

ANÁLISE QUÍMICA DE PIGMENTOS RUPESTRES DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO MAÇARANDUBA UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nayara M. B. Lima¹; Igor S. Constantino¹; Benedito B. Farias Filho¹; Francisco E. P. Santos²; Marleane M. F. Azevedo²; Igor J. G. Silva³; Wilkins O. Barros¹

¹Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina, Piauí, Brasil, 64049550

²Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina, Piauí, Brasil, 64049550

³Instituto Federal do Sertão Pernambucano, Campus Ouricuri, Ouricuri, Pernambuco, Brasil, 56200-000

Palavras Chaves: arte rupestre, arqueometria, hematita.

Introdução

Ocres são os pigmentos minerais comumente encontrados em sítios arqueológicos pré-históricos sendo o termo ocre utilizado de forma genérica para toda matéria colorida (Mortimore et al., 2004). Arte rupestre foram preparadas em sua maioria de ocres minerais e são imagens feitas por povos pré-históricos em várias superfícies, sobretudo rochosas. Os estudos de vestígios arqueológicos, especialmente as pinturas rupestres, permitem conhecer as atividades desenvolvidas ao longo de milhares de anos, sendo fundamental para construir a história, saber como viviam os nossos antepassados e quais tecnologias usavam e por onde eles se deslocaram, visto que muito é revelado sobre a cultura de comunidades passadas por meio da análise da arte rupestre (Alves et al., 2011; Cañoles et al.; 2021).

A arqueometria tem um papel crucial no estudo da arte rupestre, pois ela se utiliza de técnicas de exames e de análises para esmiuçar e desvendar os fatos presentes nos artefatos arqueológicos fornecendo informações sobre a técnica de execução dos grafismos, casos de pinturas retocadas e superposições (Lage, 1997). Atualmente, devido ao seu caráter único, o estudo de pigmento rupestre tem-se centrado sobretudo em técnicas menos destrutivas a fim de conservar esse patrimônio cultural, como a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e a Espectroscopia Raman (Kurniawan et al. 2019 e Hamdan et al. 2021). A espectroscopia Raman é uma técnica não invasiva e não destrutiva que apresenta alta resolução espacial, o que possibilita analisar pequenas regiões sem a necessidade de uma preparação prévia da amostra (Moyo et al. 2016 e Rosina et al. 2018). A Espectrometria de Fluorescência de Raios X é uma das técnicas de análise elementar mais empregadas atualmente, cuja utilização advém do fato de ser uma técnica não destrutiva, que viabiliza uma análise direta e rápida (Chanteraud et al. 2021).

A quantidade de sítios encontrados ao longo da região costeira do litoral piauiense ainda é pouco, dentre eles se destaca o sítio arqueológico Pedra do Maçaranduba. De forma geral, não existem relatos sobre estudos arqueométricos de arte rupestre na região litorânea do Estado do Piauí, sendo este trabalho o pioneiro de forma a entender melhor as práticas cotidianas dos nossos antepassados que habitaram neste local e com isso auxiliar na construção da história. Assim, o presente trabalho tem como objetivo estudar quimicamente os pigmentos rupestres do sítio arqueológico Pedra do Maçaranduba por meio de técnicas não destrutivas como a espectrometria de Fluorescência de Raios X e a espectroscopia Raman.

Material e Métodos

Localizado no município de Luis Correia, cerca de 400 km da capital piauiense (Brasil), o sítio arqueológico Pedra do Maçaranduba, se situa nas coordenadas 24M E247750 N9661214 próxima à comunidade Lagoa do Camelo.

Foram coletadas seis amostras (SPM01, SPM02, SPM03, SPM04, SPM05 e SPM06) de pigmentos em diversas regiões do paredão rochoso que compõe o sítio arqueológico, juntamente, com uma amostra da matriz rochosa. As amostras foram coletadas com muito cuidado utilizando protocolos de amostragem, sobretudo pensando na integridade das tintas. As amostras coletadas foram previamente classificadas em termos de tonalidades seguindo a escala Mussell de cores realizada por uma mesma pessoa e sob luz ambiente.

As análises de microscopia foram realizadas utilizando um microscópio óptico portátil (ProScope HR CSI) acoplado a um notebook com o aumento de 50X.

As análises químicas foram realizadas sem pré-tratamento das amostras, por meio da Espectrometria de Fluorescência de Raios X portátil (pXRF), empregando um espectrômetro da Thermo Fisher Scientific, modelo Niton XL3t. Os parâmetros instrumentais utilizados foram: voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μ A, 2W de potência e tempo de medida de 60 segundos. A área de varredura da amostra foi de 7 mm² cuidadosamente selecionada por meio da câmera CCD disponível no instrumento

