

EXPLORANDO A OCUPAÇÃO HUMANA NO LITORAL PIAUIENSE: ANÁLISE QUÍMICA DE FÓSFORO E PIGMENTOS RUPESTRES NO SÍTIO ARQUEOLÓGICO QUICÉS

Wilkins O. de Barros¹; Benedito B. F. Filho¹, Ingrid Lorrana da Silva Gomes¹, Danyel Douglas Miranda de Almeida², Roberia Lisboa Reis³; Maria Zilda de Oliveira Conceição Lima⁴

(1) Departamento de Química - Universidade Federal do Piauí (UFPI) Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Ininga, Teresina - PI, 64049-550, Brasil

(2) Departamento de Antropologia e Arqueologia – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Pampulha, Belo Horizonte – MG - 31270-901, Brasil

(3) Programa de Pós-graduação em Arqueologia, Universidade Federal do Piauí (UFPI) Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Ininga, Teresina - PI, 64049-550, Brasil

(4) Programa de Pós-graduação em Análise e Planejamento Espacial – Instituto Federal do Piauí (IFPI) – Centro, Teresina – PI – 64000-040, Brasil

Palavras-Chave: Fósforo Antropogênico; Pigmentos Rupestres; Fluorescência de raios X

Introdução

Segundo BRUNET (1987) arte rupestre é caracterizada pela aplicação de pigmentos ou gravações em suportes rochosos fixos, representando uma das mais antigas formas de expressão cultural e artística do ser humano. Encontrada globalmente, essas manifestações variam em estilo, técnica e composição, sendo consideradas, na era moderna, como exemplos únicos de tecnologia empregada na expressão da subjetividade humana. Os pigmentos e gravuras rupestres são resultado de técnicas que envolvem o uso de materiais como galhos, penas e folhas, ou aplicados diretamente sobre as rochas, variando em consistência, do mais líquido ao pastoso (PROUS, 2013; DE CEZARO, 2011).

O estudo da ocupação humana por meio da análise de sedimentos começou na década de 1930 com o químico sueco Svante Arrhenius, cujos trabalhos serviram como base para o desenvolvimento de métodos modernos de arqueologia sedimentar (CAVALCANTE, 2012). Atualmente, a análise geoquímica do solo é amplamente utilizada para detectar traços de atividades humanas, sendo um dos métodos mais aplicados a análise da mobilidade do fósforo (P). A presença de fósforo antropogênico é um indicador importante, uma vez que ele se transforma em fosfatos insolúveis de origem biológica, relacionados ao descarte de restos alimentares, vegetais, excrementos e enterramentos (MOURA, 2021).

O sítio arqueológico Quicés, selecionado para este estudo, está localizado no município de Luís Correia, a aproximadamente 350 km da capital, Teresina. Essa região do litoral piauiense apresenta registros históricos que apontam a ocupação por índios da etnia Tremembé durante o período colonial, evidenciada por fragmentos cerâmicos e outros artefatos. No entanto, os registros de arte rupestre na região são escassos e demandam análises químicas e mineralógicas para sua correta caracterização.

O objetivo deste estudo foi analisar a composição elementar dos pigmentos e sedimentos do sítio arqueológico Quicés, buscando compreender o contexto de ocupação humana no local. Especificamente, o estudo visou determinar se o sítio foi utilizado de forma esporádica, para atividades ritualísticas ou cerimoniais, ou se serviu como local de abrigo permanente. Para isso, foram realizadas análises comparativas entre os dados obtidos e outros estudos na área, contribuindo para a construção de um acervo documental que poderá servir como base para futuras campanhas de pesquisa.

Material e Métodos

A metodologia seguiu as etapas de exame in situ das amostras por registro fotográfico, coleta de sedimentos e pigmentos, georreferenciamento do local e análises laboratoriais.

Procedimentos de Coleta

Foram coletadas amostras de pigmentos do painel rupestre e sedimentos da área de influência. Para a coleta dos sedimentos, cavadeiras articuladas foram utilizadas para perfurar o solo em intervalos de 10 cm até uma profundidade de 70 cm, com as amostras armazenadas em sacos plásticos. Um branco analítico foi coletado a 210 m do painel. As amostras de pigmentos foram retiradas de quatro pontos do painel para análises químicas.

