	6,78	762,08	6,81
	76907	Decp 2	814,72	22,70	188,96	11,15	919,31	7,76
	76908	Decp 2	265,48	7,96	204,17	6,57	438,18	8,85
	76909	Decp 2	296,40	5,63	170,72	6,91	415,83	7,88
Toca do Pau	76942	Decp 2	477,61	5,90	206,63	4,62	645,00	8,00
Dóia	76473	Decp 3	479,48	3,35	425,46	6,23	847,71	7,79
	76474	Decp 3	291,83	9,71	181,08	6,41	394,72	28,26
	76489	Decp 4	651,27	7,86	220,27	6,47	760,28	9,80
	76490	Decp 4	700,42	11,34	191,04	15,90	870,17	6,51
	76491	Decp 4	516,84	6,14	237,04	5,11	708,33	2,04
	76492	Decp 4	360,97	3,65	298,25	6,84	633,96	6,86
	76493	Decp 4	367,63	9,47	226,07	8,61	500,55	21,51
	77316	50 cm	63,92	2,67	618,30	4,36	620,83	8,14
Lagoa da	77315	100 cm	138,49	4,87	552,15	9,19	624,00	9,30
Jurubeba	77314	150 cm	91,60	7,67	432,22	15,00	556,87	3,04
	77313	200 cm	147,71	5,59	469,65	14,92	642,08	10,56

PI: fósforo inorgânico total; PO: fósforo orgânico; PT: fósforo total; s: estimativa do desvio padrão; <LQ: menor que o limite de quantificação ($\text{LQ} = 1,54 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$); Decp: decapagem. Cada decapagem possui uma profundidade de $\sim 10 \text{ cm}$.

O valor de fósforo inorgânico total da amostra 77447 de $1.379,17 \pm 32,88 \mu\text{g g}^{-1}$, relativamente elevado, quando comparado ao da amostra 77432, coletada no mesmo nível, é explicado pela sua natureza peculiar, já que foi coletada em uma mancha escura, supostamente testemunho de atividade humana.

Da mesma forma, o valor díspare de fósforo inorgânico total verificado para a amostra 76490 e suas vizinhas 76491 e 76489, resgatadas da decapagem 4 na Toca do Pau Dóia, está associado à natureza intrínseca da amostra, neste caso também oriunda de uma mancha escura presente no nível arqueológico.

Os valores de desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) foram inferiores a 4,20% para o fósforo inorgânico total (com exceção das amostras 77322 (6,33%), 77321 (8,04%) e 77314 (8,37%)), menores que 4,06% para fósforo orgânico (exceto para as amostras 77323 (5,28%), 76907 (5,90%) e 76490 (8,32%)) e inferiores a 2,03% para fósforo total (com exceção das amostras 77474 (7,16%) e 76493 (4,30%)).

4 – CONSIDRAÇÕES FINAIS



4 – CONSIDRAÇÕES FINAIS

Após a análise e discussão dos dados experimentais oriundos do estudo dos pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos, algumas conclusões tornam-se inevitáveis.

Pigmentos pré-históricos

Os resultados da complexação com tiocianato e espectroscopia de absorção molecular UV-visível revelaram que os pigmentos pré-históricos são constituídos à base de ferro. A microanálise por energia dispersiva e os mapas químicos evidenciaram uma associação entre este metal e o oxigênio, além de elementos característicos de argilo-minerais, indicando tratar-se de ocre, composto essencialmente de uma mistura de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com um pouco de argila. A identificação da composição química do pigmento vermelho que recobre os ossos humanos do Morro dos Ossos é um exemplo bem-sucedido da aplicação dessas técnicas, associadas com a microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

A espectroscopia Mössbauer de transmissão e a microscopia eletrônica de varredura confirmaram a presença da hematita como sendo responsável pela cor vermelha presente nas pinturas do Sítio Arco do Covão.

Os cortes estratigráficos e as observações em lupa binocular sugerem que os pigmentos foram aplicados na forma líquida e que não houve preparação do suporte rochoso para receber o filme pictórico.

Constatou-se ainda que as diferentes tonalidades de vermelho são resultantes de camadas pigmentantes com diferentes espessuras de matéria corante.

