

Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

A COR DOS TÊXTEIS ANDINOS
Análise da cor em têxteis da cultura milenar de Paracas

Por
Isa Santos Rodrigues

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro
Área de Têxteis

Orientação: Doutora Maria João Melo (FCT-UNL)
Co-orientação: Doutora Micaela Sousa (FCT-UNL)
Co-orientação: Doutora Maria Conceição Oliveira (IST-UTL)

Junho 2008

Sumário

O presente trabalho insere-se num projecto denominado “The color of the Andean Textiles”, que resulta de uma colaboração entre a Faculdade de Ciência e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL) e o Museum of Fine Arts (MFA), de Boston. Os corantes dos têxteis da cultura de Paracas, que se desenvolveu na costa Sul do Peru, entre 500 a.C. e 200 d.C., foram aqui estudados, com destaque para os amarelos e azuis. Foram utilizadas as técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por vector de diodos (HPLC-DAD) e cromatografia líquida de alta resolução acoplada a espectrometria de massa (HPLC/MS) e, pela primeira vez em têxteis de Paracas, foram utilizados métodos de extracção suaves.

Os resultados obtidos permitiram, para a maioria das amostras amarelas, identificar a flor de uma espécie andina do género *Bidens* como possível fonte tintureira. Nas amostras azuis foram identificados índigo e indirubina, obtidos, provavelmente, a partir da planta *Indigofera suffruticosa*. Foi ainda desenvolvido um método de extracção suave para o índigo, que permitiu quantificar o estado de degradação do corante, através do seu principal produto de degradação, a isatina. Concluiu-se que o corante índigo de Paracas apresentava alguma degradação, pois o teor de isatina encontrado na maioria das amostras variou entre 10 e 30%.

Comunicações, publicações

Melo, M. J., Rodrigues, I., Claro, A., Montagne, M., Newman, R., “The color of andean textiles from MFA collection”, in *Dyes in History and Archeology* 26, Viena, 7-10 Novembro (2007)

Sousa, M., Miguel, C., Rodrigues, I., Parola, A. F., Pina, F., Melo, J. S., Melo, M. J., “ A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles”, *aceite* (2008)

Abstract

The present work is part of collaboration project between the Faculty of Science and Technology of the New University of Lisbon (FCT-UNL) and the Museum of Fine Arts, of Boston (MFA) denominated "The color of the Andean Textiles". The colors of ancient textiles from south Peruvian Paracas culture, dated from 500 b. C. to 200 a. D. were studied with focus on the yellow and blue dyes. Dye analysis was carried out on High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector (HPLC-DAD) and with High Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometry (HPLC/MS).

The results obtained show that the majority of the yellow fibers were dyed, possibly, with the flower of a local species of *Bidens*. In the blue samples, indigotin and indirubin were found, possibly obtained by the dye source plant *Indigofera suffruticosa*. A mild extraction method was developed for the indigoid dyes, which allowed the quantification of the degradation of the indigo dye through isatin, its main degradation product. The blue dye on Paracas textiles was considered not very stable, because the content of isatin found in the majority of the blue sample was in a range of 10 to 30%.

Communications, publications

Melo, M. J., Rodrigues, I., Claro, A., Montagne, M., Newman, R., "The color of andean textiles from MFA collection", in *Dyes in History and Archeology* 26, Viena, 7-10 Novembro (2007)

Sousa, M., Miguel, C., Rodrigues, I., Parola, A. F., Pina, F., Melo, J. S., Melo, M. J., " A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles", *aceite* (2008)

Índice de matérias

Introdução	7
Resultados e Discussão	12
Conclusão	24
Bibliografia.....	25
Anexos	
I. Têxteis em estudo	28
II. Procedimento experimental.....	36
III. Optimização do método de extracção para o índigo.....	39
IV. Dados Experimentais.....	42
V. Base dados de plantas tintureiras e fibras tingidas	46
VI. Biblioteca de corantes.....	54

Índice de Figuras

Figura 1	Estruturas moleculares dos corantes vermelhos purpurina (a) e pseudopurpurina (b).....	10
Figura 2	Estruturas moleculares dos corantes amarelos luteolina (a), mareina (b) e sulfuretina (c)	11
Figura 3	Cromatograma-Tipo I obtido a 350nm para a maioria das amostras amarelas analisadas.....	12
Figura 4	Cromatograma-tipo II obtido a 350 nm, e espectros de absorção no UV-VIS dos compostos maioritários.	14
Figura 5	Sobreposição dos espectros de absorção dos compostos observados nas amostras com corante tipo II.	15
Figura 6	(a) Cromatograma obtido a 350 nm para a amostra 31.699(10) onde se identificou luteolina-7-O-glucósido e luteolina; e (b) Cromatograma obtido a 350 nm para a amostra 31.699(6), onde além dos compostos referidos, se observam compostos não identificados já encontrados noutras amostras amarelas (8),(9),(10) e (11).	16
Figura 7	Cromatograma obtido para a amostra Skirt, 21.2581, a 300 nm, onde se observam os picos do índigo e da indirubina.....	16
Figura 8	Gráfico da percentagem de índigo vs percentagem de indirubina, das amostras azuis de Paracas analisadas e da amostra azul recentemente tingida.....	19
Figura 9	Cromatograma tipo obtido a 350 nm para as amostras verdes analisadas.....	20
Figura 10	Cromatograma tipo obtido a 470 nm para as amostras vermelhas analisadas.	21

