

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PIGMENTOS EM PINTURAS RUPESTRES: UMA ANÁLISE UTILIZANDO FRX E RAMAN NO SÍTIO ARQUEOLÓGICO FURNA DO QUEBRA PERNA - PI

Kamila B. Uchôa¹; Wilkins O. de Barros¹; Benedito B. Farias Filho¹; Tetisuelma I. Alves²; Gabrielly J. V. Silva³

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

(2) Departamento de Química - Instituto Federal do Maranhão (IFMA) Campus Bacabal - Areial, Bacabal, - MA - 65700-000 -, Brasil

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

Palavras-Chave: Pigmentos Rupestres; Fluorescência de raios X; Espectroscopia Raman

Introdução

Com o avanço da ciência, a arqueometria emergiu como uma área interdisciplinar que une a arqueologia e as ciências naturais, aplicando métodos científicos para a análise de materiais arqueológicos. A arqueoquímica, um ramo da arqueometria, tem se destacado por revelar aspectos sociais e culturais do passado por meio da análise da composição química e mineralógica de vestígios arqueológicos, enriquecendo o entendimento histórico (CIARLO E ARGUESO, 2019).

A caracterização de pigmentos em arte rupestre por meio de técnicas analíticas vem ganhando relevância, especialmente devido à importância cultural dessas manifestações. A utilização de técnicas não destrutivas, como a espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e a espectrometria Raman, permite a análise precisa da composição química e mineralógica das pinturas sem causar danos às superfícies estudadas (BOMMEAU et al., 2016). Essas técnicas, ao serem combinadas, oferecem uma compreensão aprofundada sobre os pigmentos, fixadores e aglutinantes utilizados nas tintas pré-históricas, além de contribuir para a formulação de estratégias de preservação e conservação dos sítios arqueológicos (CAVALCANTE, 2018). A FRX, por sua vez, é uma técnica elementar amplamente empregada em estudos arqueométricos, principalmente por sua portabilidade e caráter não invasivo, permitindo a análise *in situ*. Já a espectrometria Raman complementa esses estudos ao fornecer informações moleculares através do espalhamento inelástico da luz, sendo igualmente valorizada por sua natureza não destrutiva (KRUMMENAUER, 2017; VANDENABEELE et al., 2007).

Este trabalho busca aplicar essas metodologias para a análise arqueométrica de pinturas rupestres vermelhas e pretas encontradas no Sítio Furna do Quebra Perna, utilizando técnicas de FRX e Raman, com o objetivo de caracterizar a composição químico-mineralógica dos pigmentos pré-históricos. O estudo visa contribuir para o entendimento dos processos tecnológicos envolvidos na produção das pinturas, assim como auxiliar na formulação de estratégias de conservação para esse importante patrimônio cultural.

Material e Métodos

Amostragem

Quatro amostras de pigmentos rupestres foram coletadas de áreas previamente degradadas das superfícies rochosas, seguindo protocolos estabelecidos pelo grupo de pesquisa, que priorizam a preservação dos vestígios arqueológicos. As amostras, de dimensões milimétricas, foram removidas com o auxílio de ferramentas e armazenadas em frascos

plásticos limpos e secos. O material coletado não gerou danos significativos aos painéis, mas grandes o bastante para atender às exigências das análises laboratoriais.

Análises Geoquímicas

As análises de pFRX foram realizadas para compreender as propriedades química elementares dos pigmentos rupestres, o aparelho utilizado foi um espectrômetro da Thermo Fisher Scientific, modelo Niton XL3t Ultra portátil, equipado com tubo de raios-X com um anodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD). O tubo possui uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μ A e 2W de potência, apresenta uma câmera CCD acoplada que permite visualizar o ponto no qual foi feita a medida e registrá-lo junto ao resultado analítico.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos pigmentos rupestres foram obtidos em um sistema de micro-Raman, utilizando um laser de argônio operando a 758 nm e 200 mW de potência de saída. A análise foi realizada em modo de retroespalhamento, com um espectrômetro triplo T64000 (Jobin Yvon Horiba) acoplado a um sistema CCD para a detecção da radiação espalhada. A fenda do espectrômetro foi ajustada para uma resolução de 2 cm^{-1} , e o feixe foi focado na amostra com o auxílio de um microscópio Olympus BX40. Foram coletados espectros nas regiões de 100 a 900 cm^{-1} , com 4 acumulações de 60 segundos e intervalos de 5 minutos entre cada medição.