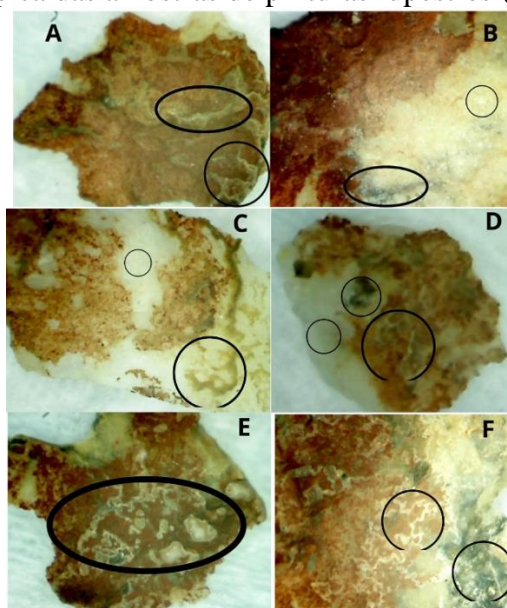
Utilizou-se um equipamento microraman (Bruker, Senterra) equipado com uma câmera CCD para realizar as análises mineralógicas. As análises foram realizadas sem pré-tratamento da amostra, em triplicata, com incidência do laser diretamente nos fragmentos contendo o pigmento. Um feixe de laser de comprimento de onda de 785 nm e uma potência de 25 mW foi utilizada para excitar as amostras.

Resultados e Discussão

Microscopia óptica

A Figura 1 mostra o resultado do exame obtidos por microscopia óptica dos pigmentos vermelhos que revela uma heterogeneidade e superfície irregular com presença de manchas brancas (eflorescência salina), manchas pretas (matéria orgânica) e grãos de quartzo (manchas brilhantes). Por meio dos exames fica evidenciado que a porosidade da rocha propiciou que os pigmentos se aderissem nos interstícios do suporte, assegurando o espalhamento contínuo da tinta, que possivelmente foi aplicada de forma líquida, ou seja, trata-se de uma suspensão em que se utilizou uma maior proporção de diluente do que de pigmento. Foi observado também desgaste das pinturas, provavelmente, devido a fatores naturais como os climáticos bem como a presença de eflorescência salinas.

Figura 1: análise microscópica das amostras de pinturas rupestres (50x).



Análise por espectrometria de Fluorescência de Raios X

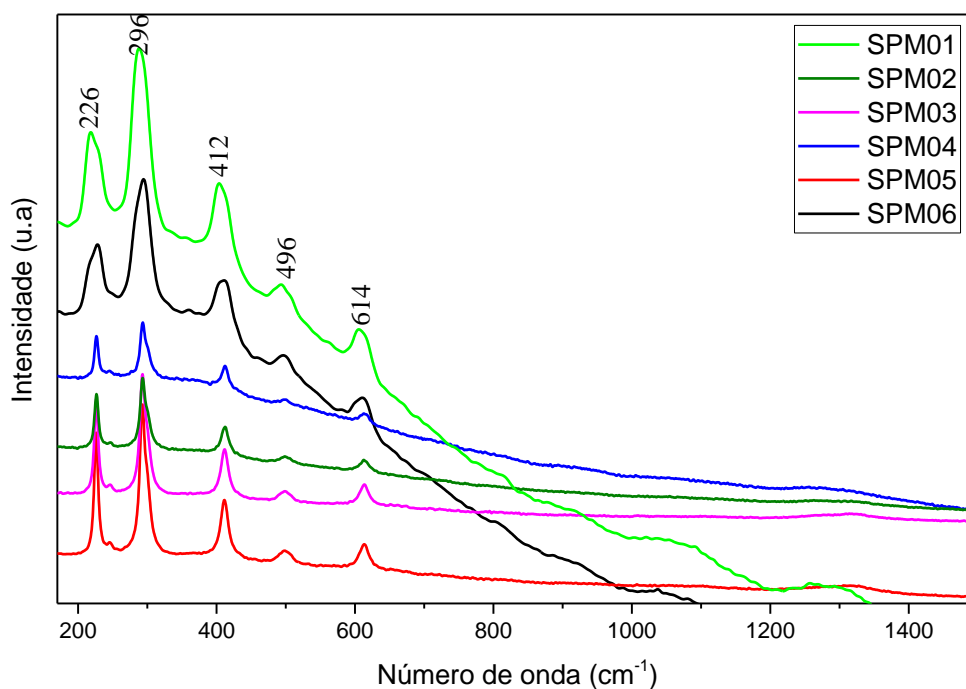
A análise química elementar de seis amostras determinadas pela FRX verifica-se a presença de minerais silício (Si), alumínio (Al), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K) e cálcio (Ca); os quais correspondem à constituição arenítica do substrato rochoso uma vez que alguns destes podem ser observados em concentrações elevadas na amostra da parede rochosa. No entanto, alguns elementos inequivocamente podem ser associados a composição elementar dos pigmentos vermelhos, devido principalmente a concentração ser superior ao do substrato, como o ferro (Fe), cálcio (Ca) e enxofre (S).