Índice de Tabelas

Tabela 1	Tempos de retenção, máximos de absorção no UV-VIS, razão massa carga (m/z) e percentagem relativas dos compostos presentes 350nm no cromatograma da figura 3.....	13
Tabela 2	Percentagens relativas dos compostos identificados nas várias espécies de <i>Bidens</i> analisadas. As percentagens foram calculadas a partir das áreas dos picos dos compostos a 350 nm.....	14
Tabela 3	Tempos de retenção, máximos de absorção no UV-VIS dos compostos presentes a 350 nm no cromatograma da figura 4.....	14
Tabela 4	Resultados obtidos na análise por HPLC-DAD feita às amostras azuis de Paracas.....	16
Tabela 5	Corantes identificados para as diferentes cores da Skirt.....	22
Tabela 6	Corantes identificados para as diferentes cores do Poncho.....	22
Tabela 7	Corantes identificados para as diferentes cores do Turbante.....	23
Tabela 8	Corantes identificados para as diferentes cores do Poncho.....	24
Tabela 9	Gradiente utilizado nas análises por HPLC-DAD.....	37
Tabela 10	Gradiente utilizado nas análises com a coluna C4 por HPLC/MS.....	37
Tabela 11	Resultados obtidos para os testes de extracção. Percentagens de índigo e isatina calculadas a partir das áreas obtidas a 300nm.....	40
Tabela 12	Amarelos e Castanhos: Tipo I (20 amostras).....	42
Tabela 13	Amarelos e Castanhos: Tipo II (5 amostras).....	43
Tabela 14	Castanho: tipo II + tipo I (1 amostra).....	43
Tabela 15	Verdes: componente amarela - Tipo II (6 amostras).....	44
Tabela 16	Azuis (20 amostras).....	45

Introdução

Paracas

No início do século XX, foram trazidos à luz do dia têxteis magnificamente bordados e com cores muito vivas, provenientes da costa Sul da região andina, da América do Sul. Como tinham sido descobertos por *huaqueros*¹ o local exacto da sua proveniência não foi conhecido até ao fim dos anos 20, o arqueólogo peruano Júlio C. Tello, numa viagem à Península de Paracas no Peru, descobriu têxteis semelhantes nas múmias de uma necrópole. [1]

A península de Paracas situa-se na costa sul do Peru, entre os vales dos rios Ica e Pisco. A influência da corrente fria das águas do Pacífico e da área deserta da costa desta península, criam condições ambientais tais que, a pluviosidade nesta região é quase nula. O resultado é uma área deserta, com grandes amplitudes térmicas, sujeita a fortes ventos e uma quase ausência de vegetação. O próprio nome Paracas, deriva destas condições: a palavra *para-ako*, em Quechua², significa areia a cair como chuva ou tempestade de areia. [1,2] Contrastando com a desertificação do território, a costa marítima do Pacífico oferece uma enorme diversidade fauna marinha.

Na ligação entre a península e o continente, destaca-se uma formação granítica, cujo nome local é Cerro Colorado. Nas encostas desta formação, foram descobertas por Tello três necrópoles diferentes, Cavernas, Arena Blanca e Necrópole de Wari Kayan e vestígios habitacionais de um povo, que terá habitado a costa do Sul do Peru entre cerca de 600 a.C. e 200 d.C.. [1] Nas necrópoles foram descobertas múmias, envolvidas em numerosas e sucessivas camadas de têxteis, ricamente trabalhados, muitos deles quase sem indícios de terem sido previamente utilizados. [3]

Não existem muitas certezas em relação à cultura dos Paracas. Alguns artefactos encontrados nas sepulturas, indiciam que as principais actividades económicas terão sido a pesca e a agricultura especializada junto aos oásis dos rios, onde as condições ambientais seriam menos adversas. Sabe-se também que se dedicavam à arte têxtil e à cerâmica. Estas duas actividades desenvolveram-se também noutras civilizações andinas, por serem actividades essenciais e complementares à agricultura: a cerâmica estava intrinsecamente associada à alimentação e a arte têxtil à necessidade de protecção do corpo e à vida em sociedade. [4]

