

PIGMENTOS DE PINTURAS RUPESTRES PRÉ-HISTÓRICAS DO SÍTIO LETREIRO DO QUINTO, PEDRO II, PIAUÍ, BRASIL

Tetisuelma Leal Alves*, Maria Auxiliadora Mendes Liberal de Brito e Maria Conceição Soares Meneses Lage

Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Luis Carlos Duarte Cavalcante# e José Domingos Fabris

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 5/10/09; aceito em 29/9/10; publicado na web em 7/1/11

PIGMENTS OF PREHISTORIC RUPESTRIAN PAINTINGS FROM THE LETREIRO DO QUINTO SITE, PEDRO II, PIAUÍ, BRAZIL. The Letreiro do Quinto rock shelter is located in the rural area of the city of Pedro II, Piauí, Brazil. The sandstone walls of the shelter are covered with prehistoric rupestrian paintings, painted in patterns of yellow and light and dark red hues. The chemical-mineralogical characterization of the prehistoric pigments was made with energy dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray fluorescence and ^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopy at 110 K. Results confirm the occurrence of hematite- and goethite-rich ochres and also that the pigment layers are indeed made of a mixture of clay minerals mixed with iron oxides.

Keywords: rock art; Mössbauer spectroscopy; iron oxide.

INTRODUÇÃO

A região nordeste brasileira é extraordinariamente rica em vestígios arqueológicos,^{1,2} que servem de testemunhos de atividades humanas, seguramente, de mais de 30.000 anos antes do presente (AP).³ Há datações de carvões de fogueiras antrópicas pré-históricas, do estado do Piauí, de pelo menos 56.000 anos AP.^{4,5} Segundo o Cadastro Nacional de Sítios Arqueológicos, do Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), somente no estado do Piauí, há mais de 2.000 sítios arqueológicos, de alguma forma, conhecidos ou registrados, distribuídos em cerca de 70 municípios piauienses.⁶

Vestígios arqueológicos constituem fragmentos materiais de atividades humanas, de épocas pretéritas. Os mais comumente descritos são os líticos (objetos lascados e polidos, de pedra), os sambaquis (ossos, dentes e restos alimentares), as cerâmicas (objetos em argila) e a arte rupestre (pinturas e gravuras sobre suportes rochosos).² Os registros rupestres destacam-se, entre outros, pela estética, pela interpretação que sugerem do espírito humano, e por serem, de fato, evidências muito antigas, sistematicamente registradas e estudadas, em arqueologia.

A partir dos padrões de pinturas e gravuras encontradas nas paredes ou tetos de grutas, abrigos, blocos, lajedos e costões de pedras, os diferentes grupos humanos deixaram marcas esteticamente delineadas de sua presença. Essas marcas ou sinalizações muitas vezes fazem referência ao território, às práticas e às condutas de seus autores, bem como indicam locais importantes, às vezes, de forte motivo emocional, desejos íntimos e vontades latentes.⁷

Os pigmentos de pinturas rupestres eram preparados de precursores naturais; as cores eram obtidas a partir de ocre ricos em óxidos de ferro (hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, e goethita, αFeOOH), carvão vegetal, ossos

queimados e óxido de manganês (MnO_2), entre outros minerais.^{4,8-10} É possível também que tenham sido feitas pinturas à base de pigmentos vegetais, que desapareceram totalmente no decorrer do tempo.⁷

Este trabalho foi principalmente dedicado à caracterização química e mineralógica dos pigmentos das pinturas do sítio de arte rupestre Letreiro do Quinto (Figura 1), localizado no município de Pedro II, Piauí, Brasil. A ideia principal foi utilizar técnicas analíticas não destrutivas ou semidestrutivas, que permitissem trabalhar com quantidades mínimas de amostras.