Análises químicas

As análises de fósforo nos sedimentos e de elementos químicos nos pigmentos foram realizadas por fluorescência de raios X portátil (pFRX). Utilizou-se um espectrômetro p-ED-XRF (Thermo Fisher Scientific Niton XL3t Ultra), com tubo de ânodo de prata e detector de deriva de silício com os quatro filtros ligados em tempo total de 60 segundos. Para a determinação de fósforo, os filtros "main" e "light" foram aplicados com tempo total de 95 segundos, utilizando colimadores de 32 mm e microfilmes de polipropileno de 4 μm . As amostras foram previamente secas e peneiradas a 60 μm .

Análise de pH e Condutividade

Os sedimentos foram peneirados a 75 μm e 2 g de cada amostra foi misturada em 100 mL de água destilada, sendo agitada e deixada em repouso por 3 horas. O pH e a condutividade foram determinados usando um medidor multiparâmetro de bolso (Combo Basic Akso AK90). As medições foram realizadas após calibração do equipamento com soluções padrão de pH 4,01, 7,01 e 10,05.

Exames microscópicos

As análises morfológicas dos pigmentos e da rocha suporte foram realizadas com um microscópio USB portátil (ProScope HR CSI) com aumento de 50x. A iluminação utilizada foi de luz branca fria, permitindo a distinção entre pigmento e suporte rochoso. Os pontos examinados foram registrados e catalogados para posterior análise.

Resultados e Discussão

A análise dos paleossedimentos revelou concentrações de fósforo (P) com o pico $K\alpha$ registrado em 2,015 keV. Utilizando a equação de Moura et al. (2020), as intensidades de fluorescência foram convertidas para concentrações de fósforo (mg g^{-1}). A Figura 1 apresenta a distribuição de fósforo nas diferentes profundidades estudadas. Nas camadas superficiais (0-20 cm), os valores mantiveram-se homogêneos, variando entre 1,23 mg g^{-1} e 1,35 mg g^{-1} , não sugerindo uma intervenção antropogênica significativa.

Figura 1: Resultado das análises de fósforo obtidos por Espectrometria de Fluorescência de raios X para amostras de sedimento do sítio Quicés, mostrando a coloração e valores de fósforo presente em cada nível do solo

0	Branco Analítico	0	Poço Teste 1	0	Poço Teste 2	0	Poço Teste 3
(cm) 0	1,49 ± 0,08 mg g ⁻¹	(cm) 0	1,36 ± 0,08 mg g ⁻¹	(cm) 0	1,46 ± 0,01 mg g ⁻¹	(cm) 0	1,45 ± 0,05 mg g ⁻¹
10	1,47 ± 0,02 mg g ⁻¹	10	1,44 ± 0,00 mg g ⁻¹	10	1,36 ± 0,03 mg g ⁻¹	10	1,50 ± 0,03 mg g ⁻¹
30	1,46 ± 0,07 mg g ⁻¹	30	1,25 ± 0,06 mg g ⁻¹	30	1,35 ± 0,04 mg g ⁻¹	30	1,27 ± 0,03 mg g ⁻¹
50	1,40 ± 0,01 mg g ⁻¹	50	1,80 ± 0,03 mg g ⁻¹	50	1,33 ± 0,02 mg g ⁻¹	50	1,29 ± 0,02 mg g ⁻¹
70	1,78 ± 0,03 mg g ⁻¹	70	1,48 ± 0,05 mg g ⁻¹	70	1,23 ± 0,03 mg g ⁻¹		
	1,29 ± 0,02 mg g ⁻¹		1,30 ± 0,06 mg g ⁻¹				
			1,35 ± 0,01 mg g ⁻¹				