O termo Paracas assim designa assim não só um local geográfico, como um povo; é ainda o termo utilizado para denominar um estilo artístico. [2]

Os Andes

Os Paracas não foram uma excepção na região Andina. De facto, desde a Antiguidade, várias civilizações desenvolveram-se nas diferentes zonas dos Andes, especialmente na zona central. Nesta região, os Paracas serão provavelmente a cultura mais antiga da costa Sul, seguindo-se Nasca e Ica. [4]

Os Andes são uma vasta cadeia montanhosa, que se estende ao longo de cerca de 7000 km na parte Oeste da América do Sul, abrangendo parte do actual Equador, Bolívia, Peru e Chile. Apesar da sua dimensão, a região andina pode ser caracterizada por apenas três zonas ambientais distintas, todas elas extremas: a zona de montanha, cuja altitude média é de 4000 m; a zona da selva tropical, com uma humidade relativa extremamente elevada; e a zona costeira, caracterizada pela quase

¹ Denominação dada na América do Sul a assaltantes "profissionais" de necrópoles e sepulturas.

² Quechua era um dos dialectos incas.

ausência de pluviosidade. [5] Os povos que se desenvolveram em cada uma destas zonas tiveram de se adaptar ao meio envolvente, de modo a retirar o máximo partido das condições do local. Isto levou a que, consoante a sua localização geográfica, cada povo tivesse evoluído de modo diferente e tivesse desenvolvido actividades especializadas. [4,6]

Pensa-se que existira também um sistema de trocas enraizado entre os diferentes povos andinos, pois foram encontrados vestígios certos materiais em locais onde não eram naturais ou cultivados. Por exemplo, foram encontrados em vestígios de povos costeiros, as penas dos pássaros do Amazonas ou as fibras dos camelídeos, que eram oriundos, respectivamente, das zonas de floresta e das montanhas. [1]

Houve apenas um momento na história em que todas as civilizações andinas estiveram unificadas. Tal ocorreu durante o Império Inca, entre o século XV e o século XVI. A civilização Inca, natural do vale Urubamba, perto de Cuzco no Peru, conseguiu conquistar e unificar todos os povos, gradualmente, desde o mais pequeno ao mais grandioso, formando um Império ao longo de toda a cadeia montanhosa. [4,6] O Império Inca, ou Tawantinsuyu, no entanto, apenas durou um século, pois desmoronar-se-ia com a descoberta do continente Americano e consequente chegada do exército Espanhol ao Peru, em 1533.

Têxteis

Os têxteis sempre tiveram um papel de destaque na cultura Andina. Tanto que quando os Espanhóis chegaram à América do Sul e encontraram o império Inca, os têxteis eram considerados o bem de maior valor. Apesar de toda a grandiosidade e desenvolvimento cultural e científico, o império Inca não desenvolveu nenhum sistema de escrita, e é lógico pensar que os povos que o antecederam também não. O conhecimento era passado entre gerações por fortes tradições culturais como, por exemplo, os *quipus*, um sistema de cordões coloridos e nós que servia como mnemónica para os acontecimentos importantes e também como registo de bens. [7]

Para os Paracas a importância dos têxteis não terá sido menor, e a prova encontra-se no destaque dado a estes na cerimónia funerária e na quantidade e qualidade dos têxteis que foram encontrados. [8] No início do primeiro milénio, os Paracas já tinham desenvolvido técnicas de tecelagem dupla, tripla e de bordado, com uma complexidade e um detalhe únicos, encontrados especialmente nos têxteis provenientes da necrópole de Cavernas. [1,2] Mais tarde, desenvolveram dois estilos decorativos baseados no bordado: primeiramente, o estilo linear e depois o estilo de bloco de cor. No estilo linear o fundo funde-se com a decoração bordada, na medida em que a única divisão entre estes seja a linha de contorno das figuras, resultando com que estas pareçam transparentes. No estilo bloco de cor, as figuras são construídas, tal como o nome indica, por blocos de cor e não por linhas, obtendo-se um resultado diferente. [1,9] Na iconografia representada constavam elementos do quotidiano, como alimentos e animais, e do imaginário, nomeadamente, os deuses e as personificações de animais. [1]

Fibras

Na maioria dos têxteis de Paracas mais trabalhados e com uma decoração mais rica, as fibras têm sido identificadas como sendo de lã de camelídeo. Existem quatro espécies de camelídeos Andinos: a alpaca e o llama (domesticados) e a vicuna e o guanaco (selvagens). [10] Os têxteis em estudo (22 no total) não são excepção e apenas em 2 foram identificadas fibras de algodão, embora não maioritários no global do têxtil.³ O facto de a maioria da arte têxtil de um povo costeiro ser efectuada em fibras de camelídeos, naturais das zonas de montanha, indicia a existência de um sistema de trocas entre povos de diversas regiões. [1]