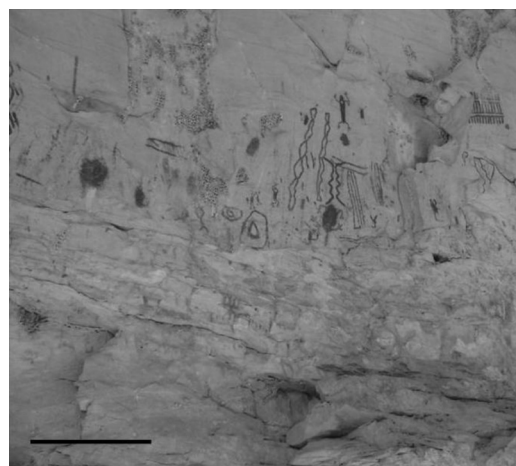


Figura 1. Vista geral de um dos painéis de pinturas rupestres do Sítio Letreiro do Quinto. Barra = 80 cm (escala aproximada)

PARTE EXPERIMENTAL

O Sítio Letreiro do Quinto

O Letreiro do Quinto é um abrigo sob rocha (coordenadas geográficas 04° 25' 38,4" S 041° 22' 46,2" O) de constituição arenítica,

*e-mail: tetisuelma@hotmail.com

#Endereço permanente: Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina - PI.

a 624 m de altitude, em relação ao nível do mar. Localiza-se na zona rural do município de Pedro II, estado do Piauí, em uma área de preservação ambiental, distando cerca de 220 km a nordeste da capital, Teresina.

Sobre o suporte rochoso, estão representados cerca de 900 registros gráficos (Figura 1), que retratam figuras antropomorfas, zoomorfas, carimbos de mãos, tridígitos e geométricas, elaborados em tonalidades que vão do amarelo claro ao vermelho escuro. As pinturas estão voltadas para o oeste e a orientação do sítio está no sentido norte-sul.

O estado degradado de conservação do sítio deve-se a diversos fatores: à própria constituição arenítica do abrigo; à posição dos grafismos voltada para oeste, que recebe incidência direta de luz, do sol da tarde; à presença marcante de ninhos de vespas, galerias de cupins e, depósitos minerais, alguns se sobrepondo aos registros rupestres.^{11,12} Além disso, como não há fiscalização, as pinturas ficam sujeitas à pichação por visitantes.

A escolha do Sítio Letreiro do Quinto foi também motivada por outras razões, especialmente, pelo número, pela diversidade e pela beleza das pinturas. Além disso, não há registro de estudos sistemáticos da natureza química de pigmentos de nenhum sítio arqueológico na área de preservação ambiental em que se encontra o abrigo Letreiro do Quinto.

A coleta das amostras seguiu técnicas específicas que visam atender à representatividade dos objetos de estudo, mas também que respeitam a integridade dos vestígios arqueológicos. Para tanto, foram escolhidas áreas dos registros gráficos localizadas de preferência em pontos de degradação do suporte rochoso. O procedimento foi executado de forma que as amostras fossem grandes o bastante para atender às análises pretendidas e pequenas o suficiente para evitar, ao máximo, danos aos painéis de arte rupestre. O uso de ferramentas microcirúrgicas e odontológicas foi necessário e o tamanho das amostras foi da ordem de alguns milímetros.

Cada amostra foi rotulada, obedecendo-se aos seguintes critérios: as letras iniciais do nome do sítio (LQ), os dois últimos dígitos do ano de coleta (08) e o número sequencial de amostragem.

A primeira etapa do trabalho consistiu na identificação de materiais de pigmentos do sítio pré-histórico, nas diferentes tonalidades de cor. No laboratório, as cores foram comparadas, para atribuição dos códigos internacionais correspondentes, de acordo com os padrões da escala Munsell.¹³ As amostras coletadas foram submetidas a exames descritivos óptico-visuais, sob lupa binocular Zeiss modelo Stemi 2000-C, com recurso de ampliação de imagem de até 50 vezes.

As técnicas analíticas utilizadas, nas análises químico-mineralógicas, foram espectroscopia de energia dispersa (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF) e espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe a 110 K.

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Previamente as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla face.

Para a obtenção das micrografias de MEV, as amostras, além de fixadas na fita adesiva de carbono dupla face, também foram levadas para um evaporador a vácuo Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potencial de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de $\sim 5 \times 10^{-2}$ torr, onde foi feita a deposição de ouro durante 30 s. As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA.

A determinação da composição química elementar foi feita em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu EDX-720, sob vácuo de 40 Pa e colimador de 5 mm.

