



OS PIGMENTOS RUPESTRES VERMELHOS DE INHUMA (PIAUI, BRASIL): UMA ABORDAGEM ARQUEOMÉTRICA

Tetisuelma L. Alves¹; Benedito B. Farias Filho¹; Wilkins O. de Barros¹; Anna Luiza B. de Brito²; Luiz Fernando C. de Oliveira³; Juliana de F. Alves³

1 Universidade Federal do Piauí; Teresina, PI, Brasil

2 Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil

3 Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal.

tetisulema.alves@ifma.edu.br

beneditofarias@ufpi.edu.br

Palavras-Chave: arte rupestre, FRX, Raman

Introdução

As pinturas rupestres constituem uma das mais expressivas formas de registro material das sociedades pré-coloniais, permitindo discutir práticas técnicas, escolhas de matérias-primas e formas de interação com a paisagem. Entre os materiais empregados na produção desses grafismos, os pigmentos minerais à base de ferro apresentam ampla ocorrência, sobretudo nas tonalidades vermelhas. Estudos arqueométricos demonstram que minerais como hematita e goethita podem atuar como principais agentes cromóforos, enquanto quartzo, argilominerais, carbonatos e sulfatos podem estar associados tanto à composição das tintas quanto ao suporte rochoso e a processos de alteração pós-deposicional (Elias et al., 2006; Salomon et al., 2015; Vandenabeele; Donais, 2016).

A identificação desses componentes é particularmente importante porque a aparência atual de uma pintura não depende apenas da matéria-prima originalmente utilizada. Espessura da camada pictórica, modo de aplicação, interação com a rocha, exposição ao intemperismo e formação de depósitos superficiais podem modificar a intensidade e a percepção das cores. Assim, abordagens baseadas exclusivamente na observação visual são insuficientes para explicar a variabilidade cromática e os processos de conservação. Técnicas não destrutivas e minimamente invasivas, como a Fluorescência de Raios X portátil e a espectroscopia Raman, permitem investigar a composição elementar e mineralógica diretamente sobre o patrimônio, reduzindo a necessidade de amostragem e ampliando a segurança analítica em estudos de arte rupestre.

No Piauí, embora a arqueologia rupestre tenha longa tradição de pesquisa, ainda existem áreas com reduzida caracterização físico-química de seus materiais pictóricos. O município de Inhuma insere-se nesse cenário por reunir diversos sítios com pinturas pré-coloniais e apresentar lacunas quanto à composição e à conservação desses registros. O Complexo da Ema, formado pelos sítios Ema, Ema1 e Furna da Ema, destaca-se pela presença de pinturas vermelhas em diferentes tonalidades e por evidências de degradação, como deslocamentos e eflorescências salinas, tornando necessária uma investigação que integre composição material e estado de preservação.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar, de forma integrada, a composição química e mineralógica dos pigmentos vermelhos do Complexo da Ema, utilizando P-EDXRF e espectroscopia Raman, associadas à microscopia e ao tratamento digital de imagens. Busca-



se ainda compreender em que medida as diferenças de tonalidade resultam de escolhas tecnológicas, características das camadas pictóricas ou processos pós-deposicionais. A pesquisa justifica-se pela necessidade de ampliar a base de dados arqueométricos para o município de Inhuma, subsidiar comparações futuras entre sítios e fornecer informações tecnicamente fundamentadas para ações de monitoramento e conservação preventiva desse patrimônio arqueológico.

Material e Métodos

O estudo foi realizado nos sítios arqueológicos Ema, Ema1 e Furna da Ema, localizados no município de Inhuma, Piauí. A investigação foi estruturada em etapas *in situ* e *ex situ*, priorizando procedimentos não destrutivos e minimamente invasivos. Inicialmente, foram selecionadas, por critérios cromáticos, 20 áreas contendo pinturas vermelhas: 11 no sítio Ema, quatro no Ema1 e cinco na Furna da Ema. Em cada sítio também foi analisada uma área do suporte rochoso não pigmentado, utilizada como referência para distinguir os constituintes da matriz geológica daqueles relacionados às pinturas.

