

Conservação de Sítios de Arte Rupestre: resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração no sítio Toca do Pinga da Escada

Luis Carlos Duarte Cavalcante^{1,2},
Renoir Rios de Sousa Abreu²,
Maria Conceição Soares Meneses Lage²,
José Domingos Fabris¹

Resumo

Este trabalho apresenta resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração do sítio de arte rupestre Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. Amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar, espectroscopia de absorção molecular UV-Vis e reações de complexação com tiocianato. As pinturas vermelhas foram preparadas com hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, e as manchas negra e esverdeada consistem essencialmente de líquens e carbonatos.

Palavras-chave: arqueoquímica; arte rupestre; pigmentos pré-históricos.

Abstract

This work presents preliminary results of the chemical study of pigments and deposits of alteration from the rock art site Toca do Pinga da Escada, Serra da Capivara National Park, Piauí, Brazil. Samples were studied using scanning electronic microscopy, energy dispersi-

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. E-mail: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

² Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil. Apoio: CNPq, CAPES e PAPEMIG.

ve spectroscopy, Fourier-transform infrared absorption spectroscopy, elemental analysis, molecular UV-Vis absorption spectroscopy, and complexation reactions with thiocyanate. The red paintings were prepared with hematite, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, and the greenish and negress spots consist essentially of lichens and carbonates.

Key words: archaeochemistry; rock art; prehistoric pigments.

Problemas de conservação de arte rupestre

O Piauí é conhecido internacionalmente devido aos milhares de sítios arqueológicos distribuídos ao longo de seu território, de forma que as pesquisas realizadas na região do Parque Nacional Serra da Capivara, em São Raimundo Nonato, desde 1970, sob a direção de Niéde Guidon (Guidon, 2008, 2007, 2004, 2003, 1984; Guidon et al., 2002; Arnaud et al., 1984), revelaram uma das maiores concentrações de sítios de arte rupestre do mundo.

A beleza e autenticidade das pinturas e gravuras rupestres estão sujeitas a vários problemas de conservação, tanto naturais quanto antrópicos (Lage et al., 2007; Figueiredo e Puccione, 2006; Lage et al., 2004/2005; Lage e Borges, 2003a, 2003b). A rocha suporte, em processo natural de degradação, está exposta à ação das chuvas, vento, sol, dentre outros fatores climáticos que provocam o aparecimento de eflorescência salina (depósito mineral) recobrimdo as pinturas ou arrastando partículas do pigmento, além de ninhos de vespas, galerias de cupins e dejetos de animais típicos da região, como o mocó (*Kerodon rupestris*), por exemplo. A eflorescência salina ocorre quando a rocha perde água de composição com a evaporação, pois essa água migra e arrasta os sais para a su-

perfície, onde se depositam, cobrindo as pinturas e provocando a destruição da parede pintada. Esses depósitos salinos também podem resultar da água da chuva, que escorre do alto da parede e arrasta consigo sais solúveis ou insolúveis, pois ao evaporar deposita esses compostos na superfície rochosa.

Observa-se também corriqueiramente a presença de manchas escuras (depósitos de fuligem) oriundas quase sempre de queimadas no entorno dos suportes pintados ou gravados, bem como de líquens (manchas de cores variadas, em decorrência da associação simbiótica de fungos e algas ou cianobactérias), associados com a presença de umidade.

Plantas grimpantes, presas às rochas, também se constituem em grave problema de conservação, pois suas raízes abrem fissuras, ou preenchem aquelas já existentes no suporte, levando ao alargamento das mesmas e consequentemente causando deslocamentos, além de criarem um microclima favorável à proliferação de microorganismos, bem como podendo avançar sobre os painéis, recobrimdo as pinturas pré-históricas.

Dada a diversidade de problemas supracitados, faz-se necessário o uso de técnicas analíticas cada vez mais avançadas, no sentido de conhecer as características químicas, mineralógicas e microbiológicas, tanto das pinturas quanto dos diferentes depósitos de alteração que impedem a leitura dos painéis gráficos.