Observou-se que a amostras SPM02, SPM03 e SPM05 apresentou quantidade de Ferro em maior proporção, sendo 12,97%, 19,40% e 14,68% respectivamente quando comparada ao teor do suporte rochoso. Esses resultados inferem que quanto maior a concentração do pigmento, ou seja, hematita maior é a quantidade do elemento Fe, uma vez que a quantidade de diluente e de pigmento era um fator levado em conta durante o preparo das tintas. As amostras SPM01, SPM04 e SPM06 verificou uma menor quantidade, sendo 7,233%, 4,299% e 7,844% respectivamente, dados inferiores ao das amostras de SPM02, SMP03 e SPM05, o que reforça a hipótese de desgaste natural da tinta.

Raman

Os espectros Raman das amostras são demonstrados na Figura 2 e mostram as bandas inerentes da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em 226, 296, 412, 496, 614 cm^{-1} (Moura et al. 2022 e Ozan et al. 2020) e correspondem aos modos de vibração A_{1g} (1), E_g (2), E_g (3), A_{1g} (2) e E_g (4) respectivamente (De Faria et al, 1997; Serrano et al, 2017; Kurniawan et al, 2019). Os dados obtidos corroboram com a detecção elementar obtidos por FRX que demonstrou o ferro como um dos principais componentes das amostras analisadas. Dessa forma, a hematita é a substância utilizada nas pinturas rupestre do sítio Pedra do Maçaranduba sendo essa um dos principais componentes dos ocre naturais que têm sido empregados desde a pré-história em pinturas.

Figura 2: Espectro Raman das seis amostras coletadas no sítio Pedra do Maçaranduba.



Conclusão

A análise da composição química elementar mostrou que os pigmentos rupestres foram preparados por minerais a base de ferro. As análises mostraram que essa variedade na tonalidade dos pigmentos está relacionada principalmente pelo teor de ferro presente nas amostras. A composição mineralógica para as amostras pigmentantes se trata de uma matéria-prima a base de hematita, ou seja, o homem pré-histórico retirava de fontes naturais disponíveis em sua volta para preparo de sua arte. Por fim, os exames microscópicos realizados permitiram avaliar as características em que a arte rupestre se encontrava, concluindo que as pinturas foram produzidas com tintas no estado mais líquido (suspensão com mais diluente do que matéria-prima) que conseguiu aderir no suporte rochoso.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao IPHAN (Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional), a Capes (Coordenação de Pessoal de Aperfeiçoamento de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico)

Referências

- ALVES, L. T.; BRITO, L. M. A. M.; LAGE, M. S. C. M. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova*, 34, 181-185, 2011.
- CAÑOLES, M. F. Archaeological analyses of pigmenting materials, a case study on Initial Late Holocene hunter-gatherers from North-Central Chile. *Journal of Archaeological Science*, 36, 2021.
- CHANTERAUD, C.; CHALMIN, E.; LEBON, M.; SALOMON, H.; JACQ, K.; NOÛS, C.; DELANNOY, J. J.; MONNEY, J. Contribution and limits of portable X-ray fluorescence for studying Palaeolithic rock art: a case study at the Points cave (Aiguèze, Gard, France). *Journal of Archaeological Science*, 37, 2021
- DE FARIA, D.L.A.; VENÂNCIO, S.S.; DE OLIVEIRA, M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28, 873–878, 1997.
- HAMDAN, A. M.; LUCARINI, G.; TOMASSETTI, C. M.; MUTRI, G.; SALAM, W.; HASSAN, M. S.; BARICH, E. B. Searching for the Right Color Palette: Source of Pigments of the Holocene Wadi Sura Paintings, Gilf Kebir, Western Desert (Egypt). *African Archaeology*, 38, 25–47, 2021.
- KURNIAWAN, R.; KADJA, M. T. G.; SETIAWAN, P.; BURHAN, B.; OKTAVIANA, A. A.; RUSTAN.; HAKIM, B.; AUBERT, M.; BRUMM, A. A Chemistry of prehistoric rock art pigments from the Indonesian island of Sulawesi, *Microchemical Journal*, 146, 227–233, 2019.
- LAGE, M. S. C. M. Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, 2, 89-101, 1997.
- MORTIMORE, J. L.; MARSHALL, L. R.; ALMOND, M. J.; HOLLINS, P.; MATTHEWS, W. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 1179-1188, 2004.
- MOYO, S.; MPHUTHU, D.; CUKROWSKA, E.; HENSHILWOOD, S. C.; NIEKERK, V. K.; CHIMUKA, L. Blombos Cave: Middle Stone Age ochre differentiation through FTIR, ICP OES, ED XRF and XRD. *Quaternary International Part-B*, 404, 20–29, 2016.
- ROSINA, P.; GOMES, H.; COLLADO, H.; NICOLI, M.; VOLPE, L.; VACCARO, C. Micro-Raman spectroscopy for the characterization of rock-art pigments from Abrigo del Águila (Badajoz – Spain). *Optics and Laser Technology*, 102, 274–281, 2018.
- SERRANO, J.F. A.; FERNÁNDEZ, O. R. DE LA F.; GARCÍA, M.A. A novel route to obtain metal and oxide nanoparticles co-existing on a substrate, *Mater. Today Chemical*, 4, 64–72, 2017.