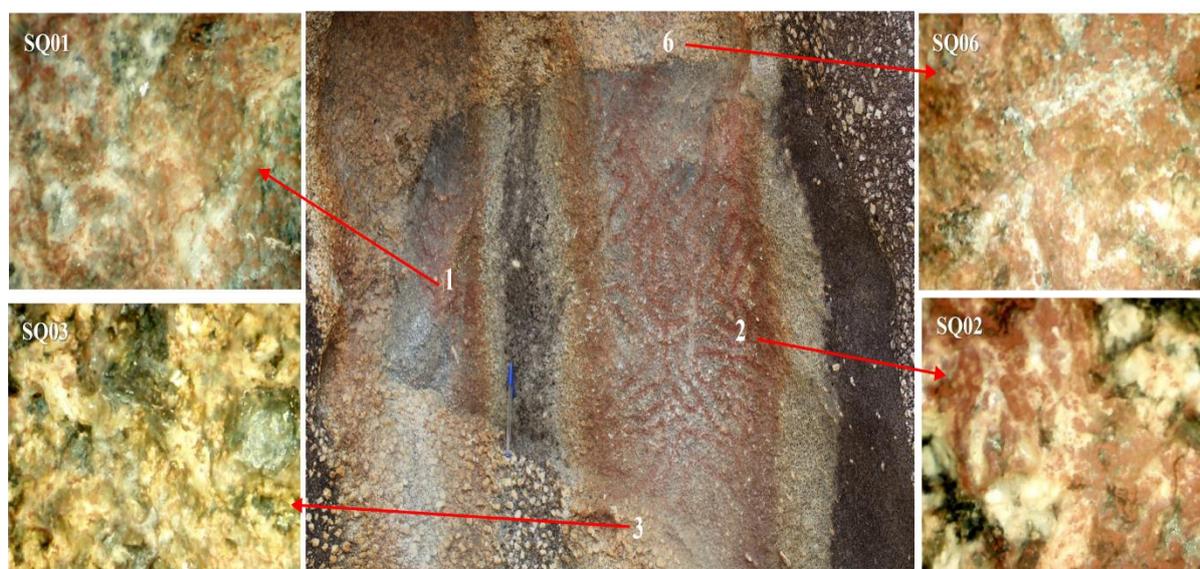
Fonte: Autores, 2024.

No poço teste 1 (PT 01), próximo ao painel arqueológico, as concentrações de fósforo na profundidade de 30-40 cm atingiram 1,667 mg g⁻¹, superiores às médias observadas em outras camadas. Essa profundidade corresponde ao horizonte E (28-56 cm), com solos ricos em argila e sais, favorecendo a retenção de fósforo. A concentração elevada pode indicar uma influência antropogênica, reforçando a hipótese de ocupação humana nesse estrato.

As análises de pH mostraram que os valores variaram de 6,5 a 7,3 nas camadas superficiais, condições favoráveis à formação de fosfatos e à mobilidade de elementos como o manganês (Mn) e o alumínio (Al), comumente associados a processos de deposição orgânica em áreas litorâneas. O pH neutro observado nessas camadas favorece a preservação de materiais arqueológicos, como cerâmicas e ossos, que poderiam ser degradados em ambientes mais ácidos. Estudos de Pimenta et al. (2017) em sítios arqueológicos com solos neutros também indicam menor deterioração de materiais arqueológicos nessas condições. Os resultados de condutividade e salinidade, que mostram uma correlação direta entre ambas as variáveis. As camadas de 10-20 cm no PT 02 registraram os maiores valores de salinidade, o que pode ser atribuído à topografia local e ao transporte natural de sedimentos durante os períodos de chuva. Delgado et al. (2018) destacam que, em ambientes costeiros, a salinidade está diretamente ligada ao transporte de sais e sedimentos, influenciando a mobilidade de elementos no solo.

Na análise dos pigmentos rupestres (Figura 2), foram identificados diferentes graus de adesão e cobertura do pigmento sobre o suporte rochoso. A amostra SQ 01 mostrou baixa aderência, enquanto a SQ 06 apresentou maior espessura e uniformidade na aplicação. Na amostra SQ 03, observou-se uma contaminação por sais, o que levou a uma alteração de cor. O uso de microscopia óptica revelou que, em algumas áreas, o pigmento foi aplicado de forma irregular, com falhas na cobertura, indicando que o material não estava completamente líquido no momento da aplicação.