O objetivo do presente artigo é relatar os resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração do sítio de arte rupestre Toca do Pinga da Escada.

O sítio estudado

A Toca do Pinga da Escada está situada sob as coordenadas UTM L 755158 e UTM N

9053160, a 387 m de altitude em relação ao nível do mar. É um sítio de pinturas e gravuras rupestres, realizadas no paredão de um estreito *canyon*, que foi um dos afluentes da margem direita do rio fóssil da Serra Branca. A base do paredão, onde estão os painéis de arte rupestre, é protegida por um pequeno teto que forma um abrigo sob rocha de dimensões mínimas, de forma que a linha de chuva passa a 5 m do paredão (Guidon et al., 2007).

A equipe de conservação de arte rupestre assinalou um problema afetando os painéis pictóricos da Toca do Pinga da Escada: a umidade, durante a estação chuvosa, permite o crescimento de líquens sobre gravuras e pinturas (Fig.1). Durante a seca, os líquens morrem e formam

uma película negra que cobre as figuras. Além disso, a parte superior do paredão está muito erodida e nas fendas se desenvolveram vegetais. As raízes de algumas dessas plantas desceram e atingiram a área com arte rupestre (Guidon et al., 2007).

Materiais e Métodos

As amostras de pigmentos e depósitos de alteração (Tabela 1) foram coletadas, etiquetadas e armazenadas em sacos plásticos adequados. A massa das amostras de pigmentos foi da ordem do miligrama e a amostragem foi feita de preferência em áreas já degradadas, visando manter ao máximo a integridade das pinturas que constituem os painéis pré-históricos (Fig. 2).



Fig. 1 - Mancha escura recobrimdo as pinturas

Tabela 1 - Amostras de pigmentos e depósitos de alteração.

Amostra	Descrição
SCAP.06.10	Pigmento vermelho-escuro
SCAP.06.11	Pigmento vermelho-médio
SCAP.06.12	Mancha preta
SCAP.06.13	Mancha verde

As amostras coletadas foram analisadas com as técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar e espectroscopia de absorção molecular UV-visível, esta última

precedida de reação de complexação com tiocianato. Além disso, foram realizados exames sob lupa binocular e microscópio óptico, corte estratigráfico e ensaios analíticos qualitativos, para verificar a presença do íon carbonato.

As micrografias de MEV foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo



Figura 2 - Coleta de amostra de pigmento

JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram depositadas em fita de carbono dupla face e em seguida levadas para um evaporador a vácuo Hitachi, modelo HUS-4GB, no qual se fez passar uma corrente de 40-50 A, para evaporar carbono e formar uma película de espessura de ~250 Å. O vácuo aplicado foi da ordem de 2×10^{-5} a 2×10^{-6} torr de pressão e a camada de carbono foi depositada com a função de permitir a passagem da corrente elétrica e dissipar calor.

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. Neste caso também as amostras foram previamente preparadas com uma película de carbono.

O espectro infravermelho foi registrado em pastilha de KBr, usando um Spectrum BX FTIR Spectrometer da Perkin Elmer. A varredura foi realizada na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 64 scans.

A porcentagem de carbono foi determinada em um analisador elementar CHNS/O Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, com as amostras acondicionadas em cadinhos de estanho.

A análise química qualitativa para verificar a presença do ferro consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L⁻¹, durante 3 horas, e posterior acréscimo do agente complexante, NH₄SCN 1 mol L⁻¹. O produto resultante da reação foi investigado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de lâmpadas em $\lambda = 350,00$ nm, abertura de fenda de 1 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura das amostras. As varreduras foram realizadas no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade

de 600 nm min⁻¹, obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

O exame sob lupa binocular foi realizado em um equipamento Zeiss, modelo Stemi 2000-C, com capacidade de aumento de até 50 vezes.

Para a obtenção dos cortes estratigráficos, as amostras de pigmento foram imersas em uma resina, obtida pela mistura do monômero metil metacrilato com o polímero metil metacrilato, e após corte transversal e polimento com solução de hidróxido de alumínio, as camadas pintadas foram observadas em um microscópio óptico Coleman, modelo XSZ.