Microfotografia: camada pictórica

As amostras coletadas foram submetidas a exames óptico-visuais com o auxílio de um microscópio digital portátil USB ProScope HR CSI Science Level 2. As lentes de ampliação de 30x e 50x foram utilizadas para observar a camada pictórica e a morfologia superficial dos pigmentos.

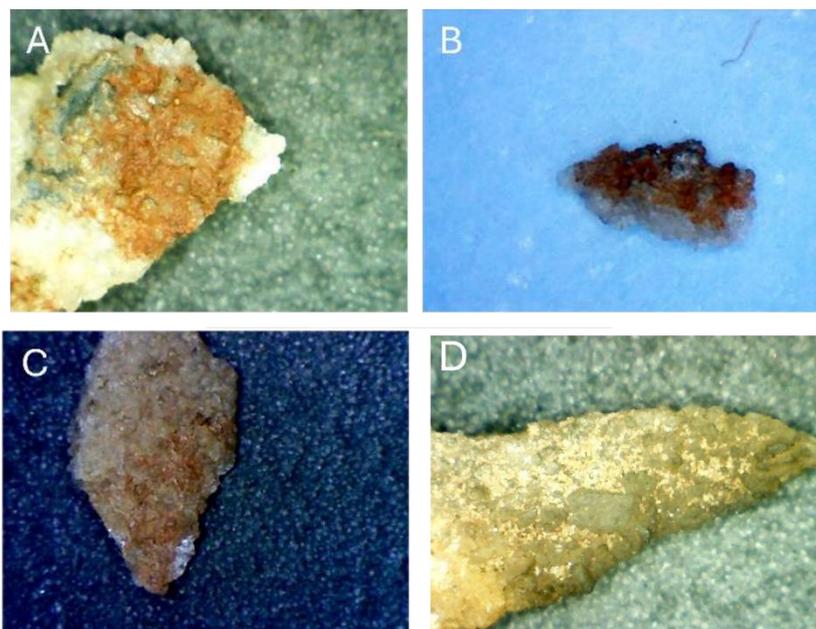
Resultados e Discussão

O sítio arqueológico Furna do Quebra Perna (latitude -6,5706345621582, longitude -41,829302660436), localizado no município de Morro Vermelho, é constituído por uma formação rochosa com pinturas rupestres de diferentes cores e tonalidades. As figuras incluem grafismos geométricos, antropomorfos e zoomorfos, sendo predominantemente traços lineares e circulares em vermelho e preto, embora muitas das pinturas estejam degradadas. A degradação é intensificada pela presença de galerias de cupins, impactando significativamente a conservação do painel.

4.2 Microfotografia: camada pictórica

A microfotografia revelou a estrutura da camada pictórica, como mostrado na Figura 1. O pigmento preto apresentou uma superfície irregular, enquanto os pigmentos vermelhos exibiram uma camada mais homogênea, sugerindo uma aplicação líquida mais controlada. Esses resultados confirmam a diferença nas técnicas de aplicação entre os pigmentos, com o preto mostrando maior aderência ao substrato, provavelmente devido à sua espessura.

Figura 1: Microfotografia de pigmentos vermelhos (A), (B), (C) e preto (D) em (50x e 30x).



