

RESEARCH ARTICLE

SEMELHANÇAS QUÍMICO-ESTRUTURAIS ENTRE PIGMENTOS DE PINTURAS RUPESTRES PRÉ-COLONIAIS DE SÃO MIGUEL DO TAPUIO, PIAUÍ, NORDESTE DO BRASIL

Chemical-Structural Similarities between Pigments of Pre-Colonial Rock Paintings from São Miguel do Tapuio, Piauí, Northeast Brazil

**Marcos Jadiel Alves,^{a,b} Wilkins Oliveira de Barros,^b
Bruna de Souza Lopes,^b Benedito Batista Farias Filho,^b
Claudevan Alvino de Sousa,^c Francisco Eroni Paz dos Santos,^c
Aline Freitas,^d Maria Conceição Soares Meneses Lage^{b,d}**

^a Instituto Federal do Piauí (IFPI), Cocal, Piauí, Brasil; ^b Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí, Brasil; ^c Departamento de Física, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí, Brasil; ^d Programa de Pós-Graduação em Arqueologia, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí, Brasil
(jadiel.alves@ifpi.edu.br)

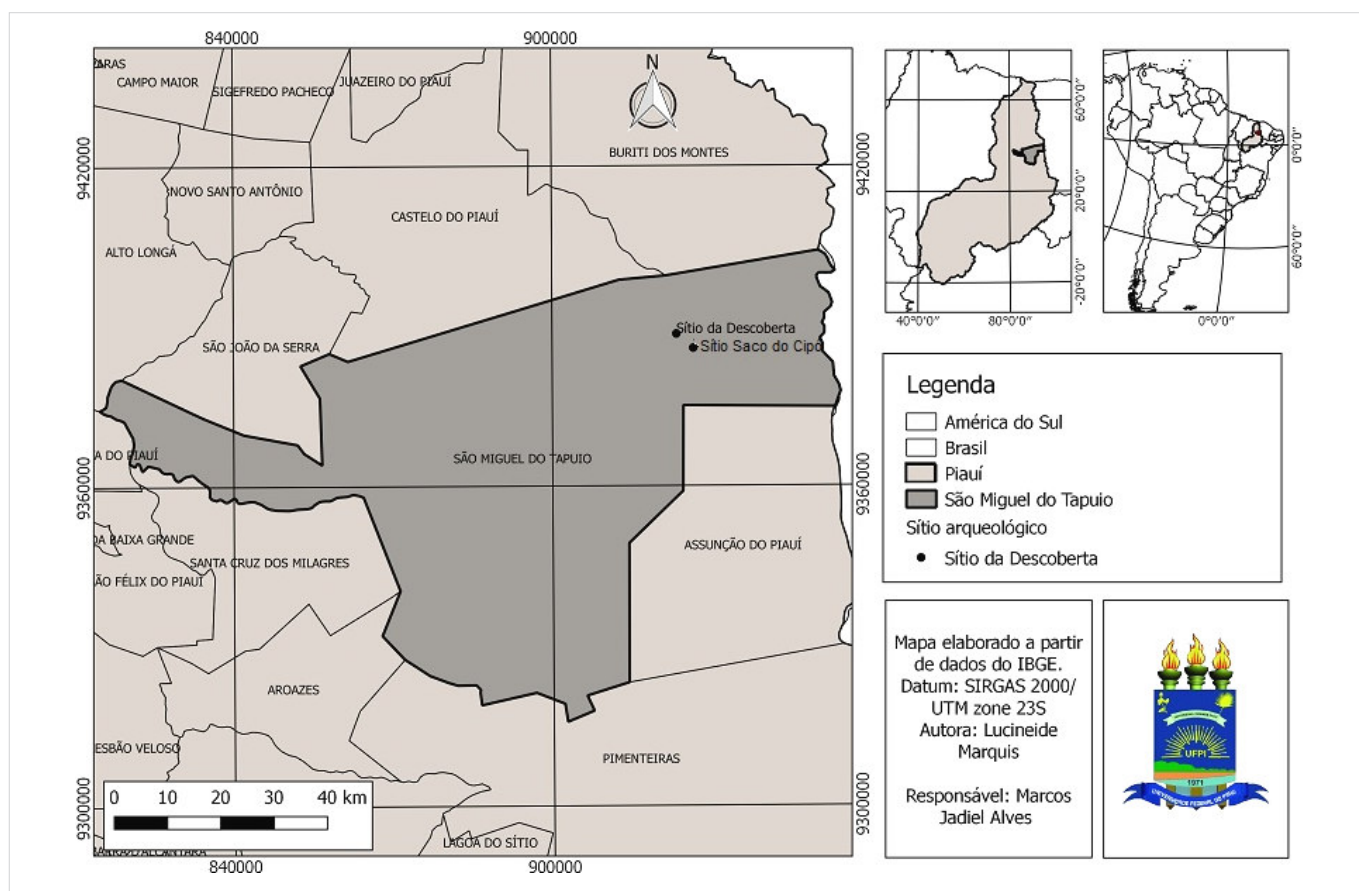


Figura 1. Localização geográfica dos sítios arqueológicos da Descoberta e Saco do Cipó.

Recibido: 23-9-2019. Aceptado: 29-9-2019. Publicado: 7-10-2019.

RESUMO. Foi realizada a caracterização química e mineralógica de pinturas rupestres das tradições Agreste e Geométrica dos sítios arqueológicos da Descoberta e Saco do Cipó, Piauí, Brasil, através das técnicas arqueométricas: (i) fluorescência de raios X de bancada e portátil (FRX) por dispersão de energia, e (ii) espectroscopia Raman. Os resultados apontam grandes quantidades de silício, alumínio, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e ferro. As pinturas rupestres, de diferentes tonalidades de cor, foram preparadas com materiais ricos em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A espectroscopia Raman permitiu identificar o óxido de ferro sob a forma de hematita e o óxido de titânio sob a forma de anatásio (TiO_2), além de muitos cristais de quartzo (SiO_2). As semelhanças na composição químico-mineralógica das duas tradições de pinturas rupestres indicam que elas possuem a mesma composição elementar e que provavelmente foram utilizadas em seu processamento matérias-primas oriundas de mesma área-fonte.

PALAVRAS-CHAVE. Arqueometria; espectroscopia Raman; Tradição Agreste; Tradição Geométrica; composição químico-mineralógica.