O ensaio para o carbonato consistiu em um ataque ácido às amostras com algumas gotas de HCl 6 mol L⁻¹, provocando borbulhamento em decorrência do desprendimento de gás carbônico (Baccan et al., 1990).

Resultados e Discussão

A amostra SCAP.06.11 examinada sob lupa binocular evidenciou presença de manchas escuras recobrando parte da pintura (Fig. 3A) e o corte estratigráfico permitiu observar a presença de nódulos de quartzo, cimentados em uma matriz leitosa muito compacta, compondo o suporte rochoso, além da espessura da camada de pigmento pré-histórico, a qual apresenta-se na forma de um filme descontínuo (Fig. 3B). Essas observações indicaram que não houve preparação prévia da área rochosa para aplicação da tinta.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram mais detalhes da morfologia dessa amostra de pintura, revelando concentrados de hematita (Fig. 3 C e D) semelhantes aos reportados por Pourghahramani e Forssberg (2007).

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (Fig. 3E) exibiu sinais de silício (Si) e oxigênio (O), que constituem o quartzo da ro-

cha, e apontou também a presença de alumínio (Al), magnésio (Mg), potássio (K), cloro (Cl), enxofre (S) e fósforo (P), atribuídos, em parte, a silicatos e em parte a depósitos de alteração. Há ainda um diminuto sinal do ferro (Fe).

Porções da amostra foram submetidas a ataque ácido e postas para reagir com tiocianato,

produzindo o complexo ferro-tiocianato, confirmando assim a presença do ferro no pigmento vermelho-médio (Fig. 3F). Contudo, um ensaio analítico semelhante, feito apenas no suporte rochoso, comprovou que a rocha também é rica em ferro. O espectro eletrônico desse complexo de transferência de carga caracteriza-se por