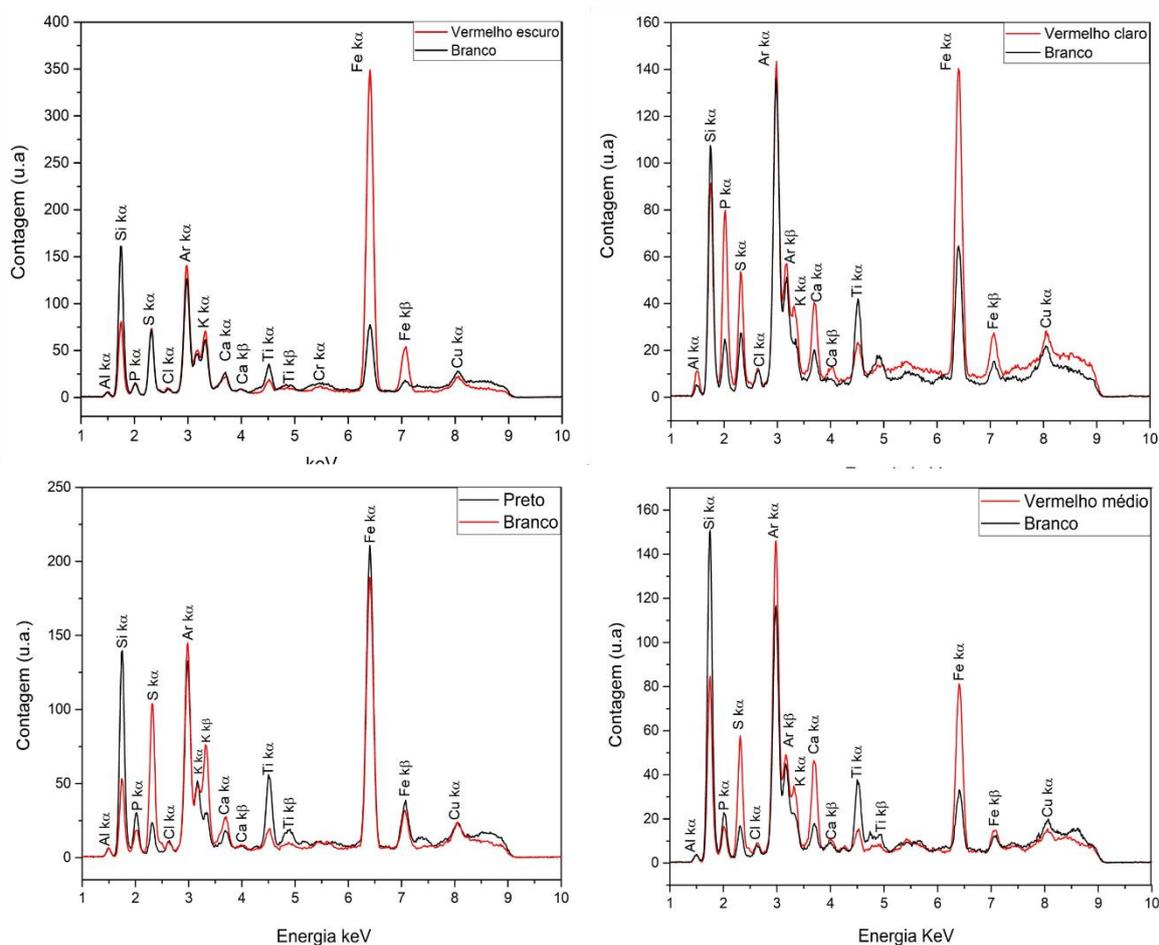
Fonte: Autores, 2024.

As amostras de pigmento vermelho também apresentaram eflorescência salina, uma manifestação de sais que contribui para a degradação das pinturas. Esses sais, conforme relatado por Macedo (2019), promovem a escamação da superfície rochosa e o esfacelamento da camada pictórica, prejudicando a integridade dos registros rupestres. A presença de manchas brancas nos pigmentos vermelhos é um indicativo desse processo.

4.3 Análise Química Elementar (pFRX)

Os resultados da análise por fluorescência de raios X portátil (pFRX) revelaram a composição elementar dos pigmentos em diferentes pontos das pinturas rupestres (Figura 2). A variação foi observada principalmente na intensidade dos picos de elementos presentes em todas as amostras, como silício (Si), ferro (Fe), potássio (K), cálcio (Ca), enxofre (S), fósforo (P), alumínio (Al), e titânio (Ti).

Figura 2: Espectros de fluorescência de raios X portátil dos fragmentos de amostras analisadas sítio arqueológico Furna do Quebra Pernas.



Fonte: Autores, 2024.