As superfícies pictóricas foram examinadas com microscópio portátil Handheld ProScope CSI, com ampliação de 50×, para avaliação da morfologia, distribuição do pigmento e alterações superficiais. A composição elementar foi determinada *in situ* por fluorescência de raios X portátil (P-EDXRF), utilizando espectrômetro Thermo Scientific Niton XL3t Ultra, operado a 50 kV, 200 μ A, potência de 2 W e tempo de aquisição de 60 s. As medições foram realizadas em duplicata.

Para as análises *ex situ*, foram coletadas 12 amostras, quatro de cada sítio, priorizando regiões previamente afetadas por processos de deterioração e seguindo critérios de mínima intervenção. As imagens digitais das pinturas foram processadas no *plug-in* DStretch®, integrado ao ImageJ®, empregando filtros cromáticos para realce de pigmentos, contornos e grafismos com baixa visibilidade.

A caracterização mineralógica foi realizada por espectroscopia Raman, utilizando os equipamentos Horiba LabRAM Odyssey e Bruker SENTERRA, com fontes de excitação de 633 e 785 nm. As amostras foram analisadas diretamente, sem preparo prévio, com parâmetros instrumentais ajustados às características de cada material. Os resultados das diferentes técnicas foram interpretados de forma integrada, comparando-se pigmentos, tonalidades e respectivos suportes rochosos, sem emprego de tratamento estatístico inferencial.

Resultados e Discussão

O processamento digital das imagens por DStretch® (Figura 1) ampliou significativamente a visualização dos registros rupestres, sobretudo daqueles com baixo contraste em relação ao suporte. No sítio Ema, o filtro LDS permitiu delimitar com maior nitidez figuras zoomórficas, formas geométricas, traços lineares e o motivo bicromático com contorno vermelho e preenchimento branco, além de evidenciar possíveis sobreposições. No Ema1, caracterizado por pinturas bastante esmaecidas, o filtro IRE destacou traços lineares e motivos não figurativos pouco perceptíveis a olho nu. Na Furna da Ema, o filtro YRD favoreceu principalmente a visualização de carimbos de mão, manchas pigmentares e traços curvilíneos. Esses resultados demonstram a importância do tratamento digital como recurso



complementar de documentação, especialmente em superfícies submetidas ao intemperismo, sem substituir, contudo, a caracterização físico-química dos materiais.

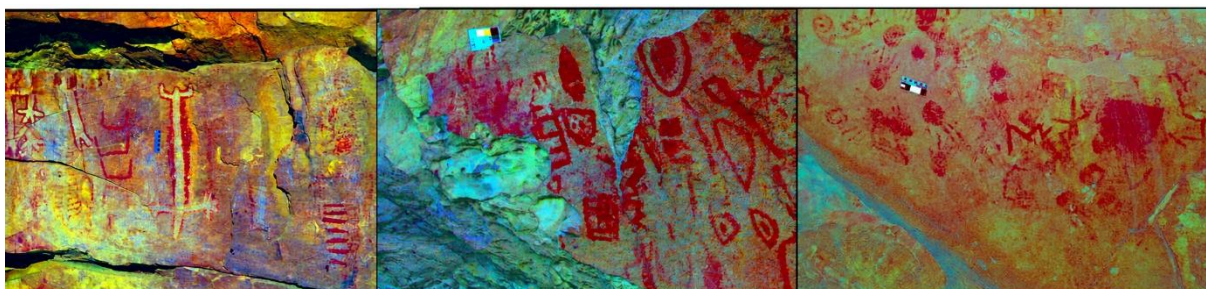


Figura 1 – Tratamento de imagem dos sítios arqueológicos estudados

A análise microscópica (Figura 2) revelou diferenças importantes na morfologia das camadas pictóricas. Nas amostras SEM 2309, SEM 2303, SEM 2311, SEM1 2304, SEM1 2302 e SEM1 2303, verificaram-se superfícies irregulares e baixa penetração do pigmento nos interstícios do arenito, sugerindo aplicação de uma tinta com maior consistência e menor homogeneidade. Também foram observadas fissuras e desagregações granulares compatíveis com processos de desgaste superficial. Em contraste, SFEM 2305, SFEM 2304 e SFEM 2301 apresentaram preenchimento mais homogêneo dos poros, indicando possível utilização de uma suspensão mais fluida, capaz de favorecer maior penetração e aderência ao substrato. Essa diferença pode refletir variações na preparação ou aplicação das tintas e, conseqüentemente, aspectos distintos da cadeia operatória de produção dos grafismos. As micrografias evidenciaram ainda áreas esbranquiçadas relacionadas à formação de eflorescências salinas em todas as amostras. Esses depósitos recobrem parcialmente as camadas pictóricas e interferem diretamente na percepção atual das cores, contribuindo para o esmaecimento de tons médios e escuros.