Depósitos de alteração

As eflorescências salinas, em sua quase totalidade, apresentaram material amorfo, de forma que isso dificultou relativamente a determinação de sua constituição química. Embora, ensaios qualitativos tenham permitido identificar a presença de cloretos e carbonatos, em geral, esses depósitos de alteração mostraram-se

insolúveis nos solventes testados. Dentre os depósitos minerais de maior cristalinidade, a difração de raios X identificou reflexos cristalográficos do oxalato de cálcio hidratado, sulfato de alumínio e potássio hidratado e quartzo.

As análises por EDS revelaram que as microfibras sobre as pinturas do Sítio Arco do Covão, verificadas na microscopia eletrônica de varredura, são constituídas predominantemente de carbono, supostamente oriundo de restos de material orgânico na forma de micro-raízes de plantas grimpantes.

A associação de microanálise por energia dispersiva, análise elementar, ensaios químicos qualitativos e observações sob lupa binocular mostrou-se muito útil no estudo das manchas escuras.

As manchas verde e preta presentes na Toca do Pinga da Escada parecem ser oriundas de líquens. As evidências experimentais apontaram a presença de carbonato sob a mancha preta, sugerindo que esse depósito salino esteja matando os líquens verdes e compondo o biofilme preto juntamente com os líquens mortos.

A mancha preta da Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão ou do Quincas foi identificada como fuligem, provavelmente oriunda de fogueiras feitas por caçadores.

Paleossedimentos

O estudo dos paleossedimentos evidenciou basicamente a presença de hematita (identificada por espectroscopia Mössbauer), quartzo e caulinita (detectados por difração de raios X) e a análise térmica mostrou eventos que indicam uma perda de massa relativa à desidratação e mudança de fase da caulinita para metacaulinita.

A análise elementar comprovou grande diferença no teor de carbono de algumas amostras coletadas no mesmo nível arqueológico, revelando que as maiores concentrações do elemento estão presentes em manchas escuras, associadas a vestígios arqueológicos.

Os maiores valores de pH foram encontrados na Toca do Barrigudo, comprovando que os sedimentos são favoráveis à preservação de restos humanos, como os quatro sepultamentos resgatados de camadas arqueológicas deste sítio.

A acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) mostrou-se mais elevada na Toca da Pedra Solta da Serra Branca e a existência de algumas correlações foi verificada entre pH, profundidade de coleta e acidez potencial nas amostras da Lagoa da Jurubeba, verificando-se que o aumento de profundidade das amostras implica diretamente diminuição do pH e aumento da acidez potencial.

A validação da metodologia analítica para determinar as concentrações das formas de fósforo nas amostras de paleossedimentos forneceu um gráfico de calibração que mostrou boa linearidade entre concentrações de fósforo de 0,0929 e 0,6194 mg L⁻¹, com um coeficiente de correlação linear de 0,99984.

Os limites de detecção e quantificação foram 4,64x10⁻³ mg L⁻¹ e 1,54x10⁻² mg L⁻¹, respectivamente. Verificou-se que o azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio possui uma cinética de formação razoavelmente rápida e que apresenta boa estabilidade pelo menos por 1 h. Observou-se que a quantidade de 0,1000 g de massa de amostra é suficiente para fornecer um resultado satisfatório, mas que o tempo de obtenção do extrato não pode ser inferior a 16 h. A escolha do melhor extrator foi baseada tanto em resultados experimentais quanto na maior disponibilidade e facilidade de acesso ao reagente.

A taxa de recuperação entre 95,75 e 105,70% conferiu boa exatidão ao método e foi considerada excelente.

A aplicação do método validado em amostras de paleossedimentos da região do Parque Nacional Serra da Capivara apontou as maiores concentrações de fósforo na Toca do Barrigudo, sendo que estes resultados estão coerentes com os vestígios encontrados neste sítio, testemunhos incontestes de atividade humana pré-histórica.

Observações gerais

O procedimento analítico de mover a microsonda sobre diferentes áreas das amostras, mostrou-se muito útil para dirimir dúvidas sobre a origem dos elementos químicos: se constituintes dos pigmentos e depósitos de alteração ou dos substratos destes.