Os teores de (Si) variaram expressivamente, indicando que a cobertura pictórica difere entre as amostras. O pigmento vermelho médio apresentou uma fixação menos efetiva, com maior contribuição do substrato rochoso, enquanto o pigmento preto apresentou forte aderência, confirmada por análises de microscopia USB. O (Fe), identificado como principal pigmento mineral nos vermelhos, está presente em maior concentração na amostra de vermelho escuro, corroborando com Cavalcante (2012), que atribui sua presença à formação de ocre.

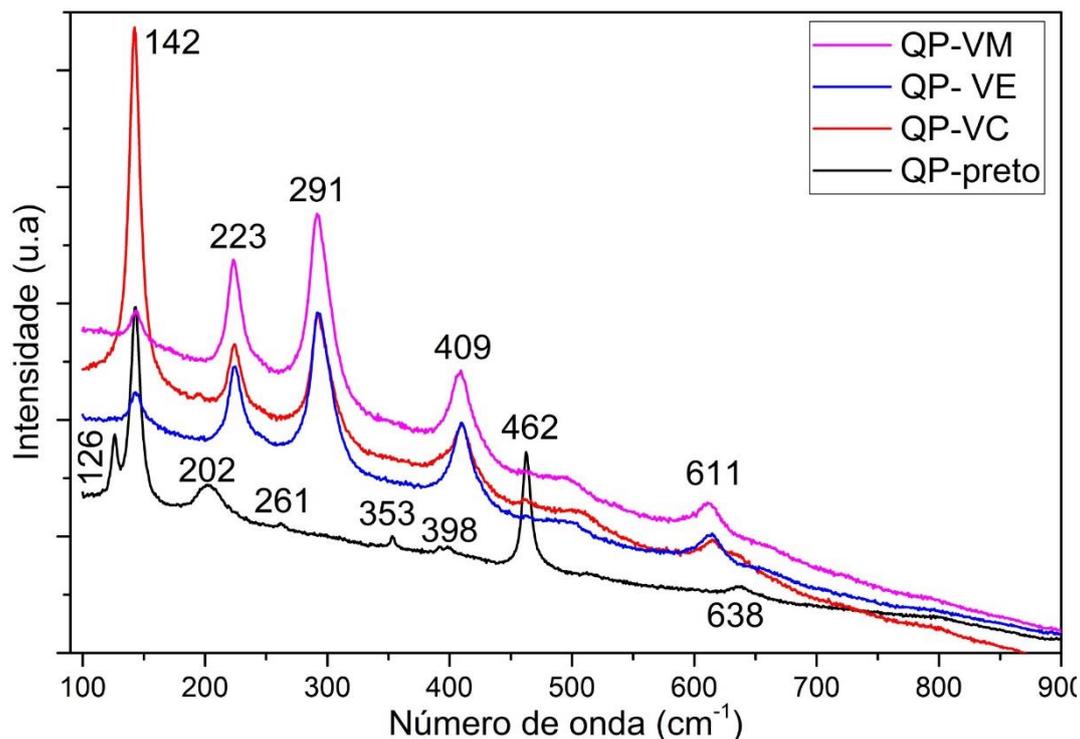
Já no pigmento preto, os níveis de Ferro foram semelhantes ao branco analítico (suporte), sugerindo que sua composição poderia ser derivada de materiais orgânicos queimados, como carvão ou ossos, ao invés de óxidos de ferro, como apontado por Melo (2007). A ausência de manganês (Mn), elemento também utilizado para pigmentos pretos, reforça essa hipótese. Os níveis de (K) e (Ca) foram associados à eflorescência salina, um processo natural de degradação da rocha (Macedo, 2019). A presença de (S) e (P) nas amostras vermelhas sugere a ação de microflora, como líquens e musgos, que se infiltram nas fendas da rocha, conforme relatado por Cavalcante (2012).