Figura 2: Pigmento presente no sítio Quicés analisado por microscópio USB com lente de ampliação de 50x

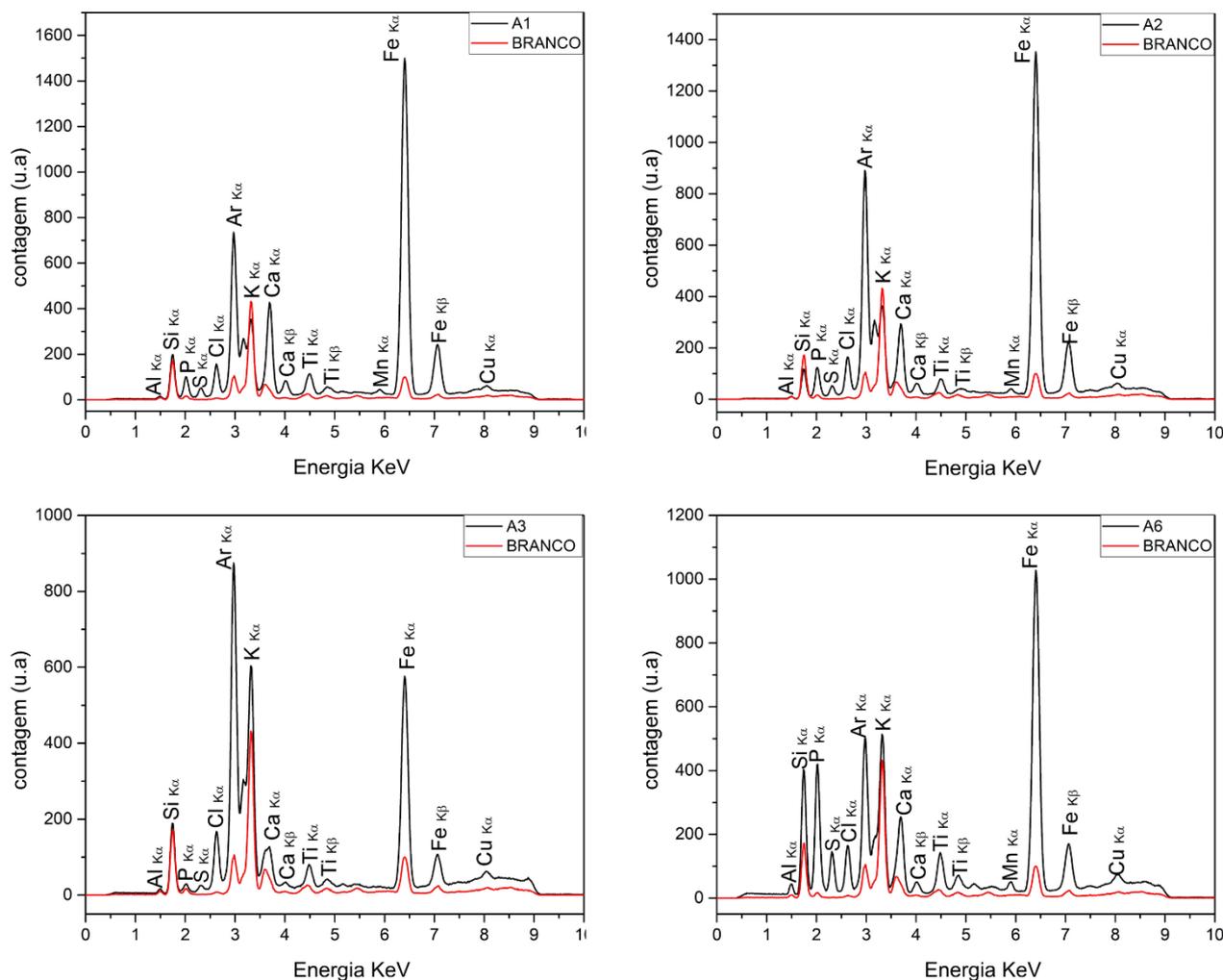


Fonte: Autores, 2024.

A microscopia USB com ampliação de 50x, evidenciou sinais de intemperismo biogeoquímico, principalmente no ponto SQ03, onde foi observada a presença de microrganismos, como líquenes. A degradação biogeoquímica, relatada por Moraes et al. (2016), é uma das principais causas da fragmentação e delaminação das pinturas rupestres em ambientes costeiros.

A análise elementar por pFRX (Figura 3) confirmou que o ferro (Fe) é o principal constituinte dos pigmentos, com variações de intensidade nos diferentes pontos analisados. As amostras A1 e A2, que apresentam maior desgaste visual, registraram os maiores teores de Fe, o que sugere a utilização de uma mesma fonte de pigmento. A amostra A3, que mostrou coloração amarelada, apresentou maior concentração de potássio (K) e cloro (Cl), possivelmente devido à transferência de sais da rocha matriz, típica de ambientes costeiros. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al. (2018), que observaram a presença de Cl em sítios arqueológicos próximos ao litoral.