O algodão, resultante de uma actividade agrícola das civilizações costeiras, sendo cultivado junto das margens dos rios, seria provavelmente utilizado para fins mais utilitários como cordas e redes de pesca, enquanto as fibras de lã ficariam reservadas para os artigos de vestuário e com um carácter mais artístico. O algodão era normalmente utilizado na sua coloração natural, ou tingido de azul ou castanho. As fibras dos camelídeos, por serem proteicas e mais fáceis de tingir com corantes naturais, foram tingidas desde a Antiguidade em mais de 200 tonalidades pelas civilizações pré-colombianas. [1,10]

Corantes

A cor nos têxteis andinos era muito importante e pensa-se que corresponderia a um complexo simbolismo e hierarquia. [7] A paleta de cores utilizada pelos Paracas é surpreendentemente variada: num mesmo têxtil podem existir vários tons de azul, verde, amarelos, laranjas, vermelhos, púrpuras e rosas. Tal facto, denuncia a existência de uma tecnologia de tingimento muito desenvolvida. [8]

Não existem muitas referências às fontes tintureiras utilizadas na região Andina antes da chegada dos Espanhóis e, de certo modo, muitas delas terão sido esquecidas. [11] Com a invasão chegou, conseqüentemente, a importação de produtos Europeus, que terão substituído alguns dos locais. No entanto, foram realizados alguns trabalhos realizados na área do levantamento de plantas tintureiras e métodos de tingimento na região andina. Um dos mais relevantes foi o desenvolvido por Mayolo em 1989, no qual fez um levantamento de 56 espécies tintureiras utilizadas no Peru pré-colombiano. [12] Mais recentemente, Ana Roquero fez um levantamento exaustivo de plantas tintureiras e métodos de tingimento utilizados na América Central e do Sul e criou uma base de dados de fibras tingidas de acordo com os procedimentos tradicionais. [13]

Os corantes de Paracas, e os andinos em geral, não se encontram estudados extensivamente. Um dos primeiros estudos dos corantes utilizados pelos Paracas, data de 1940, por Fester, no qual, através de análises espectroscópicas na região do UV-Vis, este sugere que toda a variedade de cores seria obtida a partir de 3 corantes base: o índigo, pela *Indigofera suffruticosa*; o vermelho, purpurina e pseudopurpurina, por uma espécie de *Relbunium*; e o amarelo, não identificado. [14] Em 1977, Olga de Wong, num trabalho pioneiro utilizando a técnica de espectrometria de massa, identificou a presença de purpurina e índigo em têxteis de Paracas. [8] A técnica de espectroscopia de UV-Vis seria novamente utilizada por Max Saltzman, em 1986, onde

³ A análise de fibras foi efectuada por Meredith Montagne, do MFA.

também se identificou o *Relbunium* como fonte tintureira para os vermelhos, por comparação com fibras padrão tingidas tradicionalmente. [15]

O *Relbunium* é um género da família *Rubiaceae*, na qual se incluiu a garança (*Rubia sp.*) e, tal como nesta, seria a raiz a parte da planta utilizada. Existem várias espécies endémicas da região andina, entre elas o *Relbunium hypocarpium*, *Relbunium mycrophillum* e *Relbunium ciliatum*. Este género apresenta a particularidade em relação à garança de não conter alizarina, corante maioritário na garança, mas apenas purpurina (a) e pseudopurpurina (b). [11-13,16] Tanto a alizarina, como a purpurina e a pseudopurpurina são moléculas pertencentes à mesma família, as antraquinonas, que inclui os corantes vermelhos mais comuns e estáveis à luz. [16, 17]

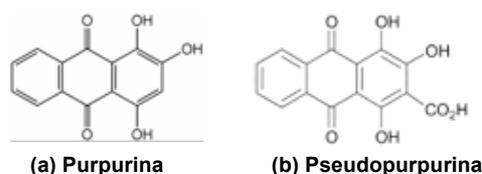


Figura 1 – Estruturas moleculares dos corantes vermelhos purpurina (a) e pseudopurpurina (b)

A planta *Indigofera suffruticosa* é nativa da América do Sul, sendo a responsável pela obtenção do índigo ou *añil*. [10-13,15] Outras plantas referidas como possíveis fontes para a obtenção do índigo na região andina são a *Justicia tinctoria* [18] e a *Cybistax antisyphillica*. [12]

No início da década de 80, a técnica de cromatografia líquida de alta resolução começaria a ser utilizada na análise de corantes, por Wouters, tendo sido aplicada aos corantes de Paracas pelo mesmo em 1992. Foi um importante avanço, na medida em que foi possível a separação dos corantes e a caracterização de cada componente através do seu espectro de absorção. Pela primeira vez, foi feita uma identificação dos corantes amarelos de Paracas, nomeadamente da luteolina e compostos semelhantes a esta. [11] A mesma técnica conjugada com métodos de extracção suave, especialmente importantes para garantir que não ocorra hidrólise das ligações glicosídicas no caso dos flavonóides, foi utilizada por Xian e Laursen, num trabalho recente, onde os corantes amarelos de têxteis do Norte do Peru foram estudados. [19]

