

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE
FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL**

INSTITUTO DE QUÍMICA - INQUI

LUCIANO MATHEUS DE ALENCAR ARRAIS

**DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO AO LABORATÓRIO: INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR
DOS PIGMENTOS DA PINTURA RUPESTRE DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO CASA DO
BARNEI - RIO VERDE de MATO GROSSO, MS**

MONOGRAFIA

CAMPO GRANDE 2025

LUCIANO MATHEUS DE ALENCAR ARRAIS

**DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO AO LABORATÓRIO: INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR
DOS PIGMENTOS DA PINTURA RUPESTRE DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO CASA DO
BARNEI - RIO VERDE de MATO GROSSO, MS
COORDENADAS 18° 50' 12.3"S - 54° 59' 02.1"W**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
apresentado ao CURSO DE QUÍMICA,
como parte dos requisitos necessários
à obtenção do título de LICENCIADO
EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Leite Filho
(INQUI/UFMS)

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a SANDRA
Garcia GABAS(FAENG/UFMS)

CAMPO GRANDE 2025

INDICE

<u>RESUMO</u>	<u>4</u>
<u>INTRODUÇÃO</u>	<u>6</u>
<u>OBJETIVOS</u>	<u>12</u>
<u>METODOLOGIA</u>	<u>13</u>
<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>21</u>
<u>CONCLUSÃO</u>	<u>28</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>30</u>

RESUMO

A Fazenda Igrejinha, localizada em Rio Verde de Mato Grosso, na Serra de Maracaju BR 163 km 683 +18 km (rural), Igrejinha Ecoturismo, é um importante sítio arqueológico que abriga desenhos rupestres com idades estimadas entre 4.500 e 6.000 anos A. C. (IPHAN). Este trabalho teve como objetivo investigar preliminarmente a composição química dos pigmentos presentes nessas pinturas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Cromatografia Gasosa (CG). As amostras coletadas foram preparadas em laboratório e submetidas às análises instrumentais, permitindo a identificação de minerais como quartzo e hematita, além da detecção de Berlinita (AlPO_4) e enxofre. Os resultados sugerem que processos e deposição de resíduos orgânicos (excrementos de animais e combustão de matéria orgânica) podem ter contribuído para a formação dos compostos encontrados. Do ponto de vista educacional, este estudo destaca o potencial de integração entre química, arqueologia e fornecendo subsídios para abordagens interdisciplinares no ensino médio.

Palavras-chave: Serra de Maracaju, Arte rupestre. Difração de Raios X. Cromatografia Gasosa. Química.

AGRADECIMENTOS

Sandra Gabas Professora Doutora associada da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Suas principais áreas de atuação são Hidrogeologia, Geotecnia Ambiental, Geoquímica e Geologia Ambiental.

Ao Professor Ivo pela sua orientação e oportunidade de conhecer esta área da arqueologia realizando coletas em campo e viagens para conhecer projeto Trilha Rupestre e a fazenda igrejinha;

A Minha esposa Jaqueline por ter me incentivado a realizar matrícula neste curso e conseqüentemente não estaria finalizando com esse trabalho;

Ao Professor Dr. Marco Antônio Utrera Martines por abrir as portas no laboratório onde foi realizado a análise de Difração de Raio X e ao Professor Dr. Gilberto Maia por ter cedido um tempo no cromatógrafo gasoso e ajuda na interpretação dos resultados;

1. INTRODUÇÃO

Como discente do curso de Química-Licenciatura da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul compreendo que a interdisciplinaridade é uma forma de integrar os conteúdos com outras áreas de conhecimento, fazendo essa relação na busca de uma aprendizagem mais significativa e contextualizada para os alunos. Uma das formas de estimular a participação ativa dos estudantes nas atividades de ensino de ciências é tentar aproximar o que é ensinado nas aulas ao cotidiano. Com esse movimento de aproximação é possível construir um ambiente de ensino e aprendizagem em que os alunos possam ser instigados a estabelecer relações e perceber diferenças e similaridades entre os conhecimentos científicos e os conhecimentos populares.

Através da experiência e do contato direto com as evidências e manifestações da cultura, em todos os seus múltiplos aspectos, sentidos e significados o trabalho da Educação Ambiental, busca levar o ser humano a um processo ativo de conhecimento, apropriação e valorização de sua herança cultural. Pois, nosso planeta é um reflexo de nossas ações; aprender viver nele é algo que deve ser praticado desde da infância até o último dia de vida, essa educação precisa vir de vários ângulos, sejam em casa com os pais, na escola, entre amigos, entre outros.

2. OBJETIVO

Caracterizar a composição química dos pigmentos das pinturas rupestres do sítio arqueológico “Casa do Barnei no Abrigo da Lapa”, na Fazenda Igrejinha (Rio Verde de Mato Grosso), por meio de técnicas de Difração de Raio X(DRX) e Cromatografia Gasosa (CG). Para investigar a possíveis matérias primas utilizadas pelos caçadores coletores na sua produção.

Objetivos Específicos:

- a) Caracterizar a mineralogia da amostra coletada utilizando DRX;
- b) Identificar a presença de elementos orgânicos e inorgânicos por meio de CG;
- c) Discutir as possíveis origens dos compostos identificados;
- d) Propor possibilidades de aplicação didática dos resultados em aulas de Química no ensino médio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pintura Rupestre

As manifestações humanas podem ser observadas em diferentes formas, pintadas e/ou gravadas. A técnica de produção gravada consiste na incisão ou picoteamento do suporte rochoso feito com o uso de alguns utensílios; já a técnica por pintura parte do princípio do preparo de pigmentos de cores distintas, que podem ter origem variada. A produção dos pigmentos utilizados para execução das pinturas rupestres está correlacionada a diferentes aspectos ambientais e culturais, que variam desde a escolha da matéria-prima e a disponibilidade desta em território até as características socioculturais e simbólicas dos grupos ou indivíduos que as produziram. O estudo interdisciplinar deste material pode proporcionar importantes informações sobre as comunidades pré-coloniais e nos aproximar, em parte, de seus contextos sociais (GOMES, et al. 2013).

A arte rupestre, enquanto significativa expressão humana, é o registro de vivências, comportamentos e crenças de determinados grupos sociais. Para deixar marcado em rochas essas expressões, os grupos fizeram uso de habilidades para coleta de matérias primas e preparação de tintas em diferentes contextos e com diversas finalidades. A produção dos pigmentos utilizados para execução das pinturas rupestres está correlacionada a diferentes aspectos ambientais e culturais, que variam desde escolha da matéria prima e a disponibilidade desta em território até as características socioculturais e simbólicas dos grupos ou indivíduos que as produziram. O estudo interdisciplinar deste material pode proporcionar informações importantes sobre as comunidades pré-coloniais e nos aproximar, em parte, de seus contextos sociais (FARIAS FILHO, B. B., 2022).