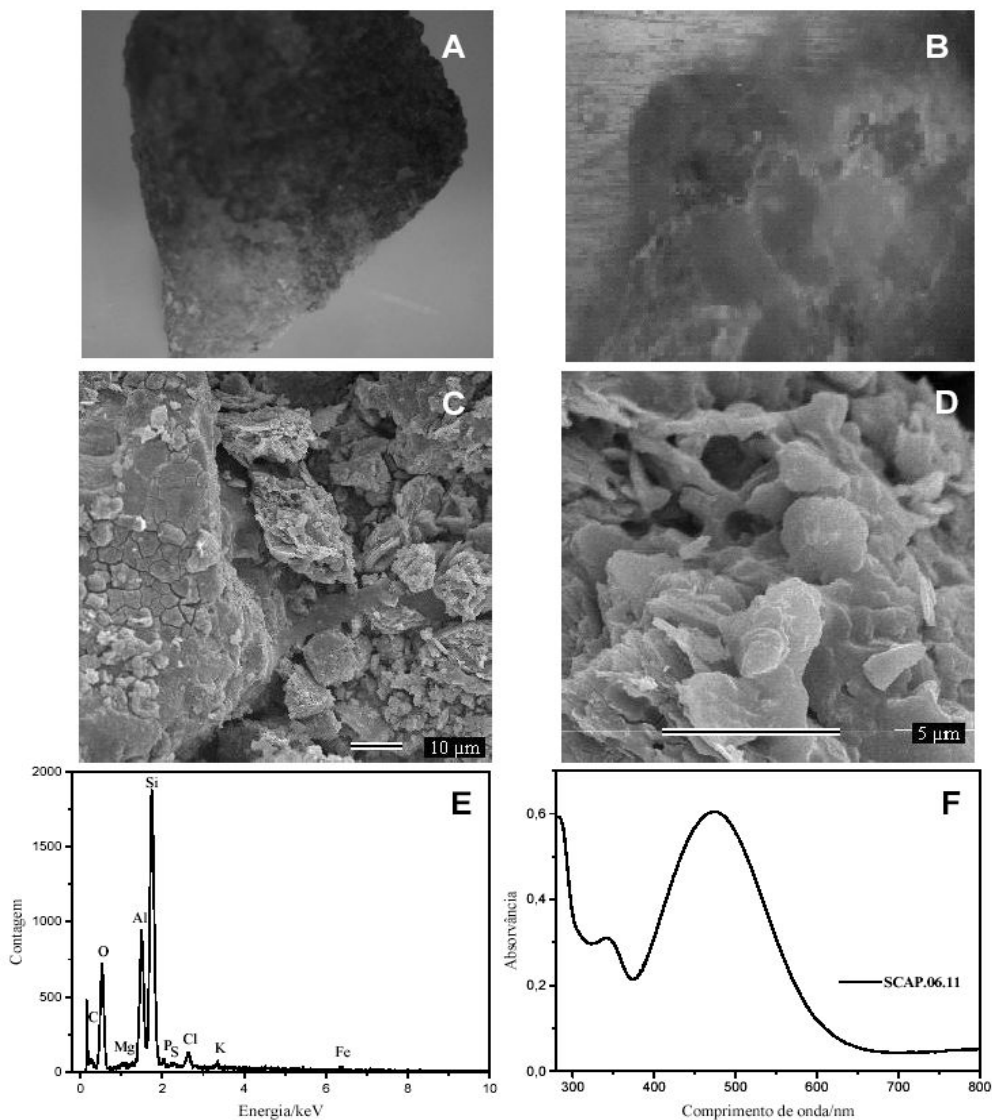


Fig. 3 - Amostra SCAP.06.11. A: imagem de lupa com aumento de 20X; B: corte estratigráfico; C e D: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(C) e 7.000(D) vezes; E: espectro EDS; F: espectro eletrônico.

apresentar uma banda com máximo de absorção próximo de 480 nm (Skoog et al. 2006).

A amostra de pintura com pigmento vermelho escuro, SCAP.06.10, também foi submetida à reação com tiocianato e posterior análise por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. A Fig. 4B mostra o espectro eletrônico que confirmou a presença do ferro.

O estudo por espectroscopia de energia dispersiva da amostra de mancha preta, SCAP.06.12, curiosamente indicou uma alta concentração de cálcio (Ca), fósforo (P) e enxofre (S), bem como sinais de silício (Si) e oxigênio (O), atribuídos ao quartzo da rocha, carbono (C), alumínio (Al), potássio (K), magnésio (Mg) e sódio (Na) (Figura 5 A e B).

O estudo sob lupa binocular (Fig. 5C) revelou alguns pontos brancos, sugerindo que por baixo da mancha preta, poderia haver outro depósito de alteração.

Como relatado antes, Guidon e colaboradoras (Guidon et al., 2007) reportaram manchas pretas e verdes como um grave problema de conservação de arte rupestre na Toca do Pinga da Escada, pois, como consequência da umidade, elas estão avançando cada vez mais sobre as pinturas e gravuras rupestres.

Um ataque ácido com HCl 6 mol L-1

provocou borbulhamento intenso, indicando presença de carbonato e dispersando o material preto no seio da solução. Ao final do ataque ácido, a superfície da rocha ficou exposta (Fig. 5D).

Além disso, a análise elementar constatou a presença de carbono, comprovando que o pico deste elemento nos espectros EDS não deve ser atribuído apenas ao processo de metalização, mas que parte dele é oriunda da mancha preta.

Os sinais de enxofre e fósforo sugerem a presença de restos orgânicos compondo a mancha preta, possivelmente um biofilme de líquens.

A complexação de metais por ácidos líquênicos tem significado importante em processos de desgaste de minerais e rochas que atuam como substrato de líquens. Devido a isso os líquens podem extrair de seus substratos de crescimento os minerais que são necessários ao seu metabolismo. Os cátions inorgânicos podem ser provenientes não somente de substratos de crescimento, mas, também, da contribuição atmosférica e de precipitações (Honda e Vilegas, 1998).