Os corantes amarelos são dos mais difíceis de identificar, principalmente pela sua diversidade na Natureza. Na literatura são referidas inúmeras espécies tintureiras para os amarelos na região andina. [12,13] Entre as referências escritas mais antigas, consta um documento endereçado ao Rei de Espanha, escrito em 1613 por Felipe Guaman Poma de Ayala. Neste documento é descrito, entre outras coisas, o processo de apanha de flores para tingimento, em que meninas entre os 9 e os 12 anos, as *pauau pallac*, apanhavam *pauau* e *panconca* (ou *kiko*), possivelmente espécies do género *Coreopsis* e *Bidens*, respectivamente. [7,13] Muitas destas espécies são endémicas no Peru, e caracterizam-se por conterem nas suas pétalas chalconas e auronas, compostos de coloração amarelo-alaranjado pertencentes à família dos flavonóides. [17] Uma espécie de *Coreopsis* foi sugerida como possível planta tintureira para parte das amostras amarelas do Norte do Peru estudadas por Laursen e Xian, enquanto Wouters sugere que possa ter sido utilizada a *Bidens andicola*, nas amostras de Paracas. [11,19]

Os flavonóides constituem uma família de moléculas que contribuem para as cores das flores, frutos e folhas. Entre os principais sub-grupos estão as flavonas (a), as chalconas (b) e as auronas (c), que nos dão a maioria dos amarelos e laranjas das pétalas das flores. As chalconas e auronas ocorrem principalmente em espécies da família *Astareceae*, como é o caso dos géneros *Coreopsis* e *Bidens*. [20] Tal como as flavonas, podem ocorrer nas plantas numa forma glucosilada, isto é, com grupos substituintes açúcar em várias posições.

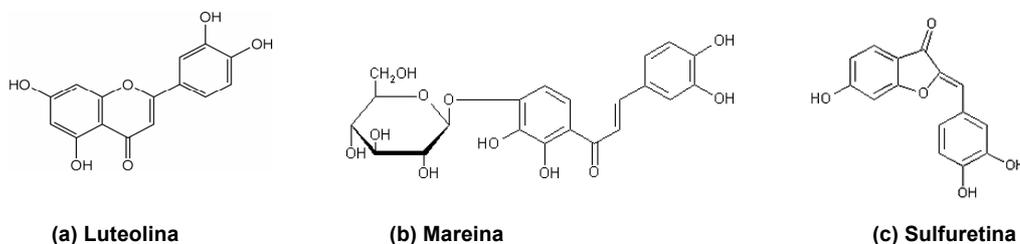


Figura 2 – Estruturas moleculares dos corantes amarelos luteolina (a), mareina (b) e sulfuretina (c).

Outras espécies referidas na literatura para a obtenção de amarelos na região andina constituídas por flavonóides são a *Baccharis sp.* (chilca), o *Schinus molle* (molle), a *Buddleja sp.* (kisuar) e a *Cassia sp.* (mutuy). São ainda referidas outras espécies, cujos corantes na sua composição pertencem a outras famílias de moléculas, como a *Juglans neotropica* (nogal) e *Caesalpinia spinosa* (tara), compostas principalmente por taninos; e a *Bixa orellana* (axiote), cujos principais corantes pertencem à família dos carotenóides. [12, 13, 16]

Objectivo do estudo

Os têxteis, pela sua complexidade, podem ajudar a desvendar culturas e civilizações, oferecendo uma perspectiva dos grandes desenvolvimentos tecnológicos, agrícolas e comerciais, mas também de rituais, linguagem, arte e individualidade. [21] Os têxteis de Paracas constituem um excelente caso de estudo ao nível dos corantes. As condições climáticas de região, permitiram que os têxteis chegassem até aos dias de hoje em condições que não seriam possíveis se estivessem estado enterrados noutra local; as cores apresentam-se quase inalteradas e no geral os têxteis estão em bom estado de conservação.

Neste trabalho a vertente tecnológica dos têxteis de Paracas foi mais explorada, nomeadamente os materiais e os processos de obtenção de cor. A natureza da fibra, a planta ou animal utilizados para obter a cor e o processo como era conseguida são conhecimentos que podem levar ao estabelecimento de proveniências, rotas comerciais, e ao conhecimento da sua tecnologia e tradições. Mais ainda, no futuro, a comparação destes dados com os de outras culturas e civilizações permitirá concluir quanto à sua continuidade ou impacto nelas. Os corantes amarelos tem aqui um papel crucial, pois ao contrário dos vermelhos e dos azuis, existem inúmeras fontes tintureiras para a obtenção dos mesmos, tendo sido geralmente utilizadas as espécies locais mais acessíveis, que, quando identificadas, poderão servir de marcadores para uma determinada civilização ou local de proveniência.