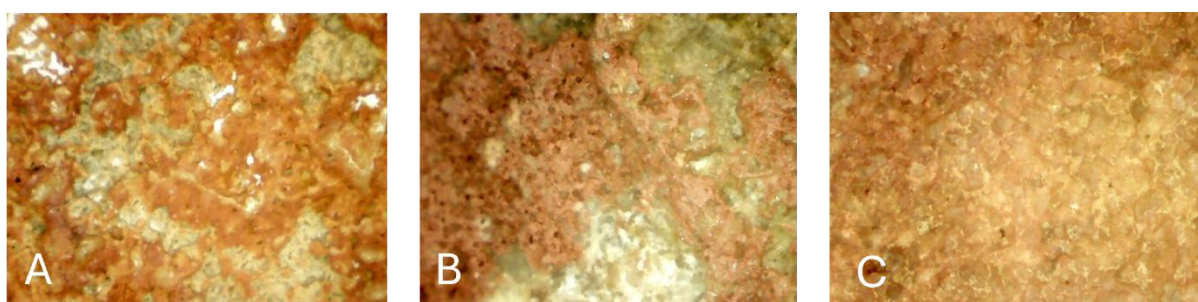


Figura 2 – Micrografias representativas das camadas pictóricas (A) SEM, (B) SEM1 e (C) SFEM

Os espectros obtidos por P-EDXRF (Figura 3) mostraram Si, Al, K, Ca, S, P, Cl, Ti e Fe em diferentes intensidades. Si, Al e K estão relacionados principalmente ao substrato arenítico, constituído por quartzo e minerais associados. Essa contribuição do suporte deve ser

considerada na interpretação das tintas, principalmente por se tratar de camadas pictóricas delgadas. Elias et al. (2006) destacam que minerais argilosos associados aos ocre podem modificar propriedades como dispersão, cobertura e opacidade, influenciando a aparência final do pigmento.

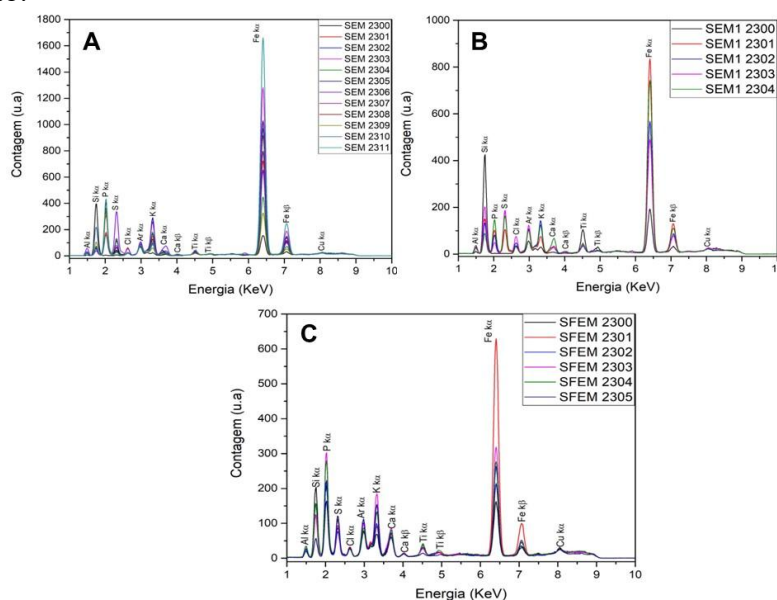


Figura 3 – Espectros elementares das amostras estudadas (A) SEM, (B) SEM1 e (C) SFEM