Figura 3: Espectros de fluorescência de raios x portátil dos fragmentos de amostras analisadas nos Sítio Quicés.



Fonte: Autores, 2024.

Nas amostras A1 e A2, foi detectada a presença de manganês (Mn), elemento associado a pigmentos de cor preta, embora em concentrações baixas. O Mn, geralmente encontrado em pinturas rupestres escuras, pode estar relacionado a processos naturais de deposição ou ser um resquício de componentes usados na elaboração dos pigmentos. Segundo Santos et al. (2020), a detecção de Mn em níveis baixos é típica de pinturas rupestres em áreas de alta umidade, como o sítio Quicés.

Apesar das inúmeras marcas de arrasto d'água e presença de insetos construtores localizados no painel a pintura apresenta um bom estado de conservação, sendo facilmente identificada, não sendo notado desgaste por raios ultravioleta, tem pouca ou nenhuma erosão eolítica, não sendo registrados ventos com velocidade maior que 2 km/h, nem foram localizados descartes ao redor da área onde se encontra o sítio, mesmo ficando a menos de 500 metros de área residencial.

Conclusões

Os resultados deste estudo indicam que o sítio arqueológico Quicés foi utilizado como local de passagem pelo homem pré-colonial, evidenciado pela elevada concentração de fósforo antropogênico no ponto PT01, em frente ao painel de arte rupestre, a uma profundidade de 30-

40 cm. O teor de fósforo ($1,800 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$) é superior aos valores típicos dessa faixa nos sedimentos litorâneos ($1,429 \text{ mg g}^{-1}$ a $1,667 \text{ mg g}^{-1}$). As análises de pH e condutividade confirmam que o solo, com pH médio de 6,30, é favorável à preservação de vestígios arqueológicos e não mostra sinais de contaminação recente. A condutividade também sugere a presença de sais que favorecem a retenção de fósforo no solo, indicando a formação de compostos estáveis, reforçando a presença de fósforo antropogênico ao longo do tempo. Quanto aos pigmentos das pinturas rupestres, as análises indicam que a tinta tinha uma consistência pastosa, com aplicação direta no suporte rochoso sem preparo prévio. A aderência variável da tinta e a composição química das amostras sugerem o uso de diferentes fontes de ocre.

Referências

- AGUIAR, R. B. de; GOMES, J. R. de C. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea, estado do Piauí: diagnóstico do município de Picos. CPRM, 2004.
- ALVES, T. L. et al. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova*, v. 34, p. 181-185, 2011.
- BRUNET, J.; VIDAL, P.; VOUVÉ, J. *Conservation de l'art rupestre: deux études, glossaire illustré*. 1987.
- CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M. Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos. (2012). 205 f. 2012. Tese de Doutorado. PhD Thesis-Federal University Minas Gerais, Chemistry Department.
- DA SILVA DUTRA, A.; DO AMARAL PEREIRA, R. M. F. O município de Cajueiro da Praia (PI), Brasil: características naturais e a conservação de um patrimônio socioambiental. *Resgate: Revista Interdisciplinar de Cultura*, v. 23, n. 2, p. 57-68, 2015.
- DE CEZARO, H. S. et al. A arte rupestre do extremo sul catarinense: o caso do sítio Malacara I–Santa Catarina–Brasil. *Tecnologia e Ambiente*, v. 17, 2011.
- MOURA, J. I. de et al. Determinação de fósforo em paleossedimentos empregando espectrometria de fluorescência de raios-x portátil. *Química Nova*, v. 44, n. 2, p. 198-204, 2021.
- PROUS, A. Le plus ancien art rupestre du Brésil central: état de la question. *Palethnologie. Archéologie et sciences humaines*, n. 5, 2013.
- TEIXEIRA, P. C. et al. *Manual de métodos de análise de solo*. 2017.
- VILARINHO, K. G.; MENEZES, M. R.; VIEIRA, V. de C. B. Análise espaço-temporal da expansão urbana no município de Cajueiro da Praia-Piauí. *Research, Society and Development*, v. 12, n. 6, p. e25712642308-e25712642308, 2023.