Finalmente, é importante enfatizar que a metodologia de análise utilizada neste trabalho mostrou-se satisfatória para o estudo de pigmentos de arte rupestre, pois amostras da ordem de miligrama são suficientes, de forma que, no processo de amostragem, os painéis gráficos são preservados ao máximo, uma vez que são testemunhos da atividade humana pré-histórica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORNTHAMMARONG, N.; ANUJARAVAT, P.; SEREENONCHAI, K.; CHAISUWAN, P.; SASTRANURAK, P.; WILAIRAT, P.; NACAPRICHA, D. Method development based on all injection analysis for the determination of phosphorus in soil and sediment extracts. **Talanta**, v. 68, p. 480-487, 2005.

ARNAUD, M.-B.; EMPERAIRE, L.; GUIDON, N.; PELLERIN, J. **L'Aire archéologique du sud-est du Piauí (Brésil)**. Paris: Éditions Recherche sur les Civilisations, 1984. v. 1: le milieu et les sites, "Synthèse" n. 16, 118 p.

BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 4 ed., Campinas: Editora da Unicamp, 1990. 295 p.

BEACH, T.; DUNNING, N.; LUZZADDER-BEACH, S.; COOK, D. E.; LOHSE, J. Impacts of the ancient Maya on soils and soil erosion in the central Maya Lowlands. **Catena**, v. 65, p. 166-178, 2006.

BELLINI, J. V.; MEDEIROS, S. N. de; PONZONI, A. L. L.; LONGEN, F. R.; MELO M. A. C. de; PAESANO Jr, A. Manganese ferrite synthesized from Mn(II) acetate + hematite freeze-dried powders. **Mater. Chem. Phys.**, v. 105, p. 92-98, 2007.

BOSTAN, V.; DOMINIK, J.; BOSTINA, M.; PARDOS, M. Forms of particulate phosphorus in suspension and in bottom sediment in the Danube Delta. **Lakes and Reservoirs: Res. Man.**, v. 5, p. 105-110, 2000.

BURRUS, D.; THOMAS, R. L.; DOMINIK, J.; VERNET, J.-P. Recovery and concentration of suspended solids in the upper Rhone river by continuous flow centrifugation. **Hydrol. Processes**, v. 3, p. 65-74, 1989.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S. de; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244, 2003.

CASTELLO BRANCO, H. D, O. **Contribuição à conservação de arte rupestre pré-histórica no Abrigo Norte do Janelão, Vale do Peruaçu, MG: análise de materiais das pinturas e das degradações**. 2001, 96 f. Dissertação (Mestrado em Artes Visuais) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2001.

CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; NASCIMENTO, A. C. B. C.; CHIARA, V. Estudo de pigmento em osso humano do Sítio Morro dos Ossos, Piauí. **Mneme – Rev. Humanidades, Caicó**, v. 7, n. 18, p. 534-551, 2005.

CHIARA, V. Origens do ser humano x O ser humano segundo suas origens. **Fundamentos**, São Raimundo Nonato, v. 1, n. 6, p. 1-19, 2007.

COELHO, F. S.; COUCEIRO, P. R. C.; LOPES, A. L.; FABRIS, J. D. Óxidos de ferro e monazita de areias de praias do Espírito Santo. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 233-237, 2005.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996. 573 p.

COSTA, M. L. da; KERN, D. C. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. **J. Geochem. Explor.**, v. 66, p. 369-385, 1999.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. de; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

ESPIN, M. J.; DELGADO, A. V.; DURÁN, J. D. G. Optical properties of dilute hematite/silicone oil suspensions under low electric fields. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 287, p. 351-359, 2005.

ESTEVES, A. A.; BORGES, S. V.; ABRANTES, S.; SILVEIRA, M. G. SOUZA, C. M. O. C. C. Validação em laboratório de método analítico para determinação do teor de adipato e ftalato de di-(2-etil-hexila) utilizados como plastificantes em filmes flexíveis de PVC. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 219-223, 2007.