A medida Mössbauer foi realizada a 110 K, em um espectrômetro convencional de geometria de transmissão com aceleração constante

de uma fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh, com ~ 10 mCi de atividade. O deslocamento isomérico foi corrigido em relação ao α Fe, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratório für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lupa binocular foi utilizada para observações preliminares dos detalhes das amostras coletadas e descrição das características superficiais.

Os exames em lupa foram feitos tanto nas faces pintadas quanto nas faces internas dos fragmentos, tendo em vista o interesse na investigação sobre o estado físico em que os pigmentos foram aplicados. As observações iniciais permitiram verificar que a superfície do arenito suporte é relativamente porosa, havendo resquílios de material pigmentante nas faces internas de todos os fragmentos analisados.

A concentração da matéria colorida nas pequenas depressões da superfície das amostras, alojada entre os grãos de quartzo maiores, e a constatação de infiltração para o interior da rocha indicam que as tintas podem ter sido aplicadas na forma líquida, apesar da ação direta ou indireta da chuva não poder ser completamente descartada.

O exame com a lupa também demonstrou que há muitas eflorescências salinas¹⁴ sobre os grafismos. Esses depósitos salinos constituem-se em um dos maiores problemas de conservação dos registros gráficos, pois, aos poucos, as eflorescências salinas vão recobrir completamente as pinturas rupestres. O controle é demasiado complexo, pois muitas eflorescências são oriundas de migração de soluções do interior do suporte rochoso. Quando são resultantes de escorrimento do alto dos paredões, o uso de calhas artificiais (pingadeiras) tem mostrado muita eficiência (como feito em vários sítios do Parque Nacional Serra da Capivara).

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (Figura 2) foi prejudicada pela interferência da matriz rochosa e pelo fato de os concentrados de pigmentos encontrarem-se depositados nas pequenas depressões na superfície do arenito, de forma a impedir que os raios X atinsem o detector. Isso é resultante do pequeno tamanho das amostras, fato que impede o preparo mais apropriado das mesmas, para as microanálises. Os fragmentos minúsculos coletados devem ser úteis para análises com diferentes técnicas e necessitam ser preservados, para análises futuras, com técnicas mais sensíveis, enquanto as medidas *in situ* ainda não são possíveis.

A composição química da rocha é, majoritariamente, silício, alumínio e oxigênio, havendo áreas nitidamente ricas em sais de alumínio, de cálcio (possivelmente sulfato) e de magnésio (geralmente associado a cloreto). Os sinais do fósforo sugerem a presença de depósitos orgânicos.

O aumento do tempo de residência do feixe resultou em melhor sinal analítico, para as amostras LQ.08.05 e LQ.08.03. Para a LQ.08.03, o sinal de cromo (Cr) pode servir de marcador químico, para a identificação individualizadora do ocre vermelho, usado para fazer as pinturas, uma vez que sua origem talvez possa ser atribuída a um dos constituintes de argilominerais associados à hematita.

A análise da micromorfologia da superfície da camada pintada, por MEV, evidenciou as microfissuras superficiais e, em alguns casos, revelou ocorrência de goethita acicular (amostra LQ.08.04, Figura 3Sd, material suplementar) e hematita, em placas finas, formando rosetas¹⁵ (amostra LQ.08.05, Figura 3A), bem como de depósitos de alteração de naturezas inorgânica e orgânica, como finas fibras longitudinais (amostra LQ.08.05, Figura 3B). A identificação morfo-

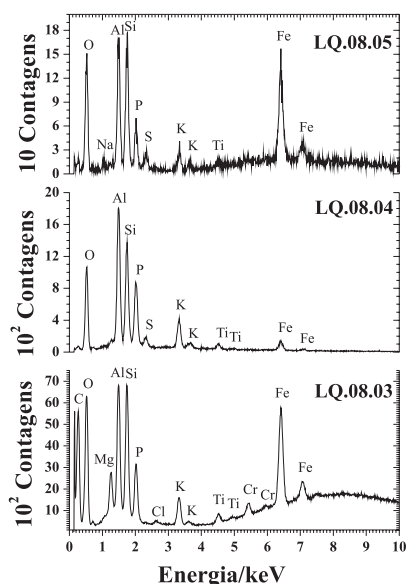


Figura 2. Espectros EDS das amostras LQ.08.03 (Munsell 5YR 5/8), LQ.08.04 (2.5YR 5/4) e LQ.08.05 (10R 5/6)

lógica da goethita e hematita foi complementada com a microanálise por EDS, obtendo-se espectros em diversos pontos da superfície das amostras, com e sem a presença das partículas.

