



**Pigmentos pré-históricos e eflorescências
salinas da Toca do Estevo III**

**Luis Carlos Duarte Cavalcante, Renoir Rios de Sousa Abreu,
Maria Conceição Soares Meneses Lage**

PIGMENTOS PRÉ-HISTÓRICOS E EFLORESCÊNCIAS SALINAS

DA TOCA DO ESTEVO III

Luis Carlos Duarte Cavalcante¹, Renoir Rios de Sousa Abreu²,

Maria Conceição Soares Meneses Lage³

Introdução

As escavações realizadas na Área Arqueológica de São Raimundo Nonato têm fornecido uma variedade de vestígios, os quais estão sendo estudados na medida em que os recursos financeiros possibilitam tais investigações, e isso tem permitido avanços significativos no campo da paleontologia (Guérin e Faure, 2004a e 2004b; Faure *et al.*, 1999; Guérin e Faure, 1999; Guérin *et al.*, 1996), por exemplo, além de descobertas surpreendentes como o esqueleto do Sítio Toca dos Coqueiros (Lessa e Guidon, 2002) e os restos humanos da Toca do Gordo do Garrincho (Peyre *et al.*, 1998). A seqüência cronológica muito bem estabelecida com datações carbono 14 (Santos *et al.*, 2003; Parenti, 1996; Guidon e Delibrias, 1986), associada a uma diversidade de outros fatores como o aparecimento da cerâmica por volta de 8.900 anos, o polimento da pedra há 9.200 anos e a calcita na Toca da Bastiana (Guidon, 2004; Watanabe *et al.*, 2003), tem instigado a elaboração de rotas alternativas viáveis capazes de explicar o povoamento recuado do Continente Americano (Guidon, 2006; Valladas *et al.*, 2003; Guidon *et al.*, 2002).

Os estudos multi e interdisciplinares realizados neste enclave arqueológico têm contado com a participação da Arqueoquímica, investigando pigmentos (Lage, 1996 e 1990), depósitos de alteração (Cavalcante *et al.*, 2007 e Ibiapina, 2007) e paleosedimentos (Lage *et al.*, 2007 e 2006; Felice, 2006; Moraes, 2004), bem como compondo uma equipe de conservação de arte rupestre, responsável pela conservação dos sítios e pela preparação dos mesmos para visitação pública

O Sítio Toca do Estevo III

A Toca do Estevo III (também citada como Toca da Onça e Toca do Estevão III) foi descoberta em 1979, na região do Gongo, nas coordenadas UTML 781805 e UTMN 9045400 (Fig.1). O abrigo pintado (Fig.2), 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).

O objetivo deste trabalho foi estudar os pigmentos pré-históricos e eflorescências salinas do referido sítio, com a finalidade de fornecer dados que fundamentem futuros trabalhos de conservação

Metodologia

As microamostras de pigmentos e eflorescências salinas foram coletadas em pontos das pinturas já degradados utilizando-se ferramentas microcirúrgicas e armazenadas em sacos plásticos transparentes. Posteriormente essas amostras foram analisadas no Departamento de Química da UFPI e em laboratórios da UFMG utilizando-se as técnicas difração de raios X (DRX), espectroscopia de

energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção molecular UV-visível, análise elementar e ensaios químicos qualitativos e de solubilidade com água destilada, nitrato de prata (AgNO_3), ácido clorídrico (HCl), álcool etílico, hidróxido de sódio (NaOH), ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O estudo morfológico das amostras foi realizado por MEV em um equipamento JEOL, JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram colocadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e então foram metalizadas com ouro ou grafite.

Os espectros EDS da análise com microsonda foram obtidos em um equipamento JEOL, JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA, fazendo-se prévia metalização das amostras com vapores de carbono.