ABSTRACT. The chemical and mineralogical characterization of rock paintings of the Agreste and Geometric traditions of the Descoberta and Saco do Cipó archaeological sites, Piauí, Brazil was performed by the archaeometrical techniques: (i) benchtop and portable X-ray fluorescence (FRX) by energy dispersion, and (ii) Raman spectroscopy. The results show large amounts of silicon, aluminum, phosphorus, sulfur, potassium, calcium and iron. Rock paintings of different shades of color were prepared with hematite-rich materials ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Raman spectroscopy allowed the identification of hematite iron oxide and anatase titanium oxide (TiO_2), as well as many quartz crystals (SiO_2). The similarities in the chemical-mineralogical composition of the rock paintings on both traditions indicate that they have the same elemental composition and that raw materials from the same source area were probably used in their processing.

KEYWORDS. Archaeometry; Raman spectroscopy; Agreste Tradition; Geometric Tradition; Chemical-mineralogical composition.

INTRODUÇÃO

O atual Estado do Piauí abriga inúmeros sítios arqueológicos, dos quais uma ampla gama abrange registros rupestres. Estes grafismos figurativos e/ou não-figurativos produzidos por sociedades humanas do passado foram elaborados a partir de distintas técnicas e exibem variedades de cores e tonalidades (Alves *et al.* 2011; Lage e Lage 2014; Lage *et al.* 2017). As pinturas e/ou gravuras estão classificadas em tradições (Nordeste, Agreste e Geométrica), sub-tradições e estilos, segundo suas características técnicas, temáticas, de apresentação, localização geográfica, traços culturais e recorte temporal (Guidon 1985; Pessis e Guidon 1992; Guidon e Lage 2002; Pessis 2002; Martin 2008).

Os registros rupestres constituem importantes registros do passado da humanidade, pois muitas vezes fazem referência ao território, às condutas e às práticas cotidianas de seus autores, bem como aos comportamentos sexuais e religiosos (Alves *et al.* 2011); razão pela qual devem ser preservados (Lage e Borges 2003). Este tema é debate importante nas arqueociências, uma vez que integram parte do grande acervo do patrimônio cultural e arqueológico brasileiro. E seu estado de pre-

servação está diretamente associado às ações naturais e intervenções antrópicas (Guidon e Lage 2002; Lage *et al.* 2017).

As pinturas rupestres anteriormente registradas no Piauí foram elaboradas por tintas de diferentes cores e tonalidades, variando da branca a amarela, vermelha, marrom, preta, entre outras. A composição químico-mineralógica dessas tintas pré-coloniais resultam de uma porção ligante, uma de ação fixadora e outra responsável pela cor (Lage 2007). E podem ser aplicadas no suporte rochoso de diferentes maneiras: na forma pastosa, líquida ou em pó utilizando os dedos das mãos ou, além disso, cactos ou pelos de animais (Valdez *et al.* 2008; Alves 2011). As pinturas de pigmento a base de vegetais, muitas vezes perdem sua tonalidade e até mesmo desaparecem totalmente ao longo do tempo, dificultando ainda mais a investigação sobre essa forma de arte (Gaspar 2003; Alves *et al.* 2011).

As representações culturais expressas através do registro rupestre são um dos principais veículos para o entendimento dos modos de vida de sociedades humanas passadas. Neste cenário, os sítios arqueológicos do município de São Miguel do Tapuio apresentam grafismos que poderiam ser enquadrados nas tradições de

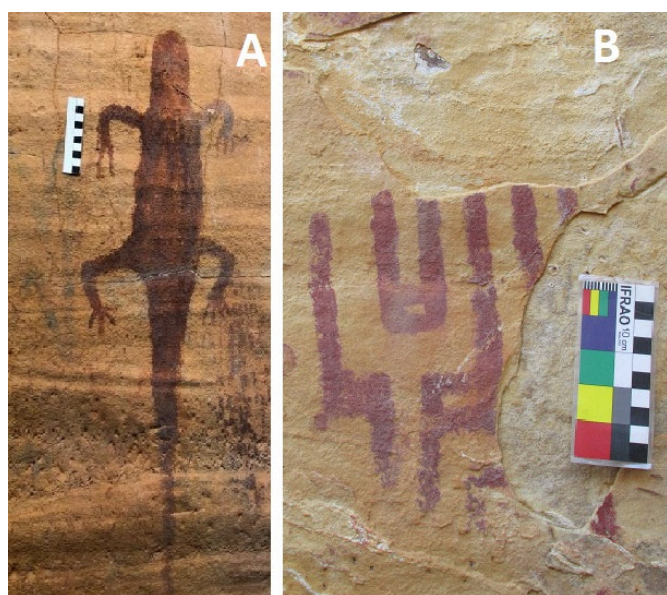


Figura 2. Representações rupestres inseridas na tradição Agreste (A) e Geométrica (B) do sítio da Descoberta, com escala de 10 cm.

arte rupestre: Nordeste, Agreste e Geométrica (Martin 2008).

DESCRIÇÃO DOS SÍTIOS ANALISADOS

Os sítios arqueológicos da Descoberta e Saco do Cipó estão localizados na zona rural do município de São Miguel do Tapuio, em uma localidade conhecida por Saco do Juazeiro, situada a aproximadamente 20 km da sede municipal (Figura 1).

O sítio da Descoberta (Figura 2) configura-se como um abrigo sob-rocha, com um paredão de 19.10 m de largura e 5.20 m de altura e de solo arenoso. A maioria das representações rupestres, em diferentes tonalidades de vermelho, estão localizadas na parte externa do abrigo e encontram-se expostas aos raios solares.

Do ponto de vista da classificação da arte rupestre brasileira, as pinturas do sítio da Descoberta podem ser classificadas como pertencentes à Tradição Agreste e Geométrica. Segundo Martin (2005), a Tradição Agreste caracteriza-se pela predominância dos grafismos reconhecíveis de figuras antropomorfas e zoomorfas sem movimentos, nem dinamos, são representações estáticas (Figura 2A). Já a Tradição Geométrica (Figura 2B) caracteriza-se por pinturas de grafismos puros, representados, e sua grande maioria por linhas, círculos concêntricos, retângulos, labirintos, flechas, quadrados (Martin 2008), mãos, pés, figuras humanas e esquemas simples de répteis (Guidon 1985).

O sítio Saco do Cipó consiste também em um abrigo sob-rocha de 4.5 m de altura, 14.19 m de largura, orientado para o nordeste e com abertura de 6.03 m. Este sítio está localizado adjacente às residências existentes no povoado. Apesar da proximidade com a comunidade, o abrigo não possui problemas de conservação provocado por ação antrópica. As pinturas figurativas possuem tamanhos e formas variadas e pertencem à Tradição Geométrica (Figura 3). Técnicas espectroscópicas, como o Raman, a espectroscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) e a fluorescência de raios X (FRX) vêm sendo empregadas em pinturas rupestres para a caracterização química do patrimônio artístico-cultural (Calza 2010; Farias *et al.* 2011; Cavalcante *et al.* 2018; Santos *et al.* 2018).