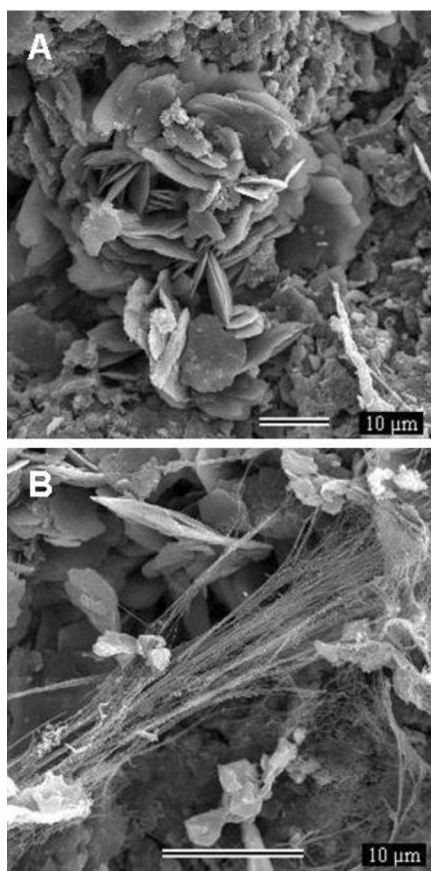


Figura 3. Micrografias de MEV da amostra LQ.08.05. A: área com pigmento; B: detalhe de material fibroso

A composição química elementar de três amostras, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 1, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos

em alumínio, fósforo, enxofre e potássio. Menção especial deve ser dada à detecção de urânio (pequena proporção nas amostras, aqui, expressa na forma de U_3O_8).

Tabela 1. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente

	Teor de óxidos/massa%		
	LQ.08.01	LQ.08.04	LQ.08.05
SiO ₂	53,61	31,86	43,73
Al ₂ O ₃	26,98	27,85	20,33
P ₂ O ₅	8,90	12,49	17,74
Fe ₂ O ₃	4,25	4,25	4,45
SO ₃	2,74	13,27	7,14
K ₂ O	2,02	6,11	4,28
TiO ₂	0,61	1,86	1,17
CaO	0,45	2,18	0,65
BaO	0,33		0,37
ZrO ₂	0,07	0,06	0,09
MnO	0,02	0,04	0,03
ZnO	<0,01	0,02	0,02
CuO	<0,01		0,01
SrO	<0,01	<0,01	<0,01
Y ₂ O ₃	<0,01		
Ga ₂ O ₃		<0,01	
U ₃ O ₈	13,18*	16,21*	8,49*

*Concentração em ppm.

O ferro, com composição nas amostras aqui expressa como Fe₂O₃, contribui com pouco mais de 4 massa%. É preciso considerar o fator de diluição por silicatos da própria matriz rochosa.

O espectro Mössbauer do ⁵⁷Fe coletado a 110 K (Figura 4) apresenta muita dispersão dos dados, em razão do baixo teor de óxidos de ferro, na amostra LQ.08.04.

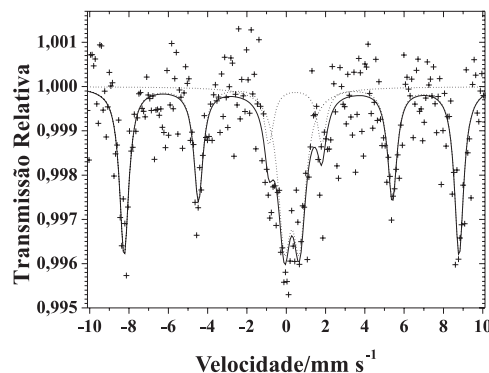


Figura 4. Espectro Mössbauer do ⁵⁷Fe obtido a 110 K. Amostra LQ.08.04

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 2) revelaram inequivocamente a existência de hematita, com campo magnético hiperfino $B_{hf} = 52,8(1)$ T e deslocamento quadrupolar, $\mathcal{E} = -0,19(4)$ mm s⁻¹,¹⁵ correspondente a 64(7)% da área subspectral relativa. Também foi identificado um duplete central bastante intenso, característico de Fe³⁺ alto spin, (super)paramagnético, com deslocamento isomérico $\delta = 0,42(4)$ mm s⁻¹ e área subspectral relativa de 36(3)%. Estes resultados confirmam ser a hematita a fase mineral responsável pela