FABRIS, J. D.; COEY, J. M. D. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: ALVAREZ VENEGAR, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F. de; MELLO, J. W. V. de; COSTA, L. M. da (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 47-102.

FAUL, K. L.; PAYTAN, A.; DELANEY, M. L. Phosphorus distribution in sinking oceanic particulate matter. **Mar. Chem.**, v. 97, p. 307-333, 2005.

FAURE, M.; GUÉRIN, C.; PARENTI, F. Découverte d'une mégafaune holocène à la Toca do Serrote do Artur (aire archéologique de São Raimundo Nonato, Piauí, Brésil): A gruta do Serrote do Artur (área arqueológica de São Raimundo Nonato, Piauí, Brasil): datações holocênicas para megafauna de mamíferos. **C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes**, v. 329, p. 443-448, 1999.

FERREIRA, B. A. **Caracterização físico-química de minerais ferruginosos de um pedossistema desenvolvido de basalto**. 1995, 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1995.

FIGUEIREDO, D.; PUCCIONI, S. (Org.). **Consolidação estrutural da Toca da Entrada do Pajaú: diagnóstico e proposta de intervenção**. Teresina: IPHAN, 2006. 123 p.

GAVIRÍA, J. P.; BOHÉ, A.; PASQUEVICH, A.; PASQUEVICH, D. M. Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. **Physica B**, v. 389, p. 198-201, 2007.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. *Scelidodon piauiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidotheriinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). **C. R. Palevol**, v. 3, p. 35-42, 2004a.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. *Macrauchenia patachonica* Owen (Mammalia, Litopterna) de la région de São Raimundo Nonato (Piauí, Nordeste brésilien) et la diversité des Macrauchiidae pléistocènes. **Geobios**, v. 37, p. 516-535, 2004b.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. *Palaeolama (Hemiauchenia) niedae* nov.sp., nouveau Camelidae du Nordeste brésilien et sa place parmi les Lamini d'Amérique du Sud. **Geobios**, v. 32, p. 629-659, 1999.

GUÉRIN, C.; CURVELLO, M. A.; FAURE, M.; HUGUENEY, M.; MOURER-CHAUVIRÉ, C. The Pleistocene fauna of Piauí (Northeastern Brazil): Palaeoecological and biochronological implications. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 55-103, 1996.

GUIDON, N. Parque Nacional Serra da Capivara: modelo de preservação do patrimônio arqueológico ameaçado. **Rev. Patrimônio Histórico e Artístico Nacional**, v. 33, p. 75-93, 2007.

GUIDON, N. Pedra Furada: uma revisão. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL O POVOAMENTO DAS AMÉRICAS, 2., 2006, São Raimundo Nonato. Artigos e resumos... São Raimundo Nonato: Fundação Museu do Homem Americano, 2006, p. 1-8.

GUIDON, N. Serra da Capivara: uma reveladora riqueza arqueológica. **França Flash**, n. 39, p. 3-5, 2004.

GUIDON, N. Arqueologia da região do Parque Nacional Serra da Capivara – Sudeste do Piauí. **Com Ciência**, n. 47, setembro de 2003.

GUIDON, N. A arte pré-histórica da área arqueológica de São Raimundo Nonato: síntese de dez anos de pesquisas. **Clio – Rev. Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco**, n. 7, p. 3-80, 1985. série arqueológica – 2.

GUIDON, N. Reflexões sobre o povoamento da América. **Dédalo**, v. 23, p. 153-162, 1984.

GUIDON, N.; ANDREATTA, M. D. O sítio arqueológico Toca do Sítio do Meio (Piauí). **Clio** – Rev. Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco, n. 3, p. 7-29, 1980.

GUIDON, N.; BUCO, C. A.; IGNÁCIO, E. Toca do Pinga da Escada - nota prévia. **Fundamentos**, v. 1, n. 6, p. 39-51, 2007a.

GUIDON, N.; DELIBRIAS, G. Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. **Nature**, v. 321, p. 769-771, 1986.

GUIDON *et al.* Relatório CNPq 2002 – PRONEX / FUMDHAM, 2002. p. 11-12.