Segundo conceitos da biologia, os pigmentos são as substâncias orgânicas que determinam a cor dos tecidos animais e vegetais (RAVEN et al. 2014). Existe uma ampla variedade de materiais que permitem a produção de cores. Os pigmentos são frequentemente confundidos com os corantes. Estes últimos são substâncias geralmente solúveis em água, utilizadas para conferir cor a um

determinado produto. Fixam-se na superfície que vão colorir através de mecanismos de adsorção ou ligações iônicas e covalentes. (BURGIO e CLARK 2001).

De modo geral, os pigmentos são substâncias insolúveis responsáveis pela coloração, enquanto os corantes são substâncias solúveis utilizadas para conferir cor a diferentes materiais. Na produção de tintas, os pigmentos são dispersos em um solvente e associados a aglutinantes e outros aditivos, permitindo a fixação da cor por meio de processos físico-químicos (SILVA, 2000). Segundo *Casqueira e Santos (2010)*, isso ocorre devido ao fato de que eles apresentam melhor estabilidade química e térmica se comparados aos pigmentos orgânicos; no entanto, deve-se considerar também que os pigmentos orgânicos têm durabilidade menor e desaparecem mais rápido.

Os pigmentos conferem cor por meio de uma simples dispersão física no meio a ser colorido. A produção de pigmentos pode ser alcançada por diversos métodos. (VINCENT, et al. 2016). Podem ser obtidos a partir de minerais por meio de técnicas de beneficiamento do minério que o contém, antes da sua utilização como pigmento. Os pigmentos naturais inorgânicos estão disponíveis na forma natural como ocre, terras coloridas, etc. (CASQUEIRA e SANTOS, 2010). Os compostos mais frequentemente identificados nas pinturas rupestres são os óxidos metálicos. (MARTINS, et al. 2009). Efetivamente, os pigmentos identificados nas pinturas rupestres pré-históricas são, na sua maioria, classificados como orgânicos e inorgânicos, sendo muito raro o reconhecimento dos orgânicos (VANDENABEELE et al. 2000). Os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica (CASQUEIRA E SANTOS, 2010), o que pode explicar a sua melhor conservação em relação aos de origem orgânica na arte pré-histórica. Muitos dos materiais orgânicos identificados em pinturas rupestres são concreções que podem se formar por razões biogênicas ou climatológicas, associadas à presença de microrganismos que, em contato com a umidade e sob determinadas condições de temperatura e exposição solar, acabam se mineralizando — processo conhecido como biomineralização —, o que por vezes dificulta a interpretação dos resultados obtidos nas análises arqueométricas (BUZGAR et al. 2009). Um pigmento é considerado natural quando submetido apenas a processos físicos, como

esmagamento e maceração, sem transformações químicas significativas (CASQUEIRA e SANTOS, 2010). Esses pigmentos naturais, amplamente empregados desde a Pré-história, são essencialmente de origem mineral, uma vez que os compostos minerais oferecem maior estabilidade química e térmica se comparados aos pigmentos orgânicos, além de apresentarem alta durabilidade e resistência à degradação (CASQUEIRA; SANTOS, 2010). Minerais como hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) eram facilmente encontrados na natureza e, após simples trituração, podiam ser aplicados com aglutinantes naturais, dando origem às cores vermelhas, amarelas, pretas e brancas que caracterizam a arte rupestre. Os primeiros a serem utilizados pelo homem foram os “ocres”, termo que vem do grego e significa literalmente “amarelo”. A espécie química responsável pela cor do ocre amarelo é a Goethita (óxido férrico monoidratado ($\text{FeO}(\text{OH})$) ou ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)) (ELIAS et al. 2006). Através de moagem é produzido um pó amarelo, enquanto outras cores podem ser obtidas por meio de aquecimento (BARNETT et al. 2006). Os pigmentos vermelhos das pinturas rupestres pré-históricas são essencialmente constituídos por minerais, em particular por óxidos ou hidróxidos de ferro (HRADIL et al. 2003). Destes, os mais abundantes na superfície terrestre são a hematita (Fe_2O_3 , cor avermelhada), a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$, cor amarelada) e a magnetita (Fe_3O_4 , cor preta). Estes minerais e os outros óxidos de ferro encontram-se naturalmente misturados em diferentes proporções, o que faz variar a tonalidade da matéria-prima e a cor do pigmento resultante.

Tabela 1. Composição química e as cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais mais utilizados como pigmentos. (Gomes et al., 2014)

Cor	Componente	Fórmula	Variação de Cor
Vermelho	Óxido de Ferro III	α - Fe_2O_3	Amarelo-Azul
Amarelo	Hidróxidos de Ferro	α - FeOOH	Verde-Vermelho
Preto Vermelho	Óxido de Ferro II e III	Fe_3O_4	Azul-
Castanho	Óxido de ferro	Misturas	---
Verde	Óxido de Cromo	Cr_2O_3	Azul-Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	$\text{Co (Al,Cr)}_2\text{O}_4$	Vermelho-Verde

De origem orgânica a maioria dos materiais que são ou foram utilizados. Estas substâncias incluem:

- A cera de abelha (em pinturas encáusticas)
- A caseína (proteína do leite) misturado com bórax
- A gema de ovo (em pinturas a têmpera)
- A goma-arábica (em aquarela; dissolve-se em água)
- Óleo de linhaça
- Resinas naturais

3.2 Métodos de caracterização

As análises de pigmentos utilizados em pinturas pré-históricas foram introduzidas na investigação arqueológica no fim do séc. XIX e princípio do séc. XX. Os primeiros componentes a serem identificados foram os óxidos de ferro e manganês como componentes principais das pinturas vermelhas e pretas. Estas primeiras análises formam a base da hipótese da utilização de óxidos de ferro, manganês ou carvão como pigmentos comuns para o desenvolvimento das pinturas paleolíticas. (MARTINS, et al. 2009). Com a evolução tecnológica, as análises modernas de pigmentos podem ser divididas cronologicamente em duas fases.