Neste estudo foram utilizadas, na identificação de corantes, as técnicas de cromatografia líquida de alta resolução com detecção por vector de diodos (HPLC-DAD) e cromatografia líquida de alta resolução acoplada a espectrometria de massa (HPLC/MS) na identificação de corantes. Usaram-se, também, métodos de extracção suave, pela primeira vez em têxteis de Paracas, permitindo extrair o corante, preservando o máximo de informação sobre este. Tal foi especialmente importante para conseguir identificar a fonte tintureira no caso dos amarelos, uma vez que os flavonóides encontram-se frequentemente nas plantas sobre a forma de compostos glucosilados, facilmente hidrolisáveis quando sujeitos a extracções com ácidos fortes (HCl) e temperaturas elevadas. No caso das amostras azuis, uma vez que a identificação da planta tintureira não é possível no actual estado do conhecimento, foi desenvolvido um método de extracção suave que permitiu a retirar algumas conclusões quanto ao estado de degradação do corante. Ao longo deste trabalho, foi ainda feita uma recolha de plantas tintureiras características da região e de fibras tingidas com estas, de acordo com os procedimentos tradicionais. Estas fibras e plantas foram analisadas e os seus resultados comparados com os resultados obtidos nas fibras históricas de Paracas.

Resultados e Discussão

Amarelos e Castanhos

Foram analisadas 27 amostras amarelas, pertencentes a 22 têxteis diferentes por HPLC-DAD e em alguns casos por HPLC-MS. O método de extracção suave utilizado foi desenvolvido por Andary et al [22] e o procedimento encontra-se descrito em Anexo II. Os principais cromóforos foram identificados através do seu tempo de retenção (t_R) e máximo de absorção no UV-VIS (λ máx) por comparação com compostos padrão, e também, no caso do HPLC/MS, pela sua razão massa carga (m/z). Os resultados obtidos para as amostras amarelas foram também comparados com extractos de plantas e amostras de fibras tingidas (anexo V).

Na maioria das amostras analisadas (20/27) foi observado um mesmo tipo de cromatograma (Tipo I), no qual se identificaram, por comparação com padrões, como compostos maioritários a mareina (1) (okanina-4'-O-glucósido), a luteolina-7-O-glucósido (2) e a luteolina (6). Entre os compostos minoritários foram identificadas a okanina (4) e dois compostos desconhecidos (5) e (7) (tabela 1). Este tipo de corante foi identificado em amostras de têxteis do período compreendido entre 500 a.C. e 200 d.C., ou seja, em todo o período de da cultura Paracas (tabela 12 em anexo IV).

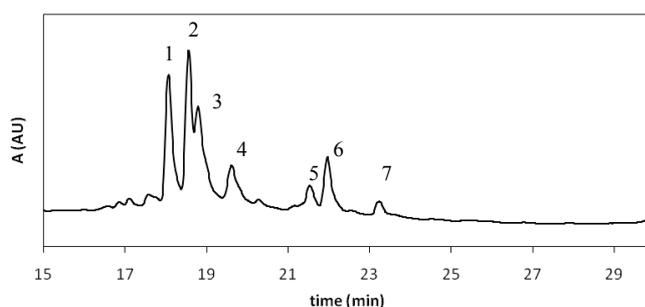


Figura 3 – Cromatograma-Tipo I obtido a 350nm para a maioria das amostras amarelas analisadas.

Tabela 1 – Tempos de retenção, máximos de absorção no UV-VIS, razão massa carga (m/z) e percentagem relativas dos compostos presentes 350nm no cromatograma da figura 3.

Pico	t _R (min)	λ máx	m/z	% relativa média a 350nm ⁴	Possível composto
1	17.95	261, 380	449	19,1±12,0	Mareina
2	18.42	258, 350	447	27,9±11,2	Luteolina-7-Oglucósido
3	18.66	258, 350	-	10,2 ±9,8	Isómero da Luteolina-7-Oglucósido
4	19.59	259, 374	287	7,9 ±6,2	Okanina
5	21.44	258, 342	-	8,9 ±13,8	-
6	21.83	258, 349	285	22,7 ±17,9	Luteolina
7	23.10	256,342	-	4,3 ±6,5	Apigenina

A chalcona mareina foi identificada pela primeira vez em têxteis de Paracas, mas a luteolina e derivados desta já tinham sido identificados por Wouters noutros têxteis de Paracas. [11] Um cromatograma-tipo semelhante tinha já sido encontrado por Xian *et al* num trabalho recente, onde também se identificou a mareina; no entanto, os têxteis aí estudados pertencem a civilizações andinas mais recentes (entre 1050-1200 d.C.). [19] Apesar das semelhanças em alguns dos compostos (mareina, luteolin-7-O-glucósido e luteolina) não estaremos na presença do mesmo corante, identificado como uma possível espécie de *Coreopsis*, uma vez que nesse trabalho também foi identificada outra chalcona, a coreopsina (butein-4'-O-glucósido) e uma aurona, a sulfuretina, e ambos os compostos se encontram ausentes nas amostras analisadas neste trabalho.