O difratograma de raios X, método do pó, foi coletado em difratômetro Rigaku, Geigerflex, com tubo de cobalto

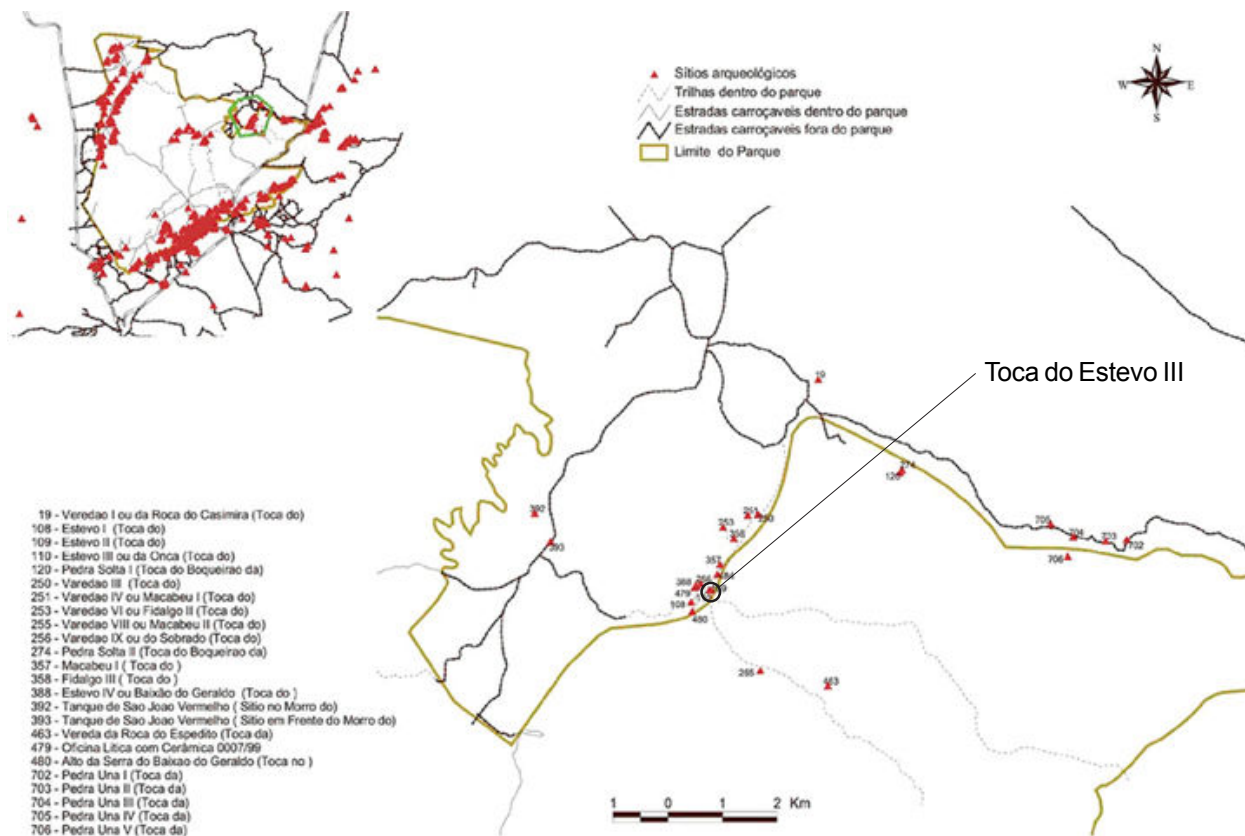


Fig. 1 - Localização do Sítio



Fig. 2 - Pintura rupestre da Toca do Estevo III

(Co K α), operando com tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2 θ), com velocidade de 4° (2 θ)/min.

As amostras de pigmentos foram submetidas a ataque ácido com HCl, por 3 horas, e o extrato obtido foi posto para reagir com tiocianato de amônio (NH₄SCN). Posteriormente, o produto colorido da reação com tiocianato em meio ácido foi analisado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível, utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, com cubetas de quartzo como recipientes para leitura das soluções.

A análise elementar foi realizada em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer, 2400 series II.

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

O corte estratigráfico foi feito mediante imersão das amostras de pigmentos em resina polyester. Após o corte transversal, as camadas pintadas foram observadas em um microscópio óptico Coleman.

Resultados e Discussão

Descrição das amostras sob lupa binocular:

A descrição das amostras sob lupa binocular está presente na Tabela 1 e foi realizada com diferentes aumentos, dependendo do tamanho da amostra.