Entre os processos mais comuns podemos considerar: os de origem mecânica (esmagamento, maceração, etc.), os de alteração físico-química (tratamento térmico), reconhecíveis com variados métodos como a espectroscopia Raman, difração de Raios X ambos utilizados para identificar a estrutura cristalina e composição mineral dos pigmentos inorgânicos e cromatografia gasosa para determinar a composição elementar ou química e finalmente os de mistura (seja entre elementos inorgânicos, seja de orgânicos), mais utilizados nos tempos históricos. Os processos de produção de pigmentos descritos nas fontes históricas e/ou etnográficas incluem a presença de aglutinantes/mordentes de origem orgânica, que são raramente reconhecidos nas análises físico-químicas de arte rupestre pré-histórica. Assim, como a natureza química, a granulometria (tamanho e distribuição de partículas) é de grande importância, pois influencia a cinética das reações entre os componentes que atuam na formação dos pigmentos. (MARTINS et al., 2009). Dentro deste contexto, os minerais não podem ser utilizados para produção de pigmentos na forma como são encontrados na natureza.

Os resultados dos estudos sobre os pigmentos permitiram identificar os componentes das pinturas pré-históricas e mostram sinais de grande interesse para a compreensão das técnicas utilizadas e dos métodos da sua aplicação, não sendo, porém, fácil descobrir. Para os estudos sobre a composição dos pigmentos são utilizadas variadas técnicas e metodologias como a análise por espectroscopia FT-IR, análises magnéticas e voltamperométricas, difração de raios X, parâmetros de minerais magnéticos, Espectrometria Raman, microfluorescência de raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia de Varrimento Eletrônico (SEM), indução de Partículas de Emissão de Raios X (PIXE), entre outras (BUZGAR, et al. 2009).

Diversas técnicas espectroscópicas analíticas têm sido utilizadas para a caracterização química de pigmentos rupestres e suas vantagens e desvantagens são definidas, sobretudo pela natureza geoarqueológica da amostra. Considerando que a arte rupestre é definida como patrimônio cultural e, portanto, protegidas por leis internacionais e nacionais, o trabalho arqueológico deve ser orientado por procedimentos de análises que envolvem

uma adequada amostragem e escolha correta da técnica analítica instrumental a ser utilizada. (FARIAS FILHO, 2022). Segundo as técnicas a serem utilizadas será necessário obter uma amostra, ou seja, efetuar a amostragem - porção representativa do objeto a ser analisado - que deve ser feita com todo cuidado necessário, priorizando regiões degradadas ou selecionando uma área que não descaracterize as figuras dentro do contexto global da arte rupestre. (CAVANCANTE, et al. 2008)

Segundo Armitage et al. (1998), os procedimentos de amostragem em pinturas rupestres devem priorizar a preservação estética e a integridade do painel pictórico, motivo pelo qual os autores recomendam que a remoção do material seja realizada, sempre que possível, em áreas previamente degradadas ou já afetadas por processos naturais de alteração. Além disso, enfatizam o uso de microamostras, com massas variando entre 2,6 e 35,1 mg, quantidade considerada suficiente para análises laboratoriais sem comprometer visualmente a obra. A coleta é realizada com o auxílio de lâmina de bisturi estéril, garantindo a minimização de contaminações externas, sendo o material imediatamente depositado em folha de alumínio previamente limpa e posteriormente armazenado em saco plástico apropriado. Esse protocolo metodológico evidencia a preocupação com a conservação do patrimônio arqueológico, ao mesmo tempo em que assegura a confiabilidade dos resultados analíticos, especialmente em estudos que envolvem caracterização química, mineralógica ou datações absolutas de pigmentos.

3. METODOLOGIA

3.1. Área de estudo

Após uma viagem realizada 19/08/2023 a cidade Rio Verde de Mato Grosso, fomos visitar a Fazenda Igrejinha com o proprietário que nos recebeu e nos levou a um sítio arqueológico de sua fazenda chamado de acordo com IPHAN de “CASA DO BARNEI NO ABRIGO DA LAPA”, com as seguintes coordenadas geográficas 18,8°32,60'47,6" S e 54,98°43,28'55,70" W.

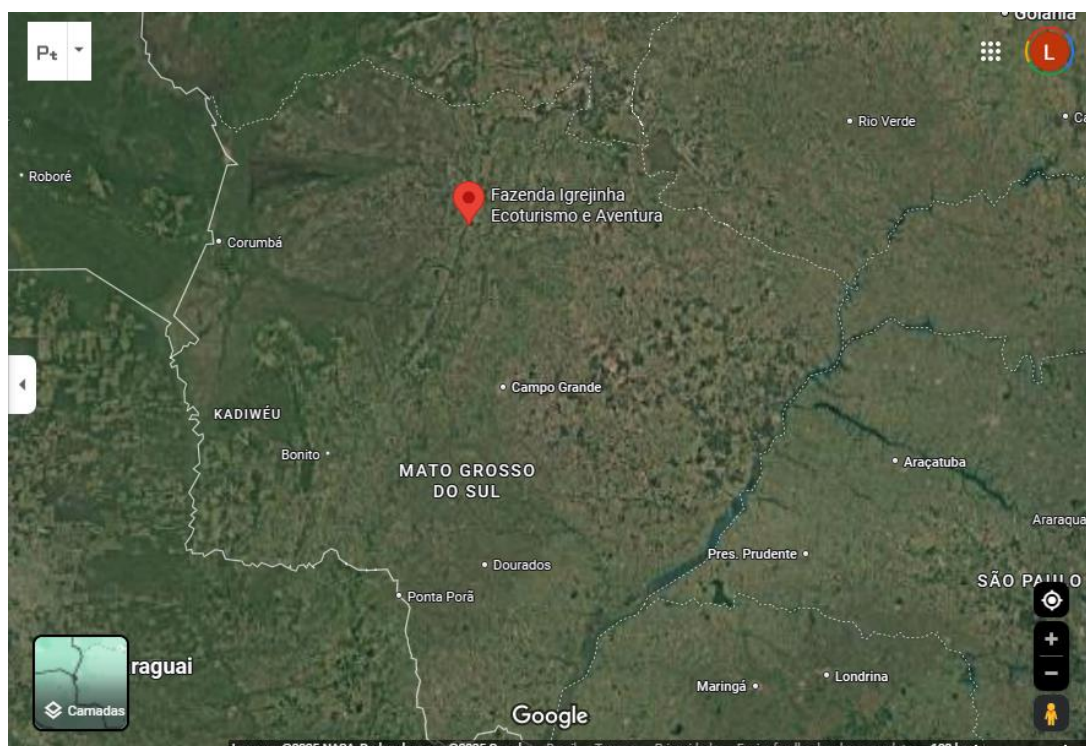


Imagem 1: Localização da Fazenda Igrejinha no mapa do estado. Fonte: Google Maps

Informações sobre o local e das várias representações gravadas na rocha foram mostradas pelo proprietário da Fazenda Igrejinha, onde se encontra o Sítio Arqueológico.