O Fe foi identificado em todas as áreas pigmentadas, apresentando maior intensidade em algumas amostras de vermelho médio e escuro, sobretudo no sítio Ema, enquanto pigmentos classificados visualmente como vermelho claro apresentaram, em geral, sinais menos intensos. Entretanto, a intensidade do sinal de Fe não deve ser interpretada unicamente como diferença de concentração. Em análises *in situ*, fatores como espessura da camada pictórica, granulometria, heterogeneidade da superfície e contribuição do substrato também interferem na resposta analítica. Assim, tonalidades mais escuras podem estar associadas a maior quantidade de material ferruginoso, a camadas mais espessas ou a diferenças na preparação e aplicação da tinta.

A predominância do Fe está de acordo com estudos de pigmentos rupestres do Piauí, nos quais a hematita é frequentemente apontada como responsável pelos tons vermelhos (Lage, 1997; Alves, 2010; Lopes, 2018). Esse comportamento também é consistente com a literatura internacional sobre ocre arqueológicos, que reconhece hematita e goethita como fases minerais recorrentes nesses materiais (Elias et al., 2006). A presença de Ca e S, por sua vez, mostrou-se particularmente relevante para a avaliação dos processos de alteração, enquanto P e Cl podem apresentar diferentes origens, incluindo componentes do substrato, depósitos ambientais e atividades biológicas.

A espectroscopia Raman (Tabela 4) confirmou a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como principal fase cromófora dos pigmentos vermelhos, com bandas aproximadamente em 225, 247, 292, 411, 500 e 610 cm^{-1} (De Faria et al., 1997). Essa identificação complementa os resultados de P-EDXRF, demonstrando que a presença de Fe nas áreas pigmentadas está efetivamente relacionada, predominantemente, à hematita. A ocorrência desse mineral é compatível com

resultados arqueométricos obtidos em diferentes conjuntos de arte rupestre e reforça seu uso recorrente como matéria-prima para produção de pigmentos vermelhos.

Tabela 1 – Resultados obtidos por Raman das amostras dos sítios estudados

Sítio arqueológico	Amostra	Resultado da espectroscopia Raman
Ema	SEM 2300	Quartzo (α -SiO ₂) e anatásio (TiO ₂) – suporte rochoso
Ema	SEM 2303	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)
Ema	SEM 2311	Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e anidrita (CaSO ₄); contribuição de anatásio do suporte
Ema	SEM 2309	Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e anidrita (CaSO ₄); banda adicional em ~660 cm ⁻¹ associada à desordem estrutural da hematita
Ema1	SEM1 2300	Quartzo (α -SiO ₂) e anatásio (TiO ₂) – suporte rochoso
Ema1	SEM1 2303	Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e anidrita (CaSO ₄); banda em ~660 cm ⁻¹ e sobretom em ~1318 cm ⁻¹
Ema1	SEM1 2304	Hematita (α -Fe ₂ O ₃); banda em ~660 cm ⁻¹ e sobretom em ~1318 cm ⁻¹
Ema1	SEM1 2302	Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e anidrita (CaSO ₄); banda em ~660 cm ⁻¹ e sobretom em ~1318 cm ⁻¹
Furna da Ema	SFEM 2300	Quartzo (α -SiO ₂) e anatásio (TiO ₂) – suporte rochoso
Furna da Ema	SFEM 2301	Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e anidrita (CaSO ₄)
Furna da Ema	SFEM 2305	Hematita (α -Fe ₂ O ₃) e anidrita (CaSO ₄)
Furna da Ema	SFEM 2304	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)

Nas amostras SEM1 2302, SEM1 2303, SEM1 2304 e SEM 2309 foi observada banda adicional próxima de 660 cm⁻¹ e, em algumas delas, sinal em aproximadamente 1318 cm⁻¹. Essas alterações têm sido relacionadas na literatura à desordem estrutural da hematita, que pode resultar de características naturais do mineral, substituições na estrutura cristalina ou processos tecnológicos e pós-deposicionais, incluindo moagem e aquecimento (Rousaki et al., 2018; Marshall; Dufresne, 2022). Esses dados sugerem diferenças mineralógicas sutis entre os materiais, embora isoladamente não permitam afirmar a ocorrência de tratamento térmico intencional.