A presença do cálcio, provavelmente na forma de carbonato, parece ser resultante da

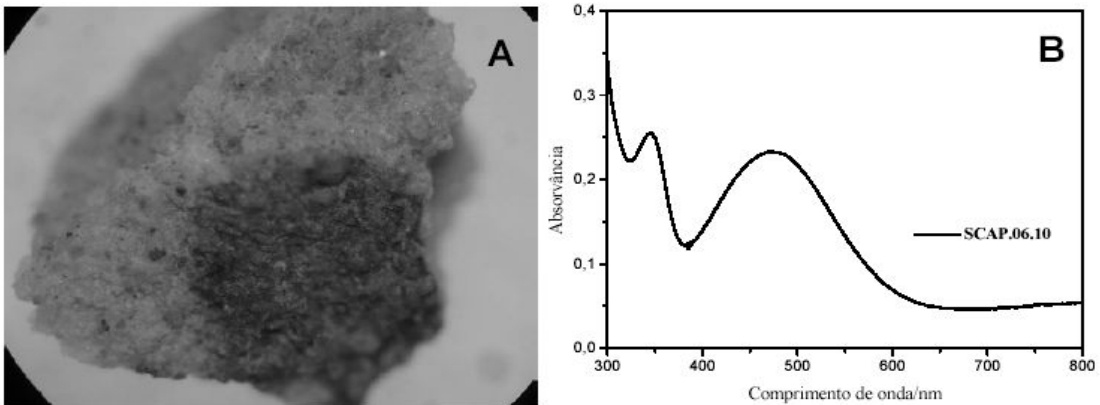


Fig. 4 - Amostra SCAP.06.10. A: imagem de lupa com aumento de 32X; B: espectro eletrônico

ação dos ácidos liquênicos, os quais frequentemente contêm grupos polares tais como OH, COOH, e CHO que favorecem a complexação de cátions.

A amostra de mancha verde, SCAP.06.13 (Fig. 6A), também foi submetida a ataque ácido, contudo não foi verificado nenhum borbulhamento, indicando assim ausência de carbonato.

Os resultados de análise elementar para essa amostra também apontaram presença de carbono.

No mesmo trabalho sobre a Toca do Pinga da Escada, Guidon e colaboradoras (Guidon et al., 2007) associaram o aparecimento das manchas verdes ao período das chuvas e das pretas ao período de seca.

Essa informação associada aos dados obtidos neste trabalho permite apontar para a secreção do ácido oxálico, o qual dissolve o carbonato de cálcio - que muitas vezes cristaliza perto ou mesmo no interior do talo liquênico e, eventualmente, acaba por matar o líquen (Sousa et al., 2005). Essa suposição é favorável ao fato da presença do carbonato de cálcio apenas na mancha preta (biofilme de líquens mortos) e da ausência deste sal na mancha verde (biofilme de líquens em atividade).

O espectro FTIR da amostra SCAP.06.11 (Fig. 6B) revelou bandas características da hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) em 468 e 512 cm^{-1} (Mortimore et al., 2004), indicando que o ferro presente na pintura de cor vermelho-médio encontra-se nessa fase mineral.