Imagem 2: Rochas coletadas e guardadas no Laboratório da UFMS. Fonte: Própria



Imagem 3: Arte Rupestre localizada em sítio arqueológico dentro da Fazenda Igrejinha, Rio Verde de Mato Grosso. Sítio Arqueológico Casa do Barney. Fonte: Própria.



Imagem 4 e 5: Arte Rupestre localizada em sítio arqueológico dentro da Fazenda Igrejinha, Rio Verde MT. Sítio arqueológico Casa do Barney. Fonte: Própria.

Para o presente trabalho entraremos detalhando apenas na análise de difração de Raio-X e Cromatografia Gasosa, nesta última será realizado no intuito de verificar a presença de material orgânico na sua composição, foi realizado nas amostras coletadas no trajeto de Campo Grande ao sítio arqueológico situado na Fazenda Igrejinha em Rio Verde de Mato Grosso (Imagem 1) onde algumas rochas foram coletadas e realizadas sua caracterização mineralógica por Difração de Raio X e descrito no trabalho de conclusão do Acadêmico João Gabriel para título de Licenciatura em Química pelo Instituto de Química da UFMS. As rochas coletadas no sítio arqueológico no trajeto até a fazenda Casa do Barnei (Imagens 2). Além disso, registros fotográficos das pinturas rupestres (Imagem 3 e 4) reforçam a relevância histórica e cultural da região. Esse contexto justifica a importância do presente estudo, que busca compreender os materiais utilizados nas pinturas e propor sua aplicação didática em sala de aula.

Em todos os casos, os protocolos de amostragem convergem a um denominador comum: a mínima interferência antrópica sobre a arte rupestre. Por outro lado, a coleta das microamostras deve levar em conta também a homogeneidade do material e as dificuldades de remoção do pigmento que muitas vezes se encontra bastante aderido ao suporte rochoso; os microfragmentos coletados são analisados preferencialmente por meio de técnicas analíticas não invasivas

e não destrutivas, para evitar danos ou alteração na amostra. Assim, a seleção da técnica analítica adequada para o estudo da arte rupestre vai englobar detalhes da amostra (estado físico da arte rupestre e amostragem) e do instrumento (perfil espectral pretendido, custo e limitações).

3.2 Coleta de amostra

Foi apontada uma fenda na rocha que provavelmente servia como um abrigo onde nos mostrou que umas das pinturas que ali estava representada existia uma fissura e onde o mesmo foi retirado pelo próprio proprietário do local e posteriormente cedido a nós para futuramente realizarmos análises química e determinar quais substâncias presentes. O fragmento retirado pelo proprietário da fazenda, nas imagens 6 e 7 são apresentados o local e a pintura amostrada respectivamente. Este fato ocorreu mesma data 19/08/2023 não houve chuvas nos dias anteriores e condições de temperatura ideais para conhecer bem a região o Sítio arqueológico. As amostras foram condicionadas em sacos plásticos com vedação.



Imagem 6: Abrigo onde podemos observar buracos no chão que supostamente foi usado para o preparo da tinta ou preparo de alimentos. Fazenda Igrejinha Rio Verde de Mato Grosso. Fonte: Própria

Após a extração das amostras com auxílio de martelo geológico foi realizado o desmembramento da amostra em amostra da rocha e amostra de rocha com a presença da pintura na superfície. Em sequência, foi realizada a maceração da amostra com pintura rupestre com auxílio de um almofariz de ágata para não ocorrer contaminação, já que a rocha riscaria um almofariz de cerâmica podendo ocasionar erro na análise.

Neste processo de preparação, foram geradas duas alíquotas da amostra de rocha com pintura, os quais foram pesados em balança analítica obtendo-se as seguintes massas: amostra 1 de 3,4475g e amostra 2 de 12,6228g somando as amostras temos no total de amostra 16,0703g (Imagem 7).



Imagem 7: Duas alíquotas da amostra de pintura rupestre retirada do Sítio Arqueológico Casado Barney. Fonte: Própria

3.4 Técnicas analíticas

Foram empregadas no estudo duas técnicas analíticas, a cromatografia gasosa e a difração de raios X para a identificação de materiais de origem orgânica e inorgânica, respectivamente.

3.4.1 Cromatografia gasosa

A análise elementar foi conduzida em um analisador elementar termoanalítico Flash 2000 CHNS/O (Thermo Scientific) (Imagem 8), sob condições operacionais controladas. Para a determinação dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), empregou-se um ciclo analítico de 720 segundos, com temperatura de forno ajustada em 950 °C. Já para a determinação de oxigênio (O), utilizou-se um ciclo de 400 segundos, com temperatura de forno de 1060 °C.

Foram retiradas alíquotas de aproximadamente 3 mg para cada condição analítica são duas amostras um somente rocha e a outra rocha contendo a pintura rupestre, totalizando 6 mg de amostra. Durante o processo, ocorre a decomposição térmica da amostra, necessária para a quantificação dos elementos analisados, para cada amostra foram realizados ciclos (leitura).



Imagem 8: Cromatógrafo a Gás Flash 2000 Instituto de Química-UFMS. Fonte: Própria

3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após procedimento de maceração em almofariz de ágata, as amostras foram colocadas em sacos plásticos devidamente identificados. A preparação para análise de Difração de Raios X a varredura exige apenas $0,25\text{cm}^3$ a 2 cm^3 de amostra (Imagem 7). Para cada varredura das amostras foram submetidas a 24hs de varredura em um difratômetro de raios X (Bruker-D2 Phaser) (Imagem 9), resultando em um difratograma para cada amostra, que foram formatados utilizando Excel e Software MATCH 3.

A técnica analítica Difractometria de Raios X permite determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material sem destruir a amostra. No entanto, a utilização do método do pó requer a moagem da amostra até que o tamanho das partículas sejam uniformes e inferiores a 20 mm , embora

existam alguns dispositivos de DRX que podem realizar análises de forma não destrutiva e não invasiva, sem exigir o preparo de amostra. Partindo da ideia de que os pigmentos de arte rupestres são compostos de minerais retirados da natureza, a Difratometria de Raios X torna-se uma grande aliada nos estudos arqueométricos (CAVALCANTE, et al. 2012). Tratando-se da ciência da conservação, a Difratometria de Raios X tem atuado para identificar as diferentes composições de depósitos salinos oriundos do ambiente geológico e do intemperismo que atua e afeta diretamente a arte rupestre (CAVALCANTE, et al. 2012).