cor vermelha das pinturas presentes no sítio de arte rupestre Letreiro do Quinto. O duplete de Fe^{3+} provavelmente é oriundo de ferro preso em estruturas de silicatos, embora a procedência de óxidos e oxidróxidos de ferro não seja totalmente descartada. Os resultados obtidos até o presente momento, de análises de pinturas rupestres e de ocre vermelhos e amarelos de aproximadamente quinze sítios de arte rupestre do nordeste brasileiro, indicam a existência de hematita e goethita de pequenos tamanhos médios de partículas, originando sextetos que apontam, pelos baixos valores de campos magnéticos hiperfinos, para a substituição isomórfica do ferro, na rede cristalina dos óxidos e oxidróxidos, por cátions, como o alumínio, por exemplo.¹⁶

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer a 110 K. Amostra LQ.08.04. δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,50(2)	-0,19(4)	0,57(8)	52,8(1)	64(7)
Fe^{3+}	0,42(4)	0,77(6)	0,78(1)		36(3)

A investigação de algumas amostras de pinturas rupestres por espectroscopia Mössbauer, nas temperaturas de 298, 110 e 21 K, tem demonstrado, de forma geral, uma diminuição do duplete central com o abaixamento da temperatura, mas, em quase todos os casos, o duplete não desaparece integralmente.¹⁶ Tomando os resultados experimentais globais, pode-se sugerir que parte do sinal atribuído ao duplete central é oriundo de óxidos ou oxidróxidos de ferro e parte é originário, possivelmente, de ferro preso em estruturas de silicatos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises dos pigmentos das pinturas do sítio de arte rupestre Letreiro do Quinto, localizado no município de Pedro II, Piauí, sugerem que as tintas pré-históricas podem ter sido aplicadas na forma líquida, havendo, atualmente, muitas eflorescências salinas e materiais orgânicos recobrando os grafismos, sendo que resquícios dos pigmentos foram detectados na parte oposta dos fragmentos estudados.

A caracterização químico-mineralógica do material pigmentante foi prejudicada pelo fato de os concentrados de pigmentos alojarem-se nos poros existentes na superfície do arenito suporte. Ainda assim, foi possível observar a forma das partículas de hematita e goethita em algumas das amostras.

A espectroscopia Mössbauer foi importante, pois permitiu a identificação inequívoca da hematita como fase mineral responsável pela cor vermelha das pinturas rupestres no sítio arqueológico investigado. Esse é um fato relevante, uma vez que os poucos artigos disponíveis na literatura, em geral, utilizam técnicas que permitem apenas a verificação da constituição química elementar. Nesse sentido, a espectroscopia Mössbauer mostra-se como uma alternativa promissora, especialmente na análise de pinturas feitas à base de óxidos e oxidróxidos de ferro.

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, de forma geral, sugeriu que os óxidos de ferro nas pinturas estão misturados com um pouco de argila rica em titânio. O cromo pode ser investigado como um marcador químico de identificação individualizadora da origem do material pictórico, uma vez que ele seja considerado um dos constituintes dos argilominerais associados com a hematita, na amostra LQ.08.03.