Essa descrição preliminar ajudou a escolher técnicas adequadas para outras análises capazes de identificar a composição das amostras. Além disso, permitiu verificar, no caso de pinturas, se houve preparo do suporte rochoso para recebimento da camada pictórica, bem como constatar se o pigmento foi aplicado na forma líquida ou sólida.


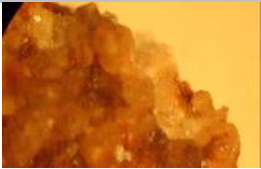

Código da amostra	Visualização sob a lupa (aumento)	Descrição
SCAP06.15	 (aumento 50 x)	Pigmento vermelho, escorrido sobre nódulos de quartzo, concentrando-se nas depressões entre os nódulos. Presença de sal ou ligante branco, entre os nódulos.
SCAP06.16	 (aumento 50 x)	Pigmento vermelho-escuro, disperso sobre nódulos de quartzo, apresentando concentrações bastante escuras (muito pigmento) nas depressões entre os nódulos. Os nódulos formam um conglomerado fortemente cimentado.
SCAP06.17	 (aumento 50 x)	Eflorescência salina branca, muito compacta, de superfície irregular, apresentando alguns poucos pontos escuros na superfície.

Tabela 1. Descrição das amostras sob lupa binocular.

Eflorescência salina branca, SCAP06.17

O difratograma de raios X (Fig.3) indicou presença de material amorfo e apresentou vários reflexos cristalinos, dentre os quais foi possível identificar o quartzo, análise qualitativa feita em comparação com a ficha JCPDS número 1-649 (JCPDS, 1980).

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) (Fig.4). A presença do cloro foi confirmada pela reação com AgNO_3 0,5 mol L^{-1} (com formação de precipitado branco leitoso, no extrato aquoso).

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

A amostra de eflorescência salina foi solúvel em água destilada, HCl 3 mol L^{-1} , álcool etílico concentrado, NaOH 0,1 mol L^{-1} , HNO_3 1,0 mol L^{-1} e H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

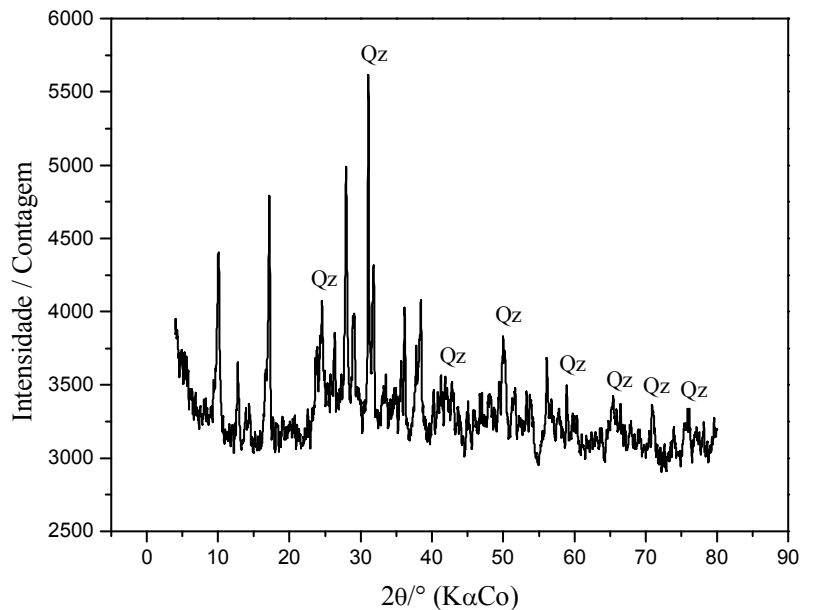


Fig. 3 - Difratograma de raios X da amostra SCAP06.17. Qz = quartzo.