GUIDON, N.; MARANCA, S.; KESTERING, C. Aldeia da Baixa do Carvoeiro – nota prévia. **Fundamentos**, v. 1, n. 6, p. 92-105, 2007b.

GUIDON, N.; PESSIS, A.-M.; PARENTI, F.; GUÉRIN, C.; PEYRE, E.; SANTOS, G. M. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes, **Athena Review**, v. 3, n. 2, p. 42-52, 2002.

GUIDON, N.; PESSIS, A.-M.; PARENTI, F.; FONTUGUE, M.; GUERIN, C. Nature and age of the deposits in Pedra Furada, Brazil: Reply to Meltzer, Adovasio & Dillehay. **Antiquity**, v. 70, n. 268, p. 408-415, 1996.

HALL, K.; MEIKLEJOHN, I.; AROCENA, J. The thermal responses of rock art pigments: Implications for rock art weathering in southern Africa. **Geomorphology**, v. 91, p. 132-145, 2007.

HOLLIDAY, V. T.; GARTNER, W. G. Methods of soil P analysis in archaeology. **J. Archaeological Sci.**, v. 34, p. 301-333, 2007.

HONDA, N. K.; VILEGAS, W. A química dos líquens. **Quim. Nova**, v. 21, n. 6, p. 110-125, 1998.

< http://www.fumdam.org.br/sitios/toca_fundo_bpf.asp >. Acesso em: 22 nov. 2007.

IPHAN – INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL - Ministério da Cultura. **Cadastramento e mapeamento de sítios arqueológicos do Piauí**, 9ª Etapa, 2004.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards; **Mineral Powder Diffraction Files Data Book**, Pennsylvania: Swarthmore, 1980. 1168 p.

KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rev. Esc. Minas**, v. 55, n. 2, p. 1-8, 2002.

LAGE, M. C. S. M. A conservação de sítios de arte rupestre. **Rev. Patrimônio Histórico e Artístico Nacional**, v. 33, p. 95-107, 2007.

LAGE, M. C. S. M. Dating of the prehistoric paintings of the archaeological area of the Serra da Capivara National Park. In: STRECKER, M.; BAHN, P. (Org.). **Dating and the earliest known rock art**. Oxford: Oxbow Books, 1999. p. 49-52.

LAGE, M. C. S. M. Análise Química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. **Rev. Geologia**, v. 9, p. 83-96, 1996.

LAGE, M. C. S. M. **Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil**. 1990, 407 f. Tese (Doutorado em Arqueoquímica) - Université de Paris I. Paris, 1990.

LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. A conservação de sítios de arte rupestre e a necessidade de profissionais especializados: um exemplo de formação de especialistas. **Com Ciência**, n. 47, setembro de 2003a.

LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. A teoria da conservação e as intervenções no Sítio do Boqueirão da Pedra Furada, Parque Nacional Serra da Capivara- PI. **Clio Arqueológica**, v. 1, n. 16, p. 33-47 2003b.

LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. ROCHA JÚNIOR, S. Sítios de registros rupestres: monitoramento e conservação. **Mneme – Rev. Humanidades**, v. 6, n. 13, p. 1-24, dez. de 2004/jan. de 2005.

LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, A. S. Intervenção de conservação no Sítio Pequeno, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí – Brasil. **Fundamentos**, v. 1, n. 6, p. 115-124, 2007a.

LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; SANTOS, J. S. Estudo químico de sedimentos arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí – Brasil. **Fundamentos**, v. 1, n. 6, p. 106-114, 2007b.

LAGE, M. C. S. M.; SANTOS, J. C.; NASCIMENTO, A. C. B. C. Recuperação de um sítio de arte rupestre: Arco do Covão, Caxingó - PI. In: REUNIÃO CIENTÍFICA DA SOCIEDADE DE ARQUEOLOGIA BRASILEIRA, 10., 1999, Recife. Resumos das comunicações... Recife: Sociedade de Arqueologia Brasileira, 1999, p. 171.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 2004. 62 p.

LESSA, A.; GUIDON, N. Osteobiographic analysis of skeleton I, Sítio Toca dos Coqueiros, Serra da Capivara National Park, Brazil, 11,060 BP: First results. **Am. J. Physical Anthropology**, v. 118, n. 2, p. 99-110, 2002.