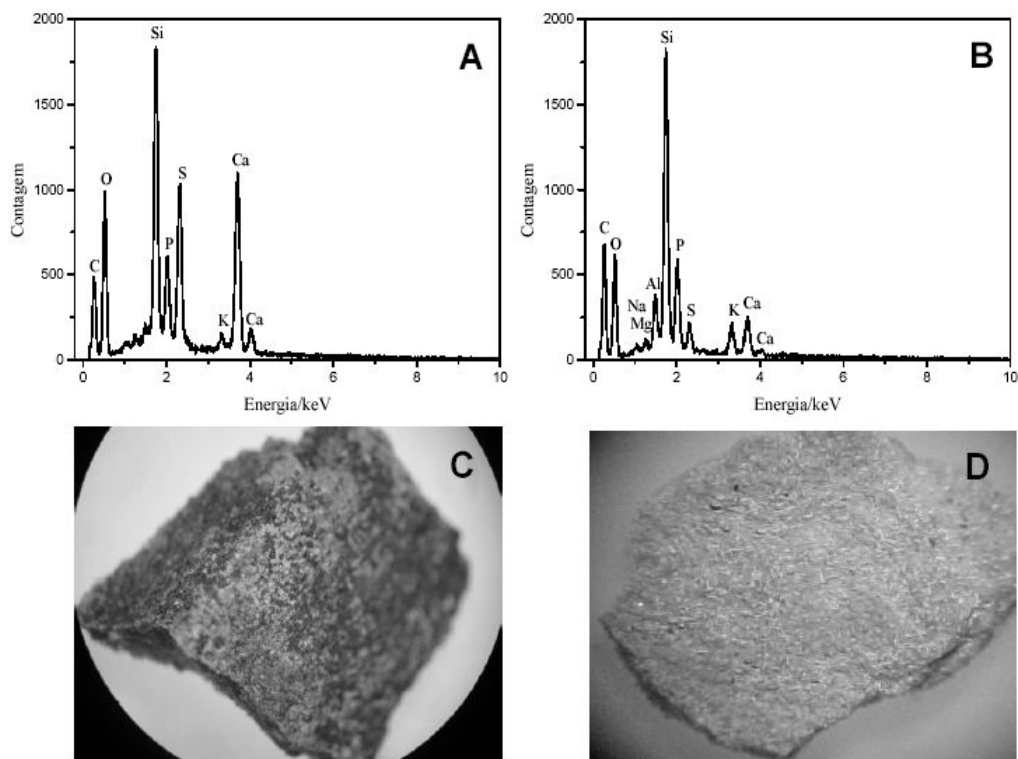


Fig. 5 - Amostra SCAP.06.12. A e B: espectros EDS; C e D: imagens de lupa mostrando a mancha preta (C) e a superfície rochosa após o ataque ácido (D).

Conclusões

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a microscopia eletrônica de varredura indicaram que as pinturas vermelhas da Toca do Pinga da Escada foram realizadas com hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Os exames físicos revelaram que não houve preparação do suporte para aplicação da camada pictórica e que o pigmento encontra-se na forma de um filme descontínuo.

A análise da mancha preta apontou ele-

vados teores de cálcio, fósforo e enxofre e o ataque ácido evidenciou carbonato, indicando a presença de uma película salina por baixo da mancha preta. A camada de sal provavelmente é composta de carbonato de cálcio.

Em síntese, as evidências sugerem que as manchas verde e preta, presentes na Toca do Pinga da Escada, são oriundas de líquens. Os indícios são de que o depósito salino esteja mantendo os líquens verdes e compondo o biofilme preto juntamente com os líquens mortos.