O objetivo principal deste estudo foi investigar a composição químico-mineralógica dos pigmentos das pinturas rupestres representativas dos sítios arqueológicos do município de São Miguel do Tapuio, a fim de efetuar comparações entre elas; além de possíveis inferências sobre o contato intercultural das populações humanas do passado através de técnicas arqueométricas.

METODOLOGIAS APLICADAS

As metodologias empregadas neste trabalho foram: (i) coleta das amostras, (ii) exames físicos e (iii) análises químico-mineralógicas.

Coleta das amostras

Nove amostras (Tabela 1) representativas das tradições Agreste e Geométrica foram coletadas dos paredões rochosos dos sítios da Descoberta e Saco do Cipó. As amostras coletadas são pequenos fragmentos rochosos da ordem de milímetros cúbicos nas cores vermelha, amarela, preta e marrom, além do suporte rochoso. A retirada dos fragmentos foi realizada com o auxílio de instrumentos microcirúrgicos, e os pontos escolhidos foram os locais onde as pinturas estavam mais degradadas, de modo a preservar ao máximo o painel rupestre, obedecendo às normas recomendadas pelo ICOMOS (Choay 2006).

Exames físicos

As amostras foram inicialmente examinadas *in situ* através do código internacional de cores ou sistema

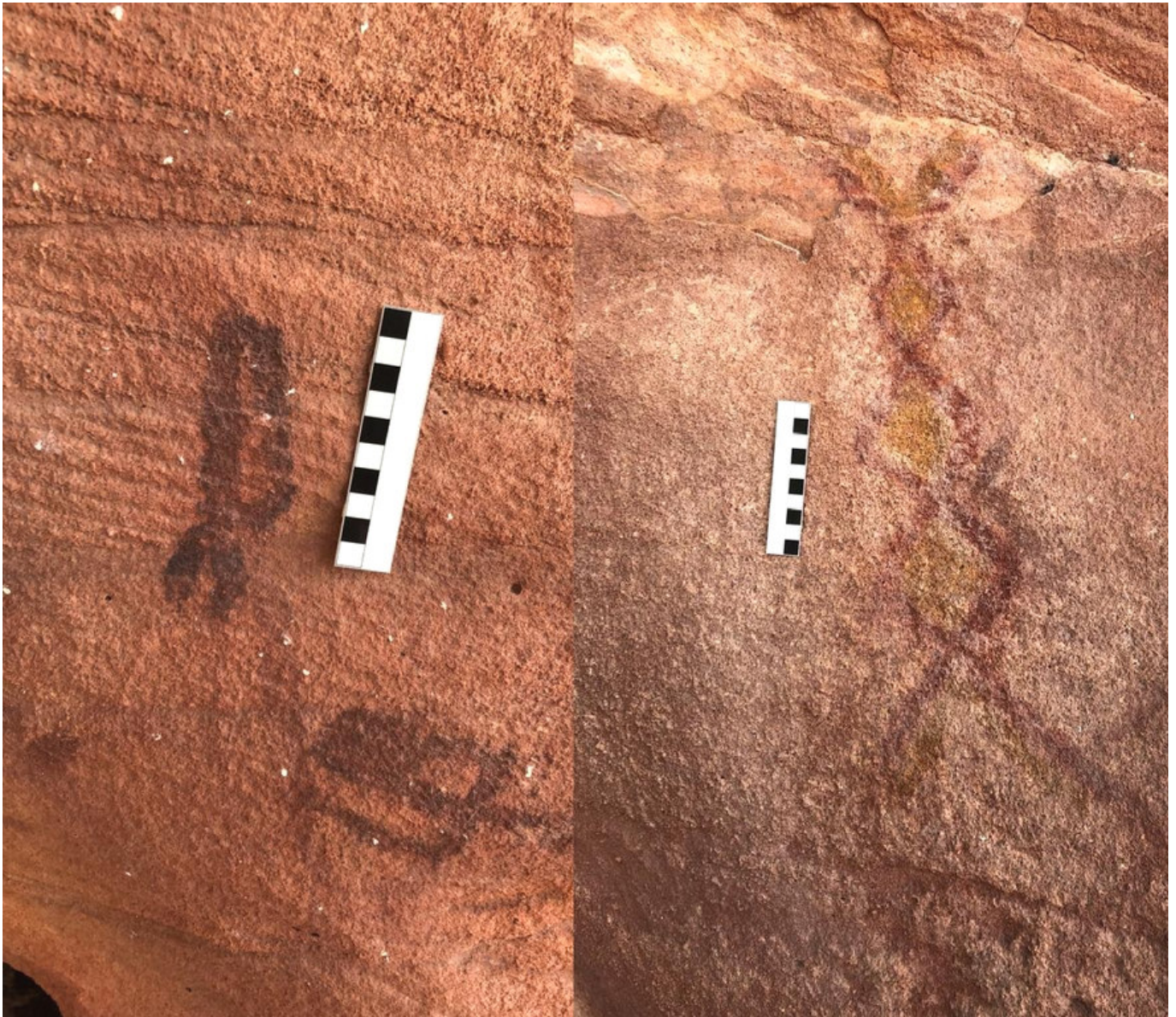


Figura 3. Vista parcial de diferentes representações rupestres encontradas no sítio Saco do Cipó, com escala de 10 cm.

Munsell (Munsell 1975) e, posteriormente, por microscopia óptica com auxílio de um microscópio portátil (*ProSope HR CSI*). As imagens foram obtidas com aumento de no máximo 100x, utilizando a lente específica (*Scalar*).

Análises químico-mineralógicas

A determinação da composição química elementar das amostras foi feita usando um espectrômetro de fluorescência de raios X em um aparelho *Bruker S2 Ranger*, utilizando radiação com a ânodo de Pd ou Ag, potência máxima de 50 W, voltagem máxima de 50 kV, corrente máxima de 2 mA e detector de *XFlash® Silicon Drift*.