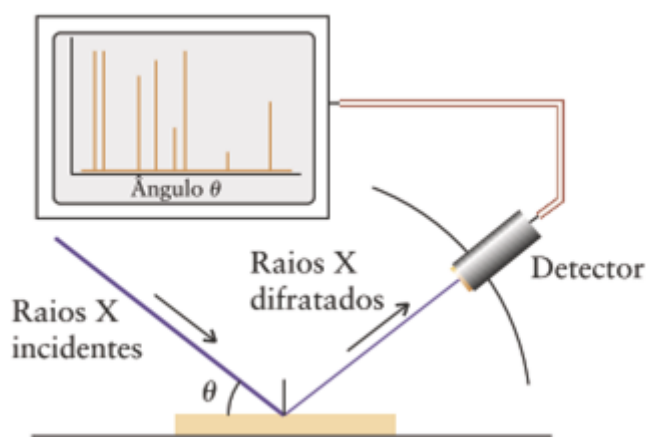


Figura 1 - Esquema de funcionamento do Difratorômetro de Raio X,
Fonte: (ATKINS; JONES, 2010)



Imagem 9: Difratorômetro de raio x (Bruker - D2 Phaser) Instituto de Química-UFMS. Fonte: Própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Posteriormente a maceração foi realizado a pesagem das amostras macerado. Massa da amostra 1 contendo apenas rocha de 7,1881g e massa da amostra contendo rocha e pintura de 8,5992g. Tabela abaixo as informações das amostras com suas respectivas massas antes e depois da maceração e a perda de massa ocorrida neste procedimento. Na sequência foram realizados análise de Difração de Raio X e Cromatografia Gasosa.

	INICIAL	PÓS MACERAÇÃO
AMOSTRA 1	3,4475g	7,1881g
AMOSTRA 2	12,6228g	8,5992g
TOTAL	16,0703g	15,7873g
PERDA		0,2833g

Tabela 1: Massa das amostras e a perda no procedimento de maceração. Fonte: Própria.

4.1. Difração de Raios-X

A difração de raios X normalmente utilizada em análise mineralógica e identificação de materiais desconhecidos. Sua desvantagem principal seria a destruição da amostra não podendo utilizar a amostra para outras análises.

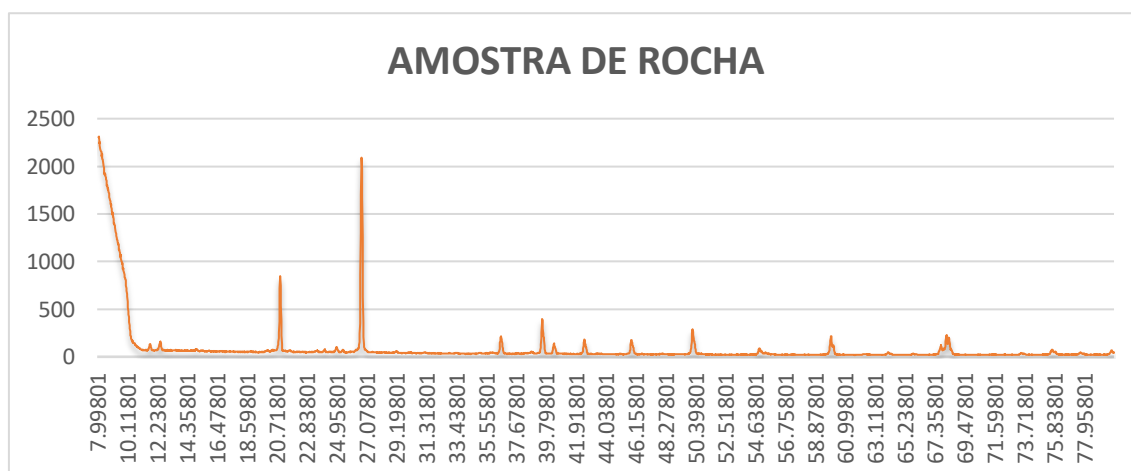


Gráfico 1: Difratograma da amostra contendo apenas Rocha. Fonte: Própria

Neste Gráfico 1 podemos notar picos que mostra possível compatibilidade com amostra em relação ao Quartzo, confirmado pela presença do pico mais forte com intensidade de 2041,6 somados com outros picos podemos dizer que 97% (COD. 9013321) de ser rocha primária de Quartzo com valor de 2θ (eixo horizontal) de 964.

No Gráfico 2 abaixo podemos verificar que no mesmo ponto do 2θ o pico está com intensidade menor 1271, compatibilidade com Quartzo através da interpretação do equipamento DRX. Contudo, pelos gráficos 1 e 2 não é possível visualizar diretamente os picos já que ambos minerais por possuem picos próximos. Em ambos difratogramas apresentam também os minerais secundários a Caolinita e a Hematita na proporção de 5 por 1 respectivamente (MORAES et al. 2019).