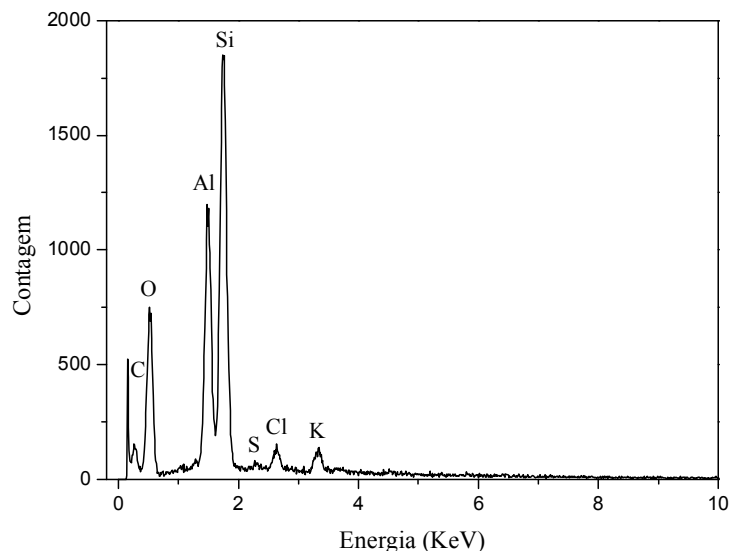


Fig. 4. - Espectro EDS da amostra SCAP06.17.

Pintura com pigmento vermelho-claro, SCAP06.15

A reação do pigmento em meio ácido com tiocianato produziu um complexo ferro-tiocianato de cor vermelho sangue, o qual, quando analisado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível, mostrou uma banda de absorção próxima de 480 nm, bem conhecida na literatura (Skoog *et al.*, 2006), confirmando a presença do ferro no pigmento vermelho (Fig. 5).

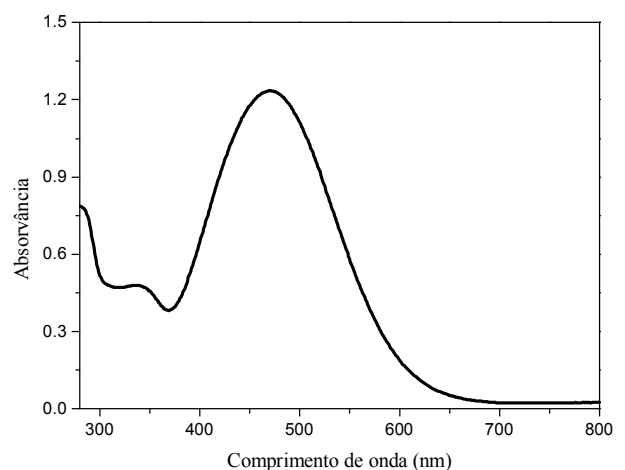


Fig. 5 - Espectro eletrônico da amostra SCAP06.15.

Além da espessura da camada pictórica, o corte estratigráfico 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 (Fig. 6).

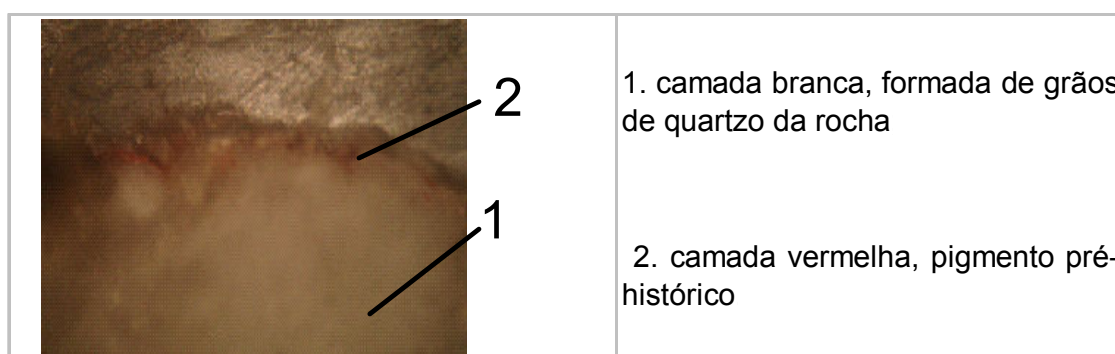


Fig. 6 - Corte estratigráfico da amostra SCAP06.15.

As micrografias evidenciaram as formas dos cristais de hematita, mineral responsável pela cor vermelha do ocre (Fig.7).