A análise *in situ* foi efetuada por fluorescência de raios X portátil, utilizando um espectrômetro da *Thermo Fisher Scientific*, modelo *Niton XL3t*, equipado com tubo de raios X com um anodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD), o qual permite uma melhor resolução para os espectros, menor sobreposição e contagem mais rápida de elétrons (Steyn 2014; Frahm *et al.* 2014). O tubo possui uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μ A e 2 W de potência. Apresenta uma câmera CCD acoplada que permite visualizar o ponto no qual foi feita a medida e registrá-lo junto ao resultado analítico. O analisador foi configurado para o modo Mineração Cu/Zn, o qual funciona com quatro filtros distintos a fim de fornecer uma melhor sensibilidade para vários elementos. As medidas foram

Tabela 1. Origem, amostra, código Munsell e cor observada das amostras.

Origem	Amostra	Código Munsell	Cor Observada
Sítio da Descoberta	SD.12.01	2,5 YR 4/8	Vermelho Médio
	SD.12.02	2,5 YR 5/8	Vermelho Claro
	SD.12.03	2,5 YR 2,5/4	Marrom
	S.B	-	Suporte Rochoso
Sítio Saco do Cipó	SSC.12.01	-	Vermelho Claro
	SSC.12.02	2,5 Y 7/8	Amarelo
	SSC.12.03	2,5 YR 3/0	Preto
	SSC.12.06	-	Eflorescência Salina
	SSC.B	-	Suporte Rochoso

efetuadas diretamente sobre as pinturas no paredão rochoso, utilizando um ponto focal de análise de 3 mm de diâmetro sobre a amostra por um tempo total de 120 segundos, sendo 30 segundos para cada filtro.

Os espectros Raman foram obtidos com um equipamento do tipo Micro-Raman (*Confocal Bruker Senterra*) com linha de laser em 785 nm, com potência variando entre 10 e 25 mW e tempo médio de coleta de 20 s e com 20 acumulações. As medidas foram feitas sem preparo prévio, com a incidência do laser sobre a camada pictórica e o suporte rochoso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cor é uma propriedade de fácil observação e elevada significância para a arte rupestre, sendo assim tratada como referência em qualquer estudo químico-mineralógico de pinturas rupestres (Pessis 2002). Tendo em vista este aspecto, as amostras de pigmentos foram classificadas de acordo com o sistema Munsell de cores e receberam as denominações apresentadas na Tabela 1.

Foi possível observar que o paredão rochoso do sítio da Descoberta possui diversas pinturas com tonalidades diferentes nas cores vermelho claro e médio e marrom. Essas cores dão embasamento para a riqueza policromática que o sítio apresenta, o que justifica a necessidade de conhecer sobre os aspectos técnicos de preparo das tintas, baseados principalmente na matéria-prima utilizada. Já as pinturas rupestres pertencen-

tes ao sítio Saco do Cipó, possui, além do vermelho claro, as cores amarela e preta.

As características físicas foram analisadas por meio de microscopia óptica (*in situ*) e foi possível observar que as amostras do sítio da Descoberta possuem superfície irregular e bastante heterogênea com pigmento vermelho, e também em tons levemente amarelados dispersos em um substrato rochoso (Figura 4A). A presença de quartzo é indicada pelos pontos brancos e brilhosos presentes no fragmento analisado. Na Figura 4B observa-se coloração vermelho médio na maioria das pinturas analisadas, além da coloração marrom, com a camada pictórica espalhada de forma homogênea por toda a superfície da pintura. Esta tonalidade apresenta-se bem distinta em relação às outras pinturas. Registrou-se a presença marcante de cristais de quartzo em todas as amostras analisadas.

Assim, pode-se constatar que as tintas pré-coloniais do sítio da Descoberta foram aplicadas no paredão rochoso na forma líquida, uma vez que a camada pictórica espalhou-se homogeneamente sobre toda a superfície da rocha.

No sítio Saco do Cipó nota-se a irregularidade em que o pigmento da pintura vermelha se encontra na superfície da rocha, além da heterogeneidade com que pigmento vermelho está disperso no substrato rochoso (Figura 4C). Das cinco amostras de fragmentos coletados neste sítio, destaca-se a amostra SSC.12.06, um pigmento rupestre recoberto por eflorescência salina. Os sais indicam problemas de conservação provocados pelo intemperismo. A microscopia da amostra de eflorescên-

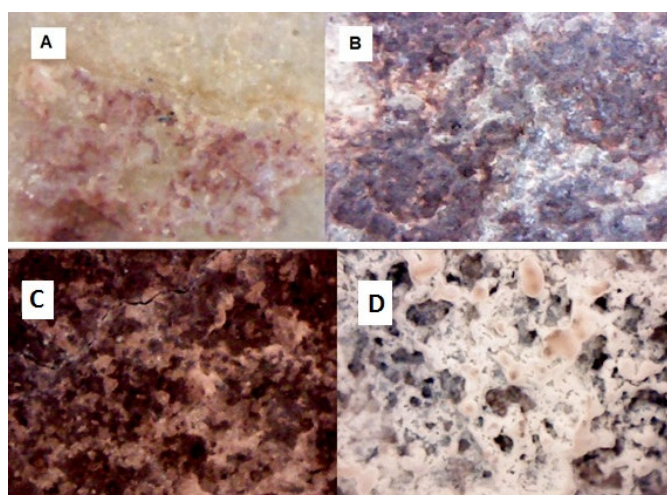


Figura 4. Imagem obtida pelo microscópio óptico de amostras pictóricas do sítio da Descoberta (4A e B) e sítio da Saco do Cipó (4C e D), a um aumento de 50x, *in situ*.

cia salina, com aumento de 50x, está representada na Figura 4D. Observa-se que os sais provenientes deste processo natural recobrem o pigmento da pintura rupestre.

A composição química elementar de quatro amostras determinadas pela FRX (Tabela 2) indicam a presença de minerais ricos em silício (Si), alumínio (Al), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K) e cálcio (Ca); os quais correspondem à constituição arenítica do substrato rochoso uma vez que alguns destes podem ser observados em concentrações elevadas na amostra da parede rochosa. E em parte relacionam-se à presença de depósitos de alteração no sítio Saco do Cipó como as eflorescências salinas.

A grande quantidade de alumínio presente nas amostras pode estar associada ao óxido de alumínio (Al_2O_3), devido a presença de depósitos de alteração de origem mineral. Observou-se que a amostra SD.12.02 apresentou quantidade de Fe_2O_3 bastante significativa (2.62%) em relação as demais amostras de pigmento, SD.12.01 e SD.12.04, com 0.97 e 0.78%, respectivamente. A maior quantidade de óxido de ferro na amostra era esperada para a amostra SD.12.01, pois tal fragmento pictórico foi o que apresentou a coloração vermelha mais intensa. Quanto maior a tonalidade vermelha do pigmento, espera-se maior quantidade do elemento Fe,

Tabela 2. Composição química elementar, determinada por FRX, expressa em percentagem em massa de óxidos dos elementos das amostras do sítio da Descoberta.