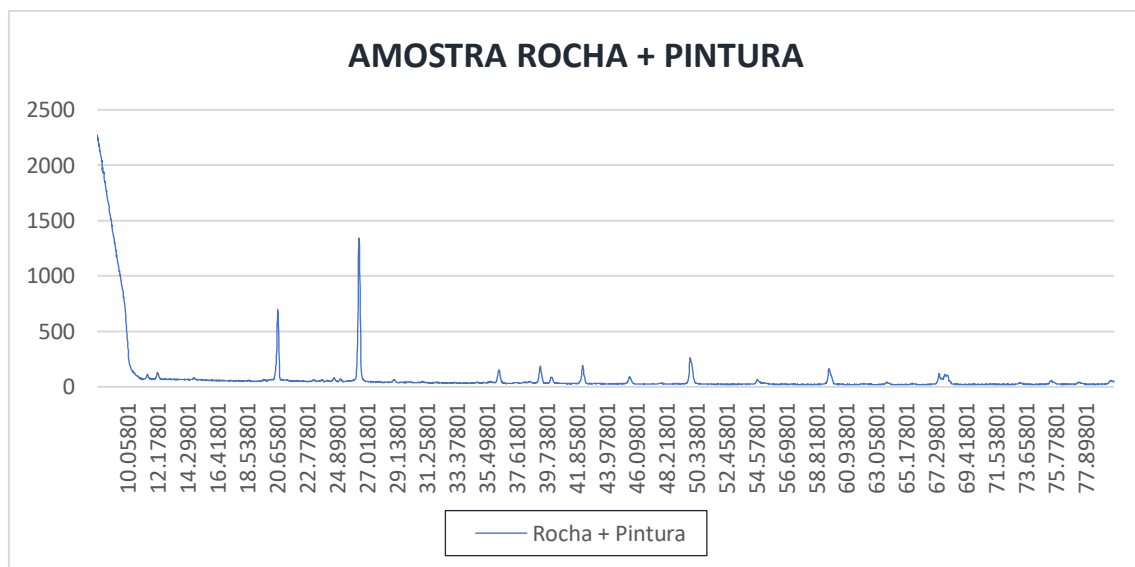


Gráfico 2: Difratograma da amostra contendo Rocha mais Pintura. Fonte: Própria

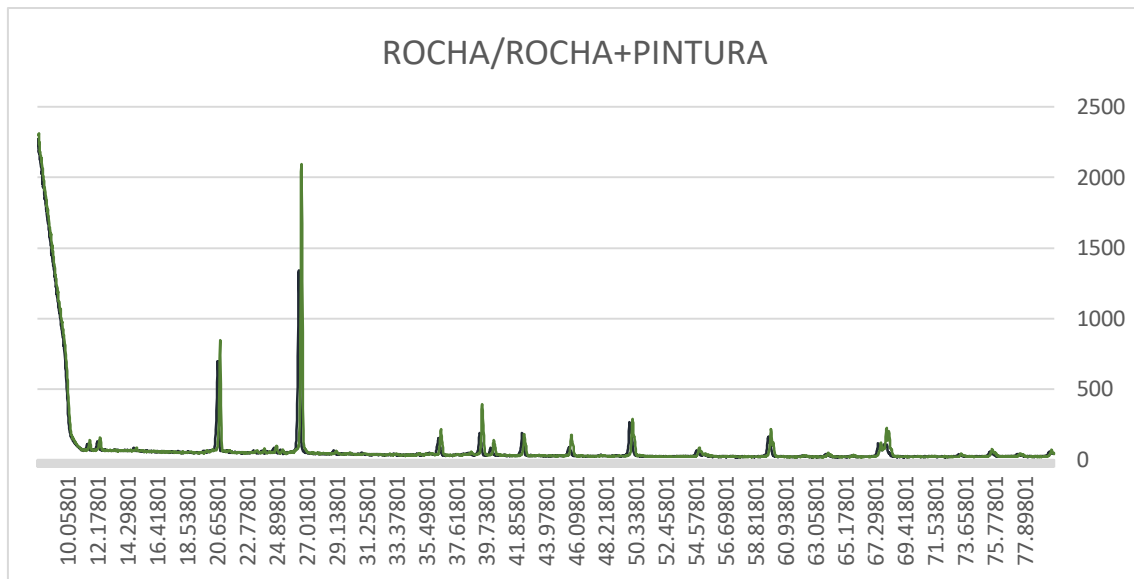


Gráfico 3: Difratogramas plotados das amostras contendo somente Rocha e Rocha mais Pintura.
Fonte: Própria

Para fins comparativos foram plotados os gráficos 1 e 2 gerando o gráfico 3 analisado sobre o gráfico gerado pelos dados tabelados. Foi possível constatar que existe pouca diferença entre os dois gráficos evidenciando um resultado não muito conclusivo sobre qual mineral presente na pintura que possa ser relevante ao trabalho. Mas tínhamos que saber mais afundo sobre a Berlinita presente na amostra de rocha mais pintura.

Resolvi buscar outro meio de analisar os resultados da difração de raio X e através da ajuda do Instituto de Física realizei leitura através de outro software chamado MATCH 3 onde podemos identificar um pouco mais de clareza os picos da Berlinita identificada pela cor laranja no Gráfico 4.

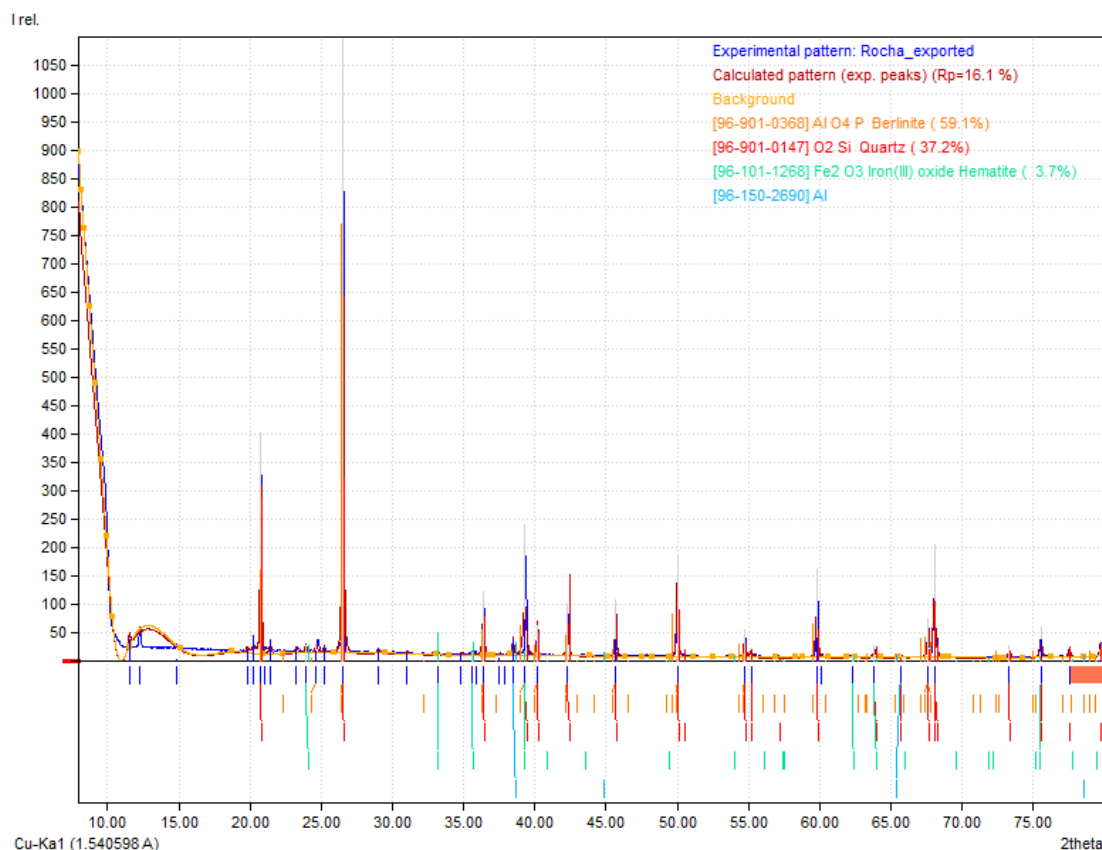


Gráfico 4: Análise difratograma utilizando software MATCH 3: Fonte: Instituto de Física UFMG

A Berlinita fórmula química AlPO_4 é um mineral raro, considerado hidrotermal onde refere-se a fenômenos e processos metamórficos envolvendo fluidos, água quente ou metassomático processo que consiste na alteração da composição química da rocha. Com hábito maciço e um brilho vítreo e se apresenta na natureza sobre as seguintes colorações: rosa claro, rosa cinza, cinza ou incolor (Marinceia et al., 2005) e fazem parte da associação os seguintes minerais primários: Quartzo, Gipsita, Hematita e outros. Durante o processo de alteração hidrotermal, esses minerais primários sofrem reações químicas com soluções aquosas quentes, resultando na formação de berlinita.