MACPHAIL, R. I.; CRUISE, G. M.; ALLEN, M. J.; LINDERHOLM, J.; REYNOLDS, P. Archaeological soil and pollen analysis of experimental floor deposits; with special reference to Butser Ancient Farm, Hampshire, UK. **J. Archaeological Sci.**, v. 31, p. 175-191, 2004.

MARSHALL, L.-J. R.; WILLIAMS, J. R.; ALMOND, M. J.; ATKINSON, S. D. M.; COOK, S. R.; MATTHEWS, W.; MORTIMORE, J. L. Analysis of Ochres from Clearwell Caves: the Role of Particle Size in Determining Colour. **Spectrochim. Acta A**, v. 61, p. 233-241, 2005.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe – costa nordeste oriental brasileira. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1208-1214, 2007.

MARWICK, B. Element concentrations and magnetic susceptibility of anthrosols: Indicators of prehistoric human occupation in the inland Pilbara, Western Austrália. **J. Archaeological Sci.**, v. 32, p. 1357-1368, 2005.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999, 105 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

MORTIMORE, J. L.; MARSHALL, L.-J. R.; ALMOND, M. J.; HOLLINS, P.; MATTHEWS, W. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. **Spectrochim. Acta A**, v. 60, p. 1179-1188, 2004.

MOTHÉ, L. P. **Avaliação das condições ideais para a produção de metacaulinita através da análise da sua atividade pozolânica**. 2004, 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, 2004.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NORA, P. S.; OHE, T. H. K.; SPACINO, I. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G.; ISHIKAWA, D. N. Determinação da concentração das formas de fósforo nos sedimentos de ribeirões e lagos de Londrina, PR. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. Livro de resumos... São Paulo: Editora da SBQ, 2006. p. AB-134.

OGRINC, N.; FAGANELI, J. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 67, p. 579-588, 2006.

OTAKE, T.; WESOLOWSKI, D. J.; ANOVITZ, L. M.; ALLARD, L. F.; OHMOTO, H. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and

hematite under H₂-rich hydrothermal conditions. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v. 60, p. 60-70, 2007.

PARENTI, F. Questions about the upper Pleistocene Prehistory in Northeastern Brazil: Pedra Furada Rock Shelter in its Regional Context. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 15-53, 1996.

PARNELL, J. J.; TERRY, R. E.; NELSON, Z. Soil Chemical Analysis Applied as an Interpretive Tool for Ancient Human Activities in Piedras Negras, Guatemala. **J. Archaeological Sci.**, v. 29, p. 379-404, 2002.

PEREIRA, A. R. P.; SILVA, M. J. S. F. da; OLIVEIRA, J. A. dos. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, p. 35-41, 2007.

PESSIS, A.-M. The chronology and evolution of the prehistoric rock paintings in the Serra da Capivara National Park, Piauí, Brazil. In: STRECKER, M.; BAHN, P. (Org.). **Dating and the earliest known rock art**. Oxford: Oxbow Books, 1999. p. 41-47.

PEYRE, E. Human bone remains from Toca do Gordo do Garrincho, São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 423-431, 1996.

PEYRE, E.; GUÉRIN, C.; GUIDON, N.; COPPENS, Y. Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. **C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes**, v. 327, p. 335-360, 1998.

POURGHAMRAMANI, P.; FORSSBERG, E. Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. **Int. J. Miner. Process.**, v. 82, p. 96-105, 2007.

RAFFIN, R. P.; COLOMÉ, L. M.; GUTERRES, S. S.; POHLMANN, A. R. Validação de metodologia analítica por cromatografia líquida para doseamento e estudo da estabilidade de pantoprazol sódico. **Quim. Nova**, v. 30, n. 4, p. 1001-1005, 2007.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

RAPOSO JUNIOR, J. L.; RÉ-POPPI, N.; HONDA, N. K. Avaliação da concentração de alguns íons metálicos em diferentes espécies de líquens do cerrado Sul-Mato-Grossense. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 582-587, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANTANA, G. P.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; SANTANA, D. P. Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 33-42, 2001.