	Teor de óxidos em percentagem de massa			
	SD.B	SD.12.01	SD.12.02	SD.12.04
SiO ₂	78,74	37,56	40,17	31,68
Al ₂ O ₃	10,92	20,85	31,71	24,99
MgO	3,6			
P ₂ O ₅	0,38	14,38	14,3	18,06
SO ₃	1,08	12,07	1,06	0,57
Na ₂ O	1,40			
K ₂ O	1,14	8,13	5,66	10,35
CaO	0,54	5,33	3,88	1,9
Fe ₂ O ₃	0,99	0,97	2,62	0,78
TiO ₂	0,13	0,28	0,46	0,3
SmO ₂		0,19		0,17
MnO	0,01	0,13		0,09
SrO		0,06	0,09	0,03
ZnO		0,03		0,02
CuO		0,02		
ZrO ₂	0,02	0,01	0,13	0,2
IrO ₂			0,04	
V ₂ O ₅			0,02	
Ga ₂ O ₃				0,02
Ag ₂ O				0,09
Cl	0,90			

Tabela 3. Composição química elementar, determinada por FRX, expressa em porcentagem em massa dos óxidos dos elementos das amostras do sítio Saco do Cipó.

Teor de óxidos em porcentagem de massa				
	SSC.B	SSC.12.01	SSC.12.02	SSC.12.06
SiO ₂	56,18	30,82	57,21	58,63
Al ₂ O ₃	31,59		22,48	36,37
K ₂ O	1,15	23,46	1,28	1,09
SO ₃	0,66	21,22	3,04	0,86
CaO	0,3	21,2	4,89	0,75
Fe ₂ O ₃	1,05	3,17	6,23	1,71
P ₂ O ₅	0,46		4,25	
Ag ₂ O			0,04	0,02
ZrO ₂	0,02		0,04	0,002
TiO ₂	0,9		0,4	0,48
V ₂ O ₅	0,02		0,03	0,02
SrO		0,12	0,03	0,01
WO ₃			0,03	
ZnO			0,03	0,01
CuO			0,02	0,012
Bi ₂ O ₃				0,02
PbO				0,02

uma vez que tal coloração das pinturas rupestres dos sítios estudados na região estão associadas ao óxido de ferro (Fe₂O₃) na forma de hematita.

O titânio (Ti) foi encontrado em todas as amostras de pigmentos analisados em quantidades maiores que a da amostra do material rochoso. O Ti está relacionado à presença de dióxido de titânio (TiO₂) na forma de anatásio, pertencente ao suporte rochoso e às amostras de pigmento, o que foi identificado por meio da espectroscopia Raman.

A amostra SD.12.02 foi a que apresentou maior quantidade de silício (Si) (40.17%) e alumínio (Al) (31.71%) em relação as demais. Apesar destes elementos fazerem parte da composição química do substrato rochoso, estas concentrações podem evidenciar a presença de aluminossilicatos na composição química do pigmento, sendo o mais frequente a caulinita Al₂Si₂O₅(OH)₄, pois este mineral é frequentemente associado a ocre ricos em óxidos de ferro. Segundo Fernandez e Schulze (1992), a caulinita pode alterar a cor dos pig-

mentos para uma tonalidade mais clara, pois possui coloração branca, contribuindo para a luminosidade da cor vermelha dos ocre, o que poderia justificar sua cor vermelha clara nesta amostra.

A presença de fósforo (P₂O₅) nos três fragmentos rochosos analisados é indicativo da presença de depósitos orgânicos, que são provenientes do metabolismo de alguns animais que habitam a área e o abrigo rochoso. No local foram registrados excrementos de roedores e de insetos construtores tais como ninhos de vespas e abelhas. Os fragmentos SD.12.01, SD.12.02 e SD.12.04 são ricos em cálcio, nas quantidades 5.33%, 3.88% e 1.90%, respectivamente, quantidade bem superior a encontrada na superfície rochosa do sítio (0.54%). De acordo com Lage (1997), uma hipótese para as quantidades significativas de cálcio nos fragmentos analisados é que estas sejam oriundas da própria tinta utilizada para a elaboração das pinturas, uma vez que os(as) artistas da época poderiam ter preparado as tintas por meio da adição de cal (CaO) ao ocre, com a função de

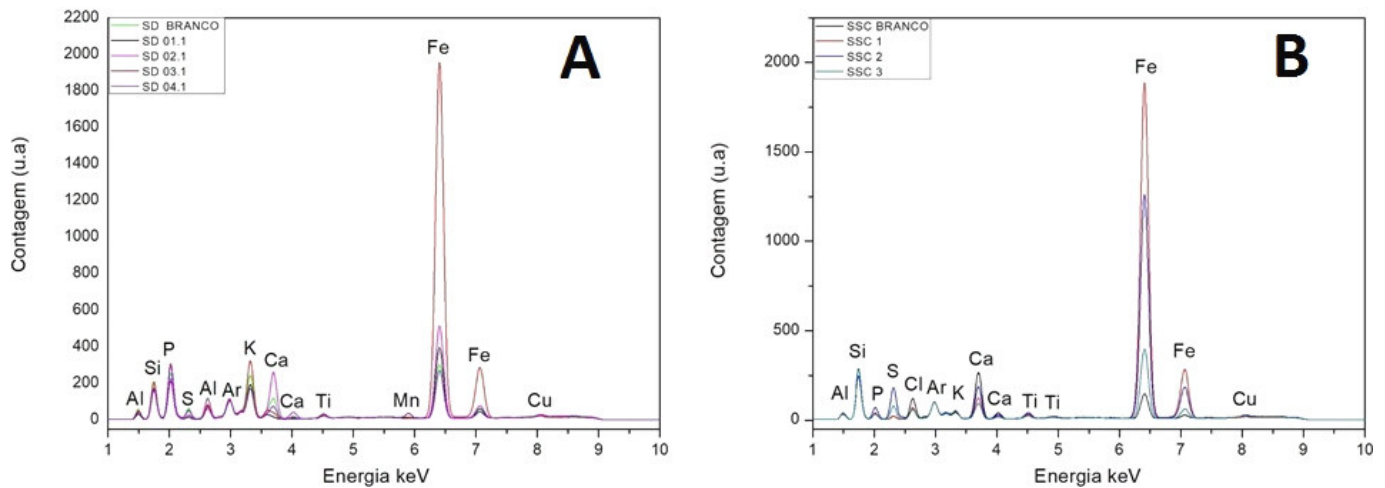


Figura 5. Espectros de pFRX das amostras de pigmento SD01.1, SD02.1, SD03.1, SD04.1 e suporte rochoso (SD BRANCO) do sítio da Descoberta (6A) e amostras de pigmento SSC1.1, SSC2.1, SSC3.1 e suporte rochoso (SSC BRANCO) do sítio Saco do Cipó (6B).

fornecer melhor fixação no suporte rochoso, pois a composição químico-mineralógica de tintas deve conter uma porção ligante, uma de ação fixadora e outra responsável pela cor.