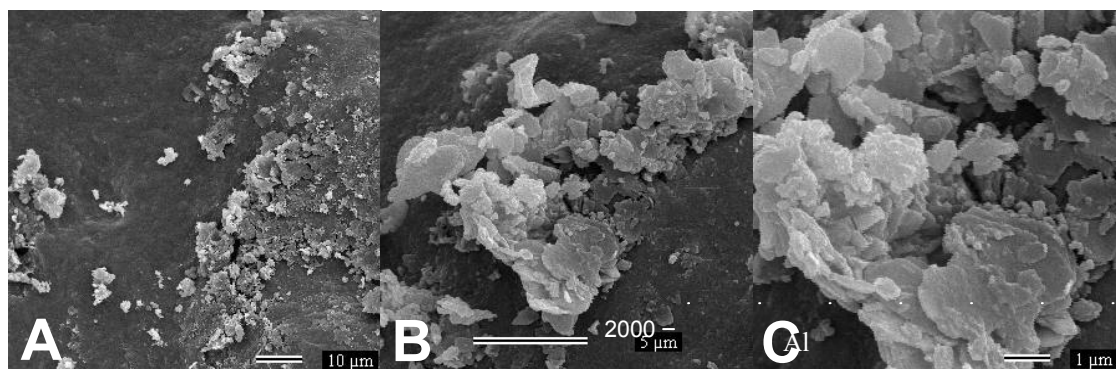


Fig. 7 - Micrografias da amostra SCAP06.15. Aumentos de, 1.000 (A), 5.000 (B) e 10.000 (C) vezes.

O espectro EDS (Fig.8) também apontou o ferro (Fe) na camada de pigmento e, exibiu sinais de silício (Si) e oxigênio (O), do quartzo da rocha, alumínio (Al), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e titânio (Ti), provavelmente formando outros silicatos constituintes do suporte rochoso, embora o Ca e o K possam estar também associados à presença de fixadores do pigmento.

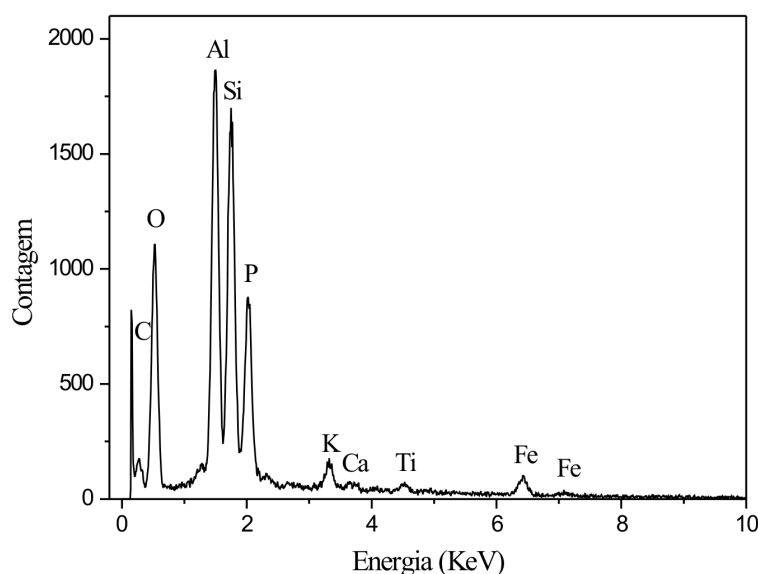


Fig. 8 - Espectro EDS da amostra SCAP06.15.

Considerações Finais

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 o cloreto de potássio (KCl).

Constatou-se que o pigmento vermelho presente nas pinturas possui ferro (Fe) em sua constituição e as análises por EDS e microscopia eletrônica de varredura indicam a presença de hematita, o principal constituinte do ocre vermelho.

O exame sob lupa binocular, associado ao corte estratigráfico, permitiu verificar que o pigmento foi aplicado na forma líquida e que não houve preparação do suporte rochoso para receber a camada pictórica.

¹ Bacharel em Química pela Universidade Federal do Piauí, mestrando em Química – UFPI.

² Graduando em Química - UFPI.