SANTOS, G. M.; BIRD, M. I.; PARENTI, F.; FIFIELD, L. K.; GUIDON, N.; HAUSLADEN, P. A. A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 2303-2310, 2003.

SARRIS, A.; GALATY, M. L.; YERKES, R. W.; PARKINSON, W. A.; GYUCHA, A.; BILLINGSLEY, D. M.; TATE, R. Geophysical prospection and soil chemistry at the Early Copper Age settlement of Vésztó-Bikeri, Southeastern Hungary. **J. Archaeological Sci.**, v. 31, p. 927-939, 2004.

SCHLEZINGER, D. R.; HOWES, B. L. Organic phosphorus and elemental ratios as indicators of prehistoric human occupation. **J. Archaeological Sci.**, v. 27, p. 479-492, 2000.

SEINFRA - SECRETARIA DE INFRA-ESTRUTUA DO ESTADO DO PIAUÍ. **Barragem Castelo: levantamento do patrimônio arqueológico**, nov. de 2006. (relatório técnico, 34 p.).

SHAHACK-GROSS, R.; BERNA, F.; KARLANAS, P.; WEINER, S. Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites. **J. Archaeological Sci.**, v. 31, p. 1259-1272, 2004.

SILVA, A. L. M. da; SOARES SOBRINHO, J. L.; ROLIM NETO, P. J.; SILVA, R. M. F. da; MEDEIROS, F. P. M. de; LIMA, L. G. de. Desenvolvimento de método analítico por CLAE em comprimidos de benzimidazol para a doença de Chagas. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1163-1166, 2007.

SILVA, F. D. da; COUCEIRO, P. R. C.; FABRIS, J. D.; GOULART, A. T.; KER, J. C. Magnesioferrita e caminho pedogenético de transformação de óxidos de ferro magnéticos em dois perfis de solo derivados de tufito da região do Alto Paranaíba (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, v. 29, p. 763-775, 2005.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química analítica**. Campinas: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SORESCU, M.; BRAND, R. A.; MIHAILA-TARABASANU, D.; DIAMANDESCU, L. Synthesis and magnetic properties of haematite with different particle morphologies, **J. Alloys and Compd.**, v. 280, p. 273-278, 1998.

SOUSA, V.; PEREIRA, F. D.; BRITO, J. de. Rebocos tradicionais: principais causas de degradação. **Engenharia Civil**, n. 23, p. 5-18, 2005.

STUCKI, J. W.; LEE, K.; GOODMAN, B. A.; KOSTKA, J. E. Effects of in situ biostimulation on iron mineral speciation in a sub-surface soil. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 71, p. 835-843, 2007.

TERRY, R. E.; FERNÁNDEZ, F. G.; PARNELL, J. J.; INOMATA, T. The story in the floors: chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala. **J. Archaeological Sci.**, v. 31, p. 1237-1250, 2004.

VALLADAS, H.; MERCIER, N.; MICHAB, M.; JORON, J. L.; REYSS, J. L.; GUIDON, N. TL age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirão da Pedra Furada (Piauí, Northeastern Brazil). **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 1257-1263, 2003.

VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise pó CG. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.

WALTER, D. Characterization of synthetic hydrous hematite pigments. **Thermochim. Acta**, v. 445, p. 195-199, 2006.

WATANABE, S.; AYTA, W. E. F.; HAMAGUCHI, H.; GUIDON, N.; LA SALVIA, E. S.; MARANCA, S.; BAFFA FILHO, O. Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. **J. Archaeological Sci.**, v. 30, p. 351-354, 2003.

WILLIAMS, J. D. H.; JAQUET, J.-M.; THOMAS, R. L. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. **J. Fish. Res. Board Can.**, v. 33, p. 413-429, 1976.

WILLIAMS, J. D. H.; JAQUET, J.-M.; VERNET, J.-P. Influence des rejets de deux stations d'épuration sur la teneur en phosphore des sédiments côtiers du Léman. **Schweiz. Z. Hydrol.**, v. 40, n. 2, p. 361-373, 1978.