A análise elemental *in situ* foi realizada utilizando FRX por dispersão de energia, a qual constou de medidas do suporte rochoso e de quatro pigmentos de pinturas rupestre, de diferentes tonalidades, para corroborar com as análises de FRX das amostras anteriormente realizadas.

O espectro ilustrado na Figura 5A indica presença dos elementos silício (Si), alumínio (Al), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca) e ferro (Fe) para a amostra do suporte rochoso, assim como para as demais amostras. Observa-se que o elevado teor de ferro na amostra SD 03.1 é indicativo de que este metal seria o principal elemento associado ao óxido de ferro hematita, além dos elementos químicos característicos dos silicatos serem os constituintes do substrato rochoso. A amostra SD.04.1 indicou a presença de manganês (Mn); este elemento foi encontrado em trabalhos como Beck *et al.* (2014) e Gay *et al.* (2016), onde os autores identificaram óxido de manganês como o constituinte responsável pela coloração preta das pinturas. Como esta análise foi realizada *in situ*, sem a retirada de amostra de pigmento, não foi possível realizar outras medidas complementares a fim de investigar a presença de mineral contendo o elemento Mn.

A composição química elemental das quatro amostras, uma do substrato rochoso e três de pigmentos (SSC.12.01, SSC.12.02 e SSC.12.03), determinadas por fluorescência de raios X (FRX), é apresentada na Tabela 3. A análise elemental possibilitou inferir a ocor-

rência majoritária de minerais ricos em silício, alumínio, enxofre, potássio, cálcio, os quais estão relacionados com a constituição arenítica do suporte rochoso.

A análise de FRX não detectou a presença do alumínio na amostra SSC.12.01. O ferro (Fe), elemento responsável pela cor nos pigmentos vermelho e amarelo, geralmente na forma de hematita ou goetita, foi identificado em todas as amostras, inclusive na amostra do suporte rochoso. Porém, a maior concentração de óxido de ferro (6.23%) foi verificada na amostra SSC.12.02, a qual apresentou 4.25% de fósforo. A presença do fósforo no pigmento indica o uso de constituintes orgânicos, conforme discutido anteriormente, para o sítio da Descoberta.

A amostra SSC.12.01 tem como elementos majoritários o potássio (K) (23.46%), o enxofre (S) (21.22%) e o cálcio (Ca) (21.20%), em quantidades bastante superiores ao suporte rochoso. Supõe-se que, para o preparo do pigmento presente na amostra foi utilizado o cal (CaO) como a fração fixadora do suporte rochoso (Lage 1997). Vale ressaltar que, devido a pequena quantidade de amostra SSC.12.03, não foi possível a obtenção dos dados por FRX.

Nos espectros FRX portátil (pFRX) da Figura 5B verifica-se um pico bem definido, evidenciando a presença do ferro no pigmento, além dos elementos químicos característicos dos silicatos constituintes do substrato rochoso. Já o fósforo, apresentado nas análises, é indicativo de matéria orgânica sobre os grafismos, como já discutido na Tabela 3.

Os espectros Raman do sítio da Descoberta são apresentados na Figura 6, os quais revelam a composição arenítica do suporte rochoso, pois foram identificados

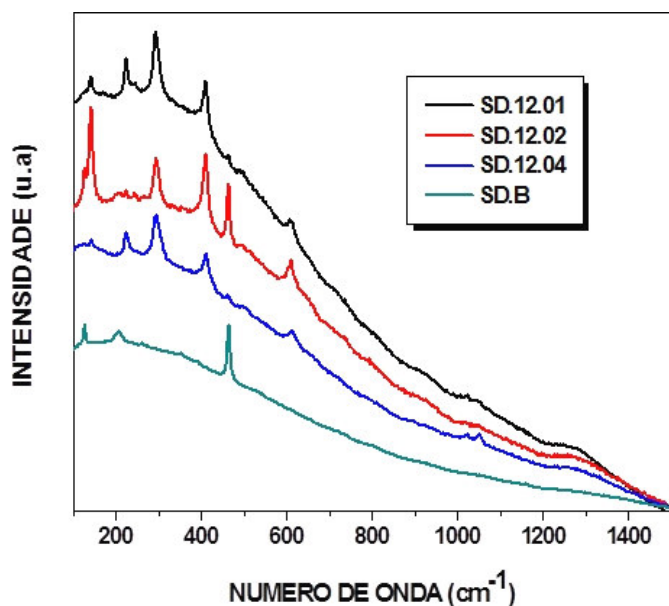


Figura 6. Espectros Raman das amostras pictóricas do sítio da Descoberta.

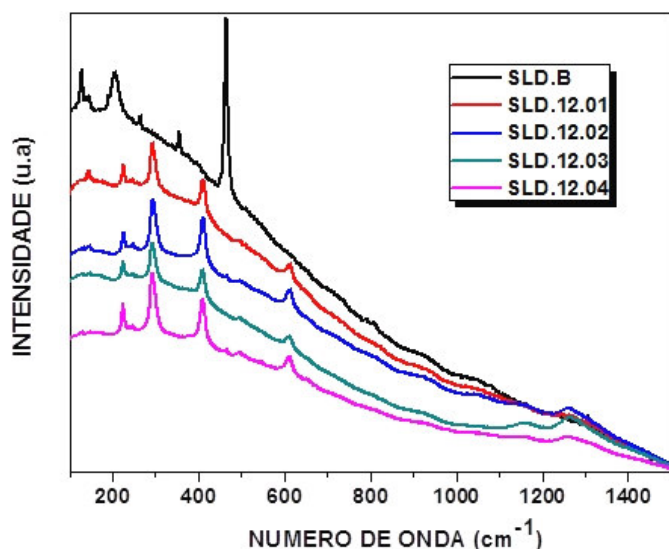


Figura 7. Espectros Raman das amostras pictóricas e suporte rochoso do sítio Saco do Cipó.

picos em 127, 210, 355, 395 e 467 cm^{-1} referentes a amostra do suporte rochoso, revelando o quartzo como o componente principal da amostra. A banda intensa em 467 cm^{-1} é proveniente da ligação Si–O, o que comprova a presença do silicato no fragmento referente à matriz rochosa (Rodrigues *et al.* 2018).