A berlinita é caracterizada por sua composição mineralógica rica em ferro e alumínio, comuns principalmente em rochas metamórficas por isso ela não se forma por intemperismo.

4.2. Cromatografia Gasosa

A análise em cromatógrafo a gás requer pesos de amostra relativamente pequenos. Os pesos de amostra reais variam de acordo com a natureza da substância, os limites de detecção, o nível de precisão necessário e o tipo de analisador elementar utilizado. Geralmente, as quantidades finais de cada elemento são fornecidas como uma porcentagem do peso de amostra original; portanto, é fundamental que a amostra seja pesada com precisão. Devido ao tamanho de amostra muito pequeno, foi utilizada um micro balança com precisão de 1µg.

Nesta análise de cromatografia gasosa com Oxigênio foram realizados 3 ciclos em cada amostra resultando nos resultados da tabela 2 os resultados obtidos é a % em massa em relação amostra. Para essa análise utilizou 3 mg de cada amostra. Esses resultados estão abaixo do limite de detecção do equipamento com erro de até 1% logo podemos deduzir que nas duas amostras não possuem resíduo nenhum de matéria orgânica descartando a hipótese de os caçadores-coletores não utilizaram nenhum elemento orgânico para produzir a pintura.

NOME AQRQUIVO	OXIGÊNIO	MÉDIA
10-05-2024_Luciano_Amostra1_007	2.231007099	2,205770810
10-05-2024_Luciano_Amostra1_008	2.188709021	
10-05-2024_Luciano_Amostra1_009	2.197596312	
10-05-2024_Luciano_Amostra2_010	2.283735037	2,260313462
10-05-2024_Luciano_Amostra2_011	2.620177507	
10-05-2024_Luciano_Amostra2_012	1.877025843	

Tabela 2: Resultados das análises de cromatografia gasosa com Oxigênio: Fonte: Instituto de Química – UFMS

Utilizado agora para na análise de cromatografia os gases CHNS foram realizados também 3 ciclos de arraste para obter três resultados de cada amostra descritos na tabela 3. Para essa análise utilizou também 3 mg da amostra, lembrando que os resultados é a % em massa em relação a amostra. Os resultados obtidos pela análise de Oxigênio, Nitrogênio, Carbono e

Hidrogênio foram abaixo do limite de detecção de trabalho que é de 1% de acordo com resultados a quantificação está abaixo desta porcentagem. Nos resultados obtidos no ciclo do carbono podemos considerar resultado como zero. Podemos constatar que não possui esses elementos na amostra e matéria orgânica.

NOME ARQUIVO	NITROGÊNIO	CARBONO	HIDROGÊNIO	ENXOFRE
CHNS_2024_05_22_Luciano_Amostra1_02	0	-0.265428632	0.257794380	0.813093841
CHNS_2024_05_22_Luciano_Amostra1_02	0	-0.329869181	0.237220734	0.874786555
CHNS_2024_05_22_Luciano_Amostra1_02	0	-0.338108569	0.234288200	0.865669071
MÉDIA				0,851183156
CHNS_2024_05_22_Luciano_Amostra2_02	0	-0.334535897	0.252523779	0.893476307
CHNS_2024_05_22_Luciano_Amostra2_02	0	-0.095785446	0.265861004	0.862846136
CHNS_2024_05_22_Luciano_Amostra2_02	0	-0.228708878	0.246985033	0.857334137
MÉDIA				0,871218860

Tabela 3: Resultados das análises de cromatografia gasosa com CHNS: Fonte: Instituto de Química – UFMS

Analizando os resultados de difração de raio x e de cromatografia gasosa, podemos discutir sobre a presença de Berlinita e o resultado mais expressivo o Enxofre, algumas hipóteses foram geradas. Na Berlinita temos a hipótese de formação através de excrementos de animais como aglutinantes ou aditivos usados no preparo da pintura e até mesmo o local onde foi retirado a rocha aparentemente servia de abrigo tanto para o homem como alguns animais e a transformação de rocha primária em rocha secundária ao longo dos anos ambos com temperaturas elevadas causadas por incêndios próximos ou até mesmo fogueiras de abrigo favorecem a conversão de fosfatos em Berlinita (FROST, R. L., et al. 2013). Os fosfatos presentes em fezes (principalmente aves e morcegos) são fontes conhecidas de $AlPO_4$ que, sob condições de calor e baixa umidade, recristalizam como Berlinita. O fato de o local que foi retirado a Amostra de Rocha mais Pintura à possibilidade de ter servido como abrigo humano e animal aumenta o aporte de P e Al provenientes de resíduos orgânico, potencializando reações de alteração termoquímica na matriz rochosa (McKERRELL. H. 1974)

Do enxofre, podemos supor que, ao longo dos anos, ocorreu a degradação dos SO_x desses materiais fabricados pelos caçadores-coletores da região do sítio

arqueológico. Compostos sulfurados detectados por cromatografia gasosa podem derivar da oxidação de matéria orgânica contendo enxofre, proveniente de resíduos de queima de material vegetal ou animal. Caçadores-coletores frequentemente utilizavam ossos e carvão vegetal em combustão, liberando SO_2 e H_2S que, em contato com superfícies rochosas, podem se fixar e converter em sulfatos ou enxofre elementar (GOLDBERG, 2017). A coexistência de Berlinita e enxofre sugere vivências alternadas de alta temperatura (formação de AlPO_4) e ambientes húmidos e anóxicos (fixação de enxofre) (ZIMBELMAN, 2005).