Nos suportes rochosos, os espectros Raman evidenciaram predominantemente quartzo, acompanhado por anatásio como fase acessória. A permanência dessas bandas em algumas áreas pigmentadas resulta da pequena espessura das tintas e da consequente contribuição espectral do substrato. Finalmente, a identificação de anidrita (CaSO₄), com banda próxima de 1024 cm⁻¹ (Prieto-Taboada et al., 2014), confirmou a natureza mineral de parte das eflorescências observadas microscopicamente. A ocorrência simultânea de Ca e S por P-EDXRF reforça essa interpretação.

A integração entre microscopia, P-EDXRF e Raman demonstra, portanto, que as diferenças visuais entre os tons vermelhos não correspondem necessariamente ao emprego de diferentes cromóforos. A hematita permanece como componente predominante, enquanto a aparência atual das pinturas resulta também da espessura e distribuição da camada pictórica,



da interação com o suporte e dos processos pós-deposicionais. Essa interpretação evidencia a necessidade de associar dados composicionais e informações sobre conservação para evitar que diferenças cromáticas sejam interpretadas isoladamente como evidências de matérias-primas ou tecnologias distintas.

Conclusões

A abordagem arqueométrica integrada permitiu caracterizar os pigmentos vermelhos das pinturas rupestres dos sítios Ema, Ema1 e Furna da Ema e compreender aspectos relacionados tanto à composição dos materiais quanto ao seu estado de conservação. Os resultados demonstraram o predomínio da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como principal fase responsável pela coloração vermelha, confirmada pela associação entre os dados de P-EDXRF e espectroscopia Raman.

As diferenças de tonalidade observadas entre as pinturas não indicaram necessariamente o emprego de cromóforos distintos, estando associadas principalmente à espessura das camadas pictóricas, à interação com o suporte rochoso e aos processos de alteração pós-deposicional. As observações microscópicas também evidenciaram variações na textura, aderência e penetração dos pigmentos, sugerindo diferenças nos modos de preparo e aplicação das tintas.

Além da caracterização dos materiais pictóricos, foram identificados produtos de alteração, com destaque para a anidrita associada às eflorescências salinas, evidenciando processos de degradação capazes de modificar a leitura cromática e comprometer a preservação das pinturas.

Dessa forma, o estudo amplia o conhecimento sobre a composição e a tecnologia de produção das pinturas rupestres de Inhuma e estabelece uma base analítica relevante para futuras comparações entre sítios arqueológicos da região. Os dados obtidos também reforçam a importância do monitoramento sistemático e da adoção de medidas de conservação preventiva, contribuindo para a preservação desse patrimônio arqueológico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEPI, Petrobrás, CNPq e a CAPES.

Referências

- ALVES, T. L. Os constituintes químicos-mineralógicos de pigmentos pré-históricos de sítios de Pedro II. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.
- DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, 28(11), 873–878, 1997.
- ELIAS, M.; CHARTIER, C.; PRÉVOT, G.; GARAY, H.; VIGNAUD, C. The colour of ochres explained by their composition. **Materials Science and Engineering B**, 127(1), 70–80, 2006.
- LAGE, M. C. S. M. Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, Suplemento 2, 89–101, 1997.
- LOPES, B. S. Análise química de pigmentos rupestres do sítio Ponta da Serra Negra, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.
- MARSHALL, C. P.; DUFRESNE, W. J. B. Resonance Raman and polarized Raman scattering of single-crystal hematite. **Journal of Raman Spectroscopy**, 53(5), 947–955, 2022.



PRIETO-TABOADA, N. et al. Raman spectra of the different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system. **Analytical Chemistry**, 86(20), 10131–10137, 2014.

ROUSAKI, A. et al. On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: Pigments, alteration products and substrata. **Trends in Analytical Chemistry**, 105, 338–351, 2018.

SALOMON, H. et al. Solutrean and Magdalenian ferruginous rock heat-treatment: Accidental and/or deliberate action? **Journal of Archaeological Science**, 55, 100–112, 2015.

VANDENABEELE, P.; DONAIS, M. K. Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry research. **Applied Spectroscopy**, 70(1), 27–41, 2016.