Nos três grupos de amostras de pigmentos para este sítio, o perfil do espectro da hematita se apresentou bem evidente. A amostra SD12.01 apresentou as bandas em 227.5, 297, 413, 614 e 1281.5 cm^{-1} evidenciando a presença deste mineral. Além destas, observou-se a presença de anatásio por meio da banda de absorção em

144 cm^{-1} (Murad 1997). O pico em 144 cm^{-1} da amostra pictórica SD12.02 poderia estar associado a caulinita, pois a análise de FRX ilustra uma pequena quantidade de óxido de titânio (0.46%) em relação à de alumínio (31.71%). De acordo com Murad (1997), a banda da caulinita em 144 cm^{-1} é atribuída à flexão simétrica O–Al–O e a mais fraca em 636.5 cm^{-1} ao estiramento Si–O–Si, sendo que o mesmo sinal em 144 cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico Ti–O do anatásio. No entanto, o intenso sinal emitido pelos modos vibracionais do anatásio (TiO_2) dificultaram a identificação inequívoca das bandas associadas à caulinita por esta técnica. Há evidência do óxido de ferro na forma de hematita, associado aos picos em 223, 290, 412, 610 e a banca em 1280 cm^{-1} (Faria *et al.* 2011).

Os espectros Raman referentes às amostras apresentaram bandas não bem definidas devido à alta luminescência emitida pela amostra durante a análise. A amostra SD.12.04 apresentou absorção em 143.5 cm^{-1} , evidência de anatásio (TiO_2) na superfície pictórica. Nesta análise o pico característico de quartzo 126 cm^{-1} não ficou evidente, possivelmente em razão da presença de sais amorfos que emitem alta fluorescência, fato que não permite a visualização dos sinais. As bandas em 227.5, 298.5, 415, 618.5 e 1302.5 cm^{-1} reforçaram a presença do mineral hematita como pigmento da referida amostra (Faria *et al.* 2011).

Já as medidas Raman para as amostras de pigmento e suporte rochoso do sítio Saco do Cipó estão ilustrados na Figura 7. Por meio desta técnica foi possível confirmar a composição arenítica do abrigo, revelando como componentes principais quartzo e anatásio. Como já discutido para as amostras do sítio da Descoberta, as bandas de absorção em 144 e 466 cm^{-1} possuem os estiramentos simétricos vibracionais O–Ti–O e O–Si–O (Rodrigues *et al.* 2018), presentes em anatásio e quartzo respectivamente, onde pode evidenciar uma mistura de quartzo com o anatásio. A camada pictórica também pode estar sobreposta por anatásio (TiO_2), uma vez que o pico em 144 cm^{-1} é característico deste mineral (Michaelian 1986; Murad 1997; Katsaros *et al.* 2009).

As demais análises Raman das amostras de pigmentos (SSC.12.01, SSC.12.02 e SSC.12.03), inclusive a amostra contendo eflorescência salina (SSC.12.06) indicada na Figura 9, evidenciam claramente a presença de hematita pelas bandas acentuadas nas regiões de 224.5, 291.5, 410.5 e 611.5, 655.5 e 1320 cm^{-1} , de acordo com os modos vibracionais ativos $2(A_{1g}) + 5(E_g)$ (Faria *et al.* 1997).

A amostra SSC.12.06 apresenta uma banda em 660 cm^{-1} , esta banda, associada aquela em 1320 cm^{-1} , são atribuídas ao espalhamento *magnon* (excitação de baixa frequência) da estrutura do cristal (McCarty 1988). Assim, a banda em 660 cm^{-1} poderia estar associada à desorganização estrutural do cristal, o que pode ser em decorrência de processos de intemperismo sofrido pelo pigmento ou característica de hematita obtida por aquecimento.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises químico-mineralógicas dos registros rupestres dos sítios arqueológicos da Descoberta e Saco do Cipó foram realizadas através das técnicas de fluorescência de raios X de bancada e portátil, além da espectroscopia Raman e, se mostraram adequadas para avaliar a composição químico-mineralógica de tintas rupestres pré-coloniais. As análises por fluorescência de raios X portátil realizadas *in situ* colaboraram positivamente na investigação da composição elementar das diversas pinturas presentes nos sítios, preservando a integridade do patrimônio rupestre da região.

A grande variedade de constituintes obtidos por FRX pode ser devida ao fato de as tintas pré-coloniais serem heterogêneas, uma vez que são constituídas de argilas naturais impregnadas por outros elementos.

As medidas por espectroscopia Raman estão entre as técnicas mais adequadas para a caracterização químico-

co-mineralógica de pinturas rupestres. Estas análises demonstram de maneira clara a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como o componente responsável pela pigmentação das pinturas rupestres. Além de indicar o processo de aquecimento sofrido pela hematita na amostra SSC.12.06.

As análises dos pigmentos das pinturas dos dois sítios arqueológicos confirmam a mesma composição química, tanto para as pinturas da Tradição Agreste quanto para as da Tradição Geométrica. Portanto, pode-se inferir que, apesar de tradições distintas, as populações humanas passadas que ocuparam a região utilizavam a mesma jazida de matéria-prima para a elaboração de suas pinturas rupestres. Deve-se ressaltar que, embora as pinturas tenham a mesma origem químico-mineralógica, este fato não implicaria nas diferenciações culturais expressas nas tradições rupestres analisadas, do ponto de vista da arqueometria.

Agradecimentos

Ao CNPq-Brasil pela bolsa de Produtividade em Pesquisa de M. C. S. M. Lage e pela bolsa de Iniciação Científica junto à UFPI de W. O. Barros. À CAPES-Brasil (Projeto PNPd: 20130219) pela bolsa de Pós-Doutorado de A. Freitas e pela bolsa de Mestrado de B. S. Lopes, C. A. Sousa e de M. J. Alves. À Universidade Federal do Piauí (UFPI) pela bolsa de produtividade de F. E. Paz dos Santos.

Sobre os autores

MARCOS JADIEL ALVES é professor da Graduação do Instituto Federal do Piauí (IFPI) e mestre (Química) pela Universidade Federal do Piauí (UFPI); atualmente faz doutorado em Química Analítica pela UFPI. E-mail: jadiel.alves@ifpi.edu.br.