³ Doutora em Arqueoquímica pela Université de Paris I – Sorbonne, Professora do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí e pesquisadora do CNPq e da Fundação Museu do Homem Americano.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão das bolsas de Iniciação Científica a R.R.S. Abreu, de Mestrado a L.C.D. Cavalcante e de Produtividade em Pesquisa a M.C.S.M. Lage. Agradecem também ao Depto. de Química da UFPI e aos laboratórios de Raios X, Análise Elementar (CHNS) e Microanálise da UFMG.

Referências Bibliográficas

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

CAVALCANTE, L.C.D., ABREU, R.R.S., LAGE, M.C.S.M., FABRIS, J. D.; PINTO, C.O.B.M. 2007 Eflorescências salinas na Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada. *Canindé*, 2007. No prelo.

FAURE, M., GUÉRIN, C., PARENTI, F. 1999 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.

FELICE, G. D. 2006 *Proposta metodológica para contribuir com os estudos geoarqueológicos paleoambientais: estudo de caso Maciço Calcário do Garrincho*. 2006. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

GUÉRIN, C., FAURE, M. 2004^a *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.

GUÉRIN, C., FAURE, M. 2004^b *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.

GUÉRIN, C., FAURE, M. 1999 *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.

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

- GUIDON, N. 2006 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, p. 1-8.
- GUIDON, N. 2004 Serra da Capivara: uma reveladora riqueza arqueológica. *França Flash*, n. 39, jul. ago. set., p. 3-5.
- GUIDON, N., DELIBRIAS, G. 1986 Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. *Nature*, v. 321, p. 769-771.
- GUIDON, N., PESSIS, A.-M., PARENTI, F., GUÉRIN, C., PEYRE, E., SANTOS, G. 2002 M. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes, *Athena Review*, v. 3, n. 2, p. 42-52.
- IBIAPINA, M.S. 2007 *A Toca do Joel: um exemplo de aplicação da química na conservação e preservação de um sítio arqueológico*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.
- JCPDS 1980 Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*, Pennsylvania: Swarthmore.
- LAGE, M.C.S.M. 1996 Análise Química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. *Revista de Geologia*, v. 9, p. 83-96.
- LAGE, M. C. S. M. 1990 *Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil*. 1990, 407 f. Tese (Doutorado em Arqueoquímica) - Université de Paris I. Paris .
- LAGE, M. C. S. M., CAVALCANTE, L. C. D., SANTOS, J. S. 2007 Estudo químico de sedimentos arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí – Brasil. *FUMDHAMentos*, v. 1, n. 6, p. 106-114.
- LAGE, M.C.S.M., FABRIS, J.D., MORAES, B.C., CAVALCANTE, L.C.D. 2006 Análise química de sedimentos como indicador de ocupação humana pré-histórica no Parque Nacional Serra da Capivara. *Clio – Série Arqueológica*, v. 1, n. 20, p. 103-122.
- LESSA, A., GUIDON, N. 2002 Osteobiographic analysis of skeleton I, Sítio Toca dos Coqueiros, Serra da Capivara National Park, Brazil, 11,060 BP: First results. *American Journal of Physical Anthropology*, v. 118, n. 2, p. 99-110.
- MORAES, B.C. 2004 *A utilização da química como indicador de uma ocupação humana pré-histórica no PARNA Serra da Capivara*, 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina .
- PARENTI, F. 1996 Questions about the upper Pleistocene Prehistory in Northeastern Brazil: Pedra Furada Rock Shelter in its Regional Context. *FUMDHAMentos*, v. 1, n. 1, p. 15-53.
- PEYRE, E., GUÉRIN, C., GUIDON, N., COPPENS, Y. 1998 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.
- SANTOS, G. M., BIRD, M. I., PARENTI, F., FIFIELD, L. K., GUIDON, N., HAUSLADEN, P. A. 2003 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.
- SKOOG, D. A., WESD, M. T., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. 2006 *Fundamentos de Química analítica*, São Paulo: Pioneira Thomson Learning.
- VALLADAS, H., MERCIER, N., MICHAB, M., JORON, J. L., REYSS, J. L., GUIDON, N. 2003 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.
- WATANABE, S., AYTA, W. E.F., HAMAGUCHI, H., GUIDON, N., LA SALVIA, E.S., MARANCA, S., BAFFA FILHO, O. 2003 Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. *Journal of Archaeological Science*, v. 30, p. 351-354.