O composto (5) apresenta um espectro de absorção no UV-VIS muito semelhante ao da luteolina, e pelo seu tempo de retenção pode colocar-se a hipótese de se tratar de um isómero ou de um composto muito semelhante estruturalmente. A proporção deste composto nas amostras era variável, e em algumas surgia como composto maioritário (mfa31.500 e mfa31.699). Nas amostras analisadas por HPLC-MS o sinal deste composto foi sempre demasiado baixo para permitir a sua identificação.

Dentro das plantas e fibras tingidas analisadas, alguns dos cromatogramas apresentam semelhanças com o cromatograma Tipo I, entre eles os obtidos com os extractos e fibras tingidas com flores do género *Thelesperma*, *Coreopsis* e *Bidens*, todos pertencentes à família *Asteraceae*. Tal como já referido existem várias espécies do género *Coreopsis* e *Bidens* endémicas da região andina, enquanto que a *Thelesperma megapotanicum* é mais característica da América do Norte, tendo sido utilizada como planta tintureira pela tribo Navajo. [16] As espécies analisadas que mais se aproximam do cromatograma Tipo I obtido nas amostras de Paracas são a *Bidens triplinervia*, *Bidens andicola*, *Bidens pilosa* e a *Thelesperma megapotanicum*. Ambas contêm mareina, luteolin-7-O-glucósido, okanina e luteolina, embora em diferentes proporções (tabela 2).

⁴ Média determinada a partir das percentagens relativas calculadas para cada amostra. (ver tabela 1 em Anexo IV)

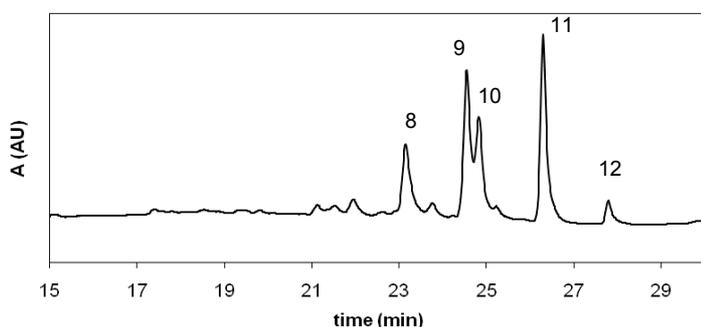
Tabela 2 – Percentagens relativas dos compostos identificados nas várias espécies de *Bidens* analisadas. As percentagens foram calculadas a partir das áreas dos picos dos compostos a 350 nm.

Espécies	% relativa dos compostos a 350 nm			
	Mareina	Luteolina-7-O-Gl	Okanina	Luteolina
<i>B. andicola</i>	26,2	11,6	49,5	12,7
<i>B. pilosa</i>	54,2	11,5	27,4	6,9
<i>B. triplinervia</i>	16,9	35,2	26,5	21,4

Com base nos dados obtidos, é possível colocar a hipótese de a espécie utilizada na obtenção do corante Tipo I tenha uma das espécies do género *Bidens* ou uma mistura destas, pois a *Thelesperma megapotanicum* não é característica da região. As espécies *Bidens triplinervis* e *Bidens andicola* são muito parecidas em forma e cor, sendo provável que fossem colhidas indiferenciadamente. As três espécies de *Bidens* analisadas são referidas por vários autores, nomeadamente por Mayolo e Roquero [12,13], no seu levantamento de plantas tintureiras andinas, e por Wouters, no seu trabalho sobre os corantes de Paracas. [11] No entanto, outras espécies do género *Bidens* ou *Coreopsis* não podem ser completamente excluídas, pois existem inúmeras espécies endémicas da região, muitas delas com características muito semelhantes, sendo por vezes muito difícil a sua identificação botânica. [16] Existem estudos que provam que a composição da planta em flavonóides depende do local onde esta cresceu e da fase do ciclo em que ela se encontra, o que faz com que seja preciso interpretar com algumas reservas, a base de dados de plantas e fibras tingidas que foi elaborada. [23]

Em algumas amostras (5/27) foi observado um segundo tipo de cromatograma (Tipo II), totalmente diferente do primeiro. Este tipo foi encontrado quer em têxteis de Paracas, quer do período de transição entre Paracas e Nasca, apresentando a particularidade de todas as amostras pertencerem a mantos ou fragmentos destes.