5.CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo investigar a composição química de pigmentos presentes em pinturas rupestres do sítio arqueológico "Casa do Barnei no Abrigo da Lapa", localizado na Fazenda Igrejinha, em Rio Verde de Mato Grosso. A análise das amostras foi realizada por meio das técnicas de Cromatografia Gasosa (CG) e Difração de Raios X (DRX), as quais revelaram dados relevantes quanto à composição mineralógica e à presença de elementos químicos específicos, como o fósforo (P), alumínio (Al) e enxofre (S). Os resultados obtidos na Difração de Raio X para nossa surpresa indicam a presença de Berlinita (AlPO_4) na amostra de rocha contendo a pintura, nos sugerindo possível processo de transformações dos minerais decorrente da composição mineralógica da matéria prima utilizada para confecção do pigmento, de condições ambientais locais, favoráveis ao acúmulo de matéria orgânica, e a uma provável ação humana, com energia e fonte de calor suficientes para transformar minerais da rocha ou outra fonte geológica (por. Ex. solo) em Berlinita, que em condições naturais se formaria em subsuperfície, somente em ambientes de metamorfismo hidrotermal. Assim a hipótese sugerida para a formação de Berlinita pode ter ocorrido por meio de recristalização de fosfatos presentes em excrementos de animais (aves e morcegos) com adição de outros materiais como fonte de alumínio.

Um questionamento que podemos levar em consideração seria a base de dados do difratômetro utilizado do Instituto de Química não conter uma base de dados muito ampla podendo haver limitações do mesmo em identificar minerais com baixa cristalinidade.

A cromatografia gasosa, por sua vez, evidenciou a presença de enxofre em ambas as amostras, com valores levemente superior na amostra contendo a pintura, o que nos sugere processos de oxidação de matéria orgânica rica em enxofre, possivelmente derivada de ossos ou vegetação queimada. A existência de ambos os elementos a Berlinita e enxofre. O local teria sofrido alterações térmicas intermitentes, seguidas por períodos de umidade e condições anóxicas, que favoreceram a transformação e fixação desses elementos na rocha?

Do ponto de vista pedagógico, este estudo também demonstra como conteúdos da Química podem ser explorados de forma interdisciplinar, relacionando temas de mineralogia, geoquímica e patrimônio cultural. A utilização de um sítio arqueológico real como contexto de aprendizagem pode proporcionar aos estudantes uma abordagem mais concreta, crítica e contextualizada da ciência, ampliando sua percepção sobre a interação entre o homem e o ambiente ao longo da história.

Dessa forma, os resultados obtidos não apenas contribuem para o conhecimento sobre os materiais utilizados nas pinturas rupestres, mas também indicam potenciais caminhos de investigação para compreender as práticas culturais dos antigos habitantes da região. Futuras análises complementares, como microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e experimentos de replicação térmica como a calorimetria, poderão confirmar as hipóteses aqui levantadas e aprofundar o entendimento sobre os processos de formação dos pigmentos e alterações na matriz rochosa.

O mais importante, para ensino fundamental e médio, é reforçar a importância das ciências básicas, os diversos métodos de estudo para diferentes tipos de amostras e a infinidade de possibilidades que as ciências aplicadas podem desvendar sobre a nossa realidade cotidiana, forma de estudar o passado, relacionando o uso de pigmentos com o modo de vida dos caçadores-coletores. Produção de tinta natural, simulação de pinturas rupestres em papel ou pedra. Qual papel da química na preservação do meio ambiente em um todo e como esse conhecimento pode contribuir para o turismo sustentável.

6. REFERENCIAS

SILVA, Fabíola Andréa. *Cores da terra: práticas e saberes de pintura corporal entre os índios Kadiwéu*. São Paulo: Edusp, 2000.

RAVEN, Peter H.; EVERT, Ray F.; EICHHORN, Susan E. *Biologia vegetal*. 8. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014.

VINCENT, Luciana N.; OLIVEIRA, Ana C. *Química dos pigmentos e corantes: fundamentos e aplicações*. São Paulo: Edgard Blücher, 2016.

BURGIO, Lucia; CLARK, Robin J. H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2001.

CASQUEIRA, R.; SANTOS, C. Estudo de pigmentos inorgânicos em pinturas rupestres: aspectos de estabilidade química e térmica. *Revista Brasileira de Arqueometria e Patrimônio*, 2010.

BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEACOCK, E. E. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.06.009>

BUZGAR, N. et al. Preliminary studies on pigments from prehistoric rock paintings. *Geologia*, 2009.

ELIAS, M. et al. The colour of ochres explained by their composition. *Pigment & Resin Technology*, 2006.

HRADIL, D. et al. Microsampling and analysis of historical paintings: Pigment identification on cross-sections. *Mikrochimica Acta*, 2003.

VANDENABEELE, P. et al. Analysis of prehistoric pigments using Raman spectroscopy: possibilities and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000.

MARINCEA, S.; DUMITRAȘ, D. C. Hydrothermal and metasomatic berlinite (AlPO_4): genetic constraints from mineralogical and geochemical data. *Romanian Journal of Mineralogy*, 2005.

MARTINS, Gisele; COSTA, Maria Lúcia da. *Pigmentos minerais utilizados nas pinturas rupestres: uma revisão*. *Química Nova*, 2009.

FROST, R. L., et al. (2013). A Raman and infrared spectroscopic study of berlinite, AlPO_4 : A mineral with quartz structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(8), 1171-1176.

GOMES, Hugo; ROSINA, Pierluigi; MARTINS, Andrea; OOSTERBEEK, Luiz. Pinturas rupestres: matérias-primas, técnicas e gestão do território. *Estudos do Quaternário*, Lisboa, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ulisboa.pt/bitstream/10451/31479/1/39-209-1-PB.pdf>. Acesso em: 21 out. 2025.

FARIAS FILHO, B. B. A química analítica aplicada aos estudos de pigmentos rupestres: uma revisão. *Química Nova*, São Paulo, v. 45, n. 6, p. 1268-1276, 2022.

CAVALCANTE, Luís Carlos Duarte; ABREU, Renoir Rios de Sousa; LAGE, Maria Conceição Soares Meneses; FABRIS, José Domingos. Conservação de sítios de arte rupestre: resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração no sítio Toca do Pinga da Escada. *Revista de Arqueologia*, São Paulo, 2012.

ARMITAGE, P. W.; COLLETT, D.; HODGSON, D.; HUGHES, P.; LEE, R.; MACKAY, A.; REED, J.; WILLIAMS, D. Radiocarbon determinations for Chillagoe rock paintings. *Australian Archaeology*, v. 47, p. 1-5, 1998.

McKERRELL, H. Soil phosphorus levels at archaeological sites. *Proceedings of the Society of Antiquaries of Scotland*, 1974.

GOLDBERG, P. Recognizing fire in the Paleolithic archaeological record. *Journal*, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/>. Acesso em: 22 out. 2025.

ZIMBELMAN, D. R. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic volcanoes. *USGS Report / Paper*, 2005. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/of/2005/1281/>. Acesso em: 22 out. 2025.