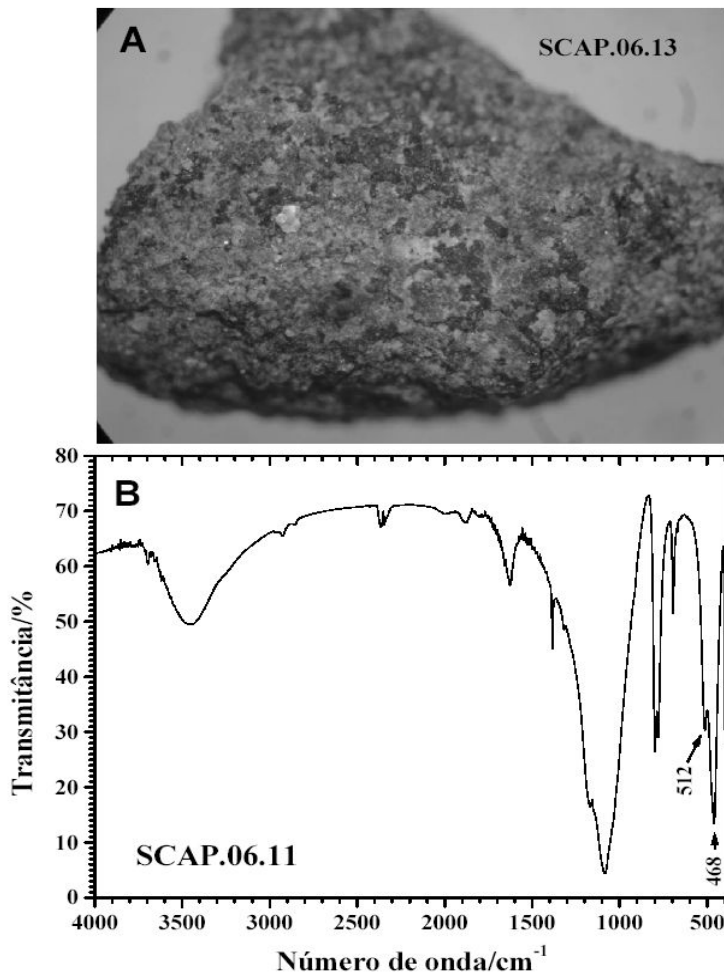


Fig. 6 A: imagem de lupa da amostra SCAP.06.13, Aumento de 25X; B: espectro FTIR da amostra SCAP.06.11.

Referências Bibliográficas

- ARNAUD, M.B. et al. 1984. *L'Aire archéologique du sud-est du Piauí (Brésil)*. Paris, Éditions Recherche sur les Civilisations, v. 1: le milieu et les sites, "Synthèse" n. 16.
- BACCAN, N. et al. 1990. *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. 4 ed., Campinas, Editora da Unicamp.
- FIGUEIREDO, D.; PUCCIONI, S. (Org.). 2006. *Consolidação estrutural da Toca da Entrada do Pajaiú: diagnóstico e proposta de intervenção*. Teresina, IPHAN.
- GUIDON, N. 1984. Reflexões sobre o povoamento da América. *Dédalo*, 23:153-162.
- _____. 2003. Arqueologia da região do Parque Nacional Serra da Capivara – Sudeste do Piauí. *Com Ciência*, 47, setembro.
- _____. 2004. Serra da Capivara: uma reveladora riqueza arqueológica. *França Flash*, 39:3-5.
- _____. 2007. Parque Nacional Serra da Capivara: modelo de preservação do patrimônio arqueológico ameaçado. *Rev. Patrimônio Histórico e Artístico Nacional*, 33:75-93.
- _____. 2008. Pedra Furada: uma revisão / Pedra Furada: une mise au point / Pedra Furada: a revision. *Fundamentos*, 1(7):379-403.
- GUIDON, N.; BUCO, C. A; IGNÁCIO, E. 2007. Toca do Pinga da Escada - nota prévia. *Fundamentos*, 1(6):39-51.
- GUIDON, N. et al. 2002. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes, *Athena Review*, 3(2):42-52.
- HONDA, N. K.; VILEGAS, W. 1998. A química dos líquens. *Quim. Nova*, 21(6):110-125.
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. 2003a. A conservação de sítios de arte rupestre e a necessidade de profissionais especializados: um exemplo de formação de especialistas. *Com Ciência*, 47, setembro.
- _____. 2003b. A teoria da conservação e as intervenções no Sítio do Boqueirão da Pedra Furada, Parque Nacional Serra da Capivara- PI. *Clio Arqueológica*, 1(16):33-47.
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. ROCHA JÚNIOR, S. 2004/2005. Sítios de registros rupestres: monitoramento e conservação. *Mneme – Rev. Humanidades*, 6(13):1-24.
- LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, A. S. 2007. Intervenção de conservação no Sítio Pequeno, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí – Brasil. *Fundamentos*, 1(6):115-124.
- MORTIMORE, J. L. et al. 2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochim. Acta A*, 60:1179-1188.
- POURGHAMRAMANI, P.; FORSSBERG, E. 2007. Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *Int. J. Miner. Process.*, 82:96-105.
- SKOOG, D. A. et al. 2006. *Fundamentos de Química analítica*. Campinas, Pioneira Thomson Learning.
- SOUSA, V.; PEREIRA, F. D.; BRITO, J. de. 2005. Rebocos tradicionais: principais causas de degradação. *Engenharia Civil*, 23:5-18.