Tabela 3 – Tempos de retenção, máximos de absorção no UV-VIS dos compostos presentes a 350 nm no cromatograma da figura 4.



Pico	t_r (min)	λ máx (nm)	% relativa média a 350 nm
8	23.10	347	10,8±2,8
9	24.53	356	19,0±6,1
10	24.78	350	24,5±4,7
11	26.31	353	41,3±6,0
12	27.74	350	4,5±2,6

Figura 4 – Cromatograma-tipo II obtido a 350 nm, e espectros de absorção no UV-VIS dos compostos maioritários.

Não foi possível identificar nenhum dos compostos, mas todos eles apresentam o mesmo tipo de espectro de absorção no UV-VIS, colocando-se a hipótese de serem compostos do mesmo tipo (figura 4). Através da interpretação dos seus tempos de retenção, pode supor-se que se tratarão de compostos com um carácter apolar. Outra característica observada é que todas as 5 amostras analisadas apresentam sensivelmente a mesma percentagem dos compostos, demonstrado pelos baixos valores de desvio padrão, o que revela um tingimento bastante controlado (tabela 3). Nenhum dos extractos plantas ou fibras tingidas analisados apresentou semelhanças com o cromatograma Tipo II, o que coloca ainda mais dificuldades na identificação.

Dentro dos corantes amarelos, os mais comuns são os pertencentes à família dos flavonóides, já referidos neste trabalho, e os pertencentes à família dos carotenóides. Estes últimos, por serem, geralmente, constituídos por longas cadeias de hidrocarbonetos, apresentam maiores tempos de retenção, quando analisados em colunas de fase reversa. A maioria dos carotenóides caracteriza-se por absorverem principalmente radiação entre os 400 e os 500 nm, e geralmente apresentam um espectro de absorção de UV-Vis com 3 bandas de absorção distintas na região da radiação visível. [24] Pelos tempos de retenção poder-se-ia colocar a hipótese de os compostos observados se tratarem de carotenóides, mas a análise do seu espectro de absorção no UV/Vis não valida esta hipótese, uma vez que apresentam uma só banda, aproximadamente aos 350 nm (figura 5). No entanto, existem carotenóides mais pequenos, como o retinal e o retinol, que têm máximos de absorção a 370 e 326 nm, respectivamente, o que não permite excluir totalmente a hipótese. [24]

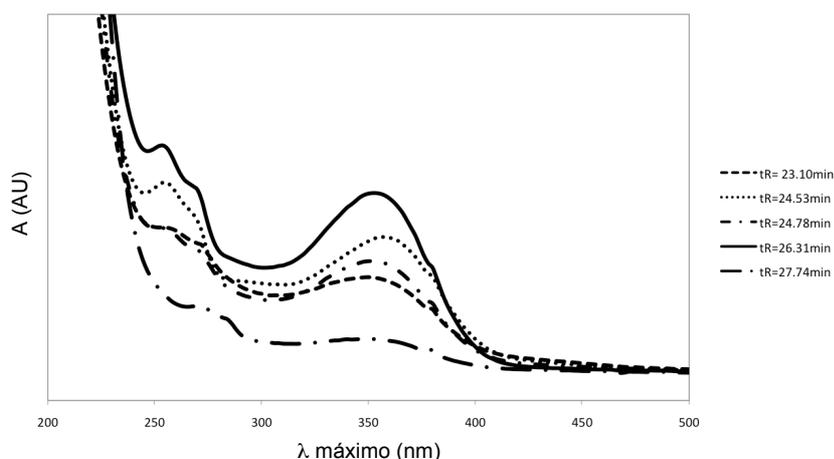


Figura 5 – Sobreposição dos espectros de absorção dos compostos observados nas amostras com corante tipo II.

Apenas duas amostras não se enquadram em nenhum dos tipos referidos anteriormente. Numa delas, de coloração mais acastanha (mfa31.699(6)), encontrou-se, o corante Tipo II conjugado com outro corante, no qual se identificaram luteolina-7-O-glucósido e luteolina (figura 6.b). Noutra amostra do mesmo têxtil mas de coloração amarela dourado, (mfa 31699(10)), encontrou-se somente luteolina-7-O-glucósido e luteolina. (figura 6.a). O facto de não existir mareina não parece suficiente para este corante ser considerado como um tipo à parte, pois tal como já referido, a composição em flavonóides nas plantas pode depender da estação do ano e época de colheita. Deste modo é possível que a amostra 31.699(10) tenha sido tingida com o corante tipo I, mas colhido noutra altura do ano. Existe ainda a possibilidade de se tratar, realmente, de uma planta tintureira distinta,

contendo somente luteolina e luteolin-7-O-glucósido e que tenha sido, também, utilizada nas amostras tipo I.