WILKINS OLIVEIRA DE BARROS faz graduação em licenciatura em Química pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: wilkins-wl@hotmail.com.

BRUNA DE SOUZA LOPES é mestre em Química pela Universidade Federal do Piauí e técnica de laboratório de Química na Universidade Federal do Maranhão (UFMA). E-mail: brunalopes.quimica@gmail.com.

BENEDITO BATISTA FARIAS FILHO, professor da Graduação e Mestrado (Arqueologia) da Universidade Federal do Piauí, é doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). E-mail: beneditofarias@ufpi.edu.br.

CLAUDEVAN ALVINO DE SOUSA FILHO é graduado em Física pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Atualmente faz mestrado em Física pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: claudevan.ufpi@gmail.com.

FRANCISCO ERONI PAZ DOS SANTOS, doutor em Física pela Universidade Federal do Pernambuco (UFPE), é professor da Graduação e Mestrado da Universidade Federal do Piauí. E-mail: franciscoeroni@gmail.com.

ALINE GONÇALVES DE FREITAS é doutora em Ciências (Geologia) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Atualmente realiza Pós-Doutorado pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: tuttyfreitas@gmail.com.

MARIA CONCEIÇÃO SOARES MENESES LAGE, doutora em Arqueologia, Antropologia e Etnologia pela Université Paris 1 (Panthéon-Sorbonne), é professora titular da Universidade Federal do Piauí e membro permanente dos programas de Pós-Graduação em Química e em Arqueologia. E-mail: meneses.lage@gmail.com.

REFERÊNCIAS

- ALVES, T. L. ET ALII. 2011. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova* 34/2: 181-185.
- BECK, L. ET ALII. 2014. First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. *Talanta* 129: 459-464.
- CALZA, C. F. 2010. Fluorescência de raios X aplicada à análise de bens culturais. *Boletim Eletrônico da ABRACOR* 1: 20-26.
- CAVALCANTE, L. C. D. ET ALII. 2018. Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 798-803.
- CHOAY, F. 2006. *A alegoria do patrimônio*. Trad. L. Vieira Machado. 3.^a ed. São Paulo: Estação Liberdade, UNESP.
- FARIA, D. L. A. ET ALII. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28/11: 873-878.
- FARIA, D. L. A. ET ALII. 2011. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. *Química Nova* 34/8: 1358-1364.
- FRAHM, E. ET ALII. 2014. Handheld Portable X-Ray Fluorescence of Aegean Obsidians. *Archaeometry* 56/2: 228-260.
- GASPAR, M. D. 2003. *A arte rupestre no Brasil*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar.
- GAY, M. ET ALII. 2016. Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge. *Journal of Archaeological Science: Reports* 10: 878-886.
- GUIDON, N. 1985. A arte pré-histórica da área arqueológica de São Raimundo Nonato: síntese de dez anos de pesquisa. *Clio: Revista do Curso de Mestrado de História* 2/7: 3-80.
- GUIDON, N., M. C. S. M. LAGE. 2002. Sauvegarde des peintures préhistoriques de Tradition Nordeste du site de Toca do Veado (Piauí, Brésil). *Inora* 33: 28-31.
- KATSAROS, T. ET ALII. 2009. New experimental and analytical study. *Mediterranean Archaeology & Archaeometry* 9/1: 29-35.
- LAGE, M. C. S. M. 1997. Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, Suplemento* 2: 89-101.
- LAGE, M. C. S. M. 2007. Proteção ao material arqueológico e etnográfico: a conservação de sítios de arte rupestre. *Revista do Serviço do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional* 33: 9-30. Rio de Janeiro.
- LAGE, M. C. S. M., J. F. BORGES. 2003. A teoria da conservação e as intervenções no sítio Boqueirão da Pedra Furada. Parque Nacional da Serra da Capivara – Piauí. *Clio Arqueológica* 16: 33-47.
- LAGE, M. C. S. M., W. LAGE. 2014. Conservation of Rock-Art sites in Northeastern Brazil. *Open-Air Rock-Art Conservation and Management: State of the Art and Future Perspectives*, eds. T. Darvill & A. P. B. Fernandes, pp. 201-213. New York.
- LAGE, M. C. S. M. ET ALII. 2017. Arte rupestre pré-histórica: algumas medidas de conservação. *Preservação do Patrimônio Arqueológico: desafios e estudos de caso*, eds. G. N. Campos & M. Granato, pp. 99-119. Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins - MAST.
- MARTIN, G. 2005. As Pinturas Rupestres do Sítio Alcobaça, Buíque-PE, no contexto da Tradição Agreste. *Clio Arqueológica* 18: 27-49.
- MARTIN, G. 2008. *Pré-história do Nordeste do Brasil*. Recife: Editora Universitária UFPE.
- MCCARTY, K. F. 1988. Inelastic light scattering in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Phonon vs magnon scattering. *Solid State Communications* 68/8: 799-802.
- MICHAELIAN, K. H. 1986. The Raman-spectrum of kaolinite #9 at 21 °C. *Canadian Journal of Chemistry* 64/2: 285-294.
- MUNSELL, C. 1975. *Munsell soil color charts*. Baltimore: Macbeth Division of Kollmorgen Corporation.

- MURAD, E. 1997. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy. *American Mineralogist* 82/1-2: 203-206.
- PESSIS, A. M. 2002. Do estudo das gravuras rupestres pré-históricas no Nordeste do Brasil. *Clio Arqueológica* 1/15: 29-44.
- PESSIS, A. M., N. GUIDON. 1992. Registros rupestres e caracterização das etnias pré-históricas. *Grafismo Indígena: estudos de antropologia estética*, ed. L. Vidal, pp. 19-33. São Paulo: Stúdio Nobel, EDUSP/FAPESP.
- RODRIGUES, M. I. C. *ET ALII*. 2018. Physicochemical analysis of Permian coprolites from Brazil. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 189: 93-99.
- SANTOS, L. M. *ET ALII*. 2018. Chemical and mineralogical characteristics of the pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 792-797.
- STEYN, R. 2014. *Portable X-ray fluorescence and nuclear microscopy techniques applied to the characterisation of southern African rock art paintings*. Dissertação (Mestrado em Ciências). Stellenbosch University.
- VALDEZ, B. *ET ALII*. 2008. Characterisation of materials and techniques used in Mexican rock paintings. *Rock Art Research* 25/2: 131-135.