No caso específico do Brasil, o uso de ocre em pinturas rupestres tem sido identificado nos estados do Piauí,^{10,11,17} Bahia^{18,19} e Minas Gerais,²⁰ sendo que dentre as técnicas analíticas utilizadas, alguns dos trabalhos realizados já apresentam o uso da espectroscopia

Mössbauer.^{17,19,20} A título de registro, além da utilização em pinturas rupestres, o ocre vermelho também foi identificado em rituais de enterramento humano pré-histórico.^{2,21,22}

MATERIAL SUPLEMENTAR

Informações adicionais podem ser acessadas gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>. Dentre os dados disponíveis em arquivo PDF encontram-se fotografias (Figura 1S) que mostram alguns detalhes das pinturas, das quais as amostras foram coletadas, e as respectivas imagens obtidas sob lupa binocular, para observação preliminar e descrição das características superficiais. A Figura 2S apresenta os espectros EDS de algumas amostras analisadas e da matriz rochosa. Também estão presentes algumas micrografias de MEV (Figura 3S), revelando os detalhes morfológicos das camadas pintadas das amostras.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES, pelas bolsas concedidas, e à FAPEMIG, UFMG e UFPI, o apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Pessis, A.-M.; *Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara*, FUMDHAM/Petrobrás: São Paulo, 2003.
- Martin, G.; *Pré-História do Nordeste do Brasil*, Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.
- Pessis, A.-M.; Guidon, N.; *Adoranten* **2009**, *1*, 49; Watanabe, S.; Ayta, W. E. F.; Hamaguchi, H.; Guidon, N.; La Salvia, E. S.; Maranca, S.; Baffa Filho, O.; *J. Archaeol. Sci.* **2003**, *30*, 351.
- Guidon, N.; Pessis, A.-M.; Parenti, F.; Guérin, C.; Peyre, E.; Santos, G. M.; *Athena Review* **2002**, *3*, 42.
- Santos, G. M.; Bird, M. I.; Parenti, F.; Fifield, L. K.; Guidon, N.; Hausladen, P. A. A.; *Quaternary Sci. Reviews* **2003**, *22*, 2303.
- IPHAN – Ministério da Cultura; *Cadastramento e mapeamento de sítios arqueológicos do Piauí*, FUNDAPI: Teresina, 2003, p. 205-213.
- Gaspar, M.; *A arte rupestre no Brasil*, Jorge Zahar Ed.: Rio de Janeiro, 2003, p. 7-77.
- Chalmin, E.; Menu, M.; Vignaud, C.; *Meas. Sci. Technol.* **2003**, *14*, 1590.
- Bikiaris, D.; Daniilia, S.; Sotiropoulou, S.; Katsimbiri, O.; Pavlidou, E.; Moutsatsou, A. P.; Chrysoulakis, Y.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *56*, 3.
- Lage, M. C. S. M.; *Rev. Geologia* **1996**, *9*, 83.
- Cavalcante, L. C. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2008.
- Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Gonçalves, A. S.; *Fundamentos* **2007**, *6*, 115.
- Munsell Color; *Munsell Soil Color Charts*, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation: Baltimore, 1975.
- Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Pinto, C. O. B. M.; *Canindé* **2007**, *10*, 239; Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; *Rev. Arqueologia* **2008**, *21*, 41; Cavalcante, L. C. D.; *Clio Arqueológica* **2009**, *24*, 119.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
- Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; *International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect*, Vienna, Austria, 2009; Souza, M. C. P.; Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; *XI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer*

- Effect*, La Plata, Argentina, 2008; Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Fabris, J. D.; *XI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect*, La Plata, Argentina, 2008; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; *XVI Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer*, Fortaleza, Brasil, 2009; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; *International Rock Art Congress*, Parque Nacional Serra da Capivara, 2009.
17. Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; *International J. South American Archaeology* **2008**, 3, 59.
 18. Cavalcante, L. C. D.; Fontes, L. M.; Lage, M. C. S. M.; Etchevarne, C. A.; Fabris, J. D.; *Canindé* **2008**, 11, 65.
 19. Cavalcante, L. D. C.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Etchevarne, C. A.; *Rev. Arqueologia* **2009**, 22, 95.
 20. Costa, G. M.; Cruz Souza, L. A.; Jesus Filho, M. F.; *Hyperfine Interactions* **1991**, 67, 459; Klingelhöfer, G.; Costa, G. M. da; Prous, A.; Bernhardt, B.; *Hyperfine Interactions C* **2002**, 5, 423.
 21. Guidon, N.; Luz, M. F.; *Fundamentos* **2009**, 8, 115; La Salvia, E. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2006.
 22. Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1117.