4.4 Espectroscopia Raman

Nas análises realizadas por espectroscopia Raman (Figura 3), os pigmentos vermelhos apresentaram um perfil espectral característico, com picos bem definidos. Foram identificados picos em 126 cm^{-1} e 142 cm^{-1} , associados à presença de anatásio (TiO_2), encontrado em todas as amostras. A presença desse composto pode gerar espalhamento de luz na amostra, provocando leves distorções e variações nos picos observados. Além disso, foi confirmada a presença de hematita (Fe_2O_3), o principal composto responsável pela coloração vermelha das

pinturas rupestres. Os picos relacionados à hematita foram identificados em 223 cm^{-1} , 291 cm^{-1} , 409 cm^{-1} e 611 cm^{-1} , indicando o uso de pigmentos minerais aplicados de forma homogênea, especialmente no pigmento vermelho escuro, que apresentou picos bem definidos (LOPES, 2005).

Figura 3: Espectro vibracional dos fragmentos das amostras do sítio arqueológico Furna do Quebra Pernas



Fonte: Autores, 2024.

Nos pigmentos pretos, foram identificados picos em 202 cm^{-1} , 261 cm^{-1} , 353 cm^{-1} , 398 cm^{-1} e 638 cm^{-1} , que podem estar relacionados à magnetita (Fe_3O_4), um óxido de ferro comum em pigmentos pretos. Os modos vibracionais de baixa frequência da magnetita são típicos em torno de 200 cm^{-1} . Um pico em 462 cm^{-1} sugere a presença de quartzo (SiO_2), um componente comum no substrato rochoso ou como impureza. A identificação desses compostos nos pigmentos vermelhos e pretos reforça a hipótese de que as tintas utilizadas eram de origem mineral, aplicadas diretamente sobre a rocha.

Conclusões

As análises arqueométricas realizadas no sítio Furna do Quebra Perna permitiram a caracterização detalhada dos pigmentos utilizados nas pinturas rupestres, contribuindo significativamente para o entendimento dos processos tecnológicos e das práticas culturais dos povos pré-históricos da região. O uso de técnicas não destrutivas, como a pFRX e a espectroscopia Raman, permitiu identificar os principais compostos presentes nos pigmentos vermelhos e pretos, revelando a predominância de hematita (Fe_2O_3) nas tintas vermelhas e magnetita (Fe_3O_4) na tinta preta. A presença de anatásio (TiO_2) em todas as amostras, bem como a identificação de quartzo (SiO_2), indicam a possível influência do substrato rochoso nas pinturas. Esses resultados confirmam o uso de pigmentos minerais pelos grupos pré-históricos, aplicados de forma homogênea sobre a superfície rochosa. Além disso, a sobreposição de pigmentos pretos sobre os vermelhos sugere múltiplos períodos de ocupação e produção artística no sítio. A microfotografia revelou ainda diferenças nas técnicas de aplicação, com o

pigmento preto apresentando maior aderência ao substrato, enquanto o vermelho mostrou-se mais suscetível à degradação, potencialmente agravada pela eflorescência salina.

Referências

- BOMMEAU, A., STAFF, R. A., HIGHAM, T., BROCK, F., PEARCE, D. G., MITCHELL, P. J. Successfully Dating Rock Art in Southern Africa Using Improved Sampling Methods and New Characterization and Pretreatment Protocols. **Radiocarbon**, v.59(03), p.659–677, 2016.
- CAVALCANTE, L. C. Caracterização químico-mineralógica de eflorescências salinas do sítio arqueológico Pedra do Atlas. **Arqueología Iberoamericana**, v. 38, p. 55-60, 2018.
- CAVALCANTE, L. C. D. **Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos**. Tese de doutorado em Química - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2012.
- CIARLO, N. C., ARGUESO, A. Archaeometric and Archaeometallurgical Studies on Historical Shipwrecks: Research Experiences in Argentina. **Journal of Maritime Archaeology**, v.14, p.127. 2018.
- KRUMMENAUER, A. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para análise de açós por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2017.
- LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I- pinturas rupestres**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2005.
- MACEDO, Andréia Oliveira; BARBOSA, Maria Fatima Ribeiro; FELICE, Gisele Daltrini. Agentes Naturais de Degradação em Sítios Rupestres: Exemplos no Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí–Brasil. **Revista Fundamentos**, v. 16, n. 1, 2019.
- MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.
- VANDENABEELE, P., EDWARDS, H. G. M., MOENS, L. A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. **Chemical Reviews**, v.107(3), p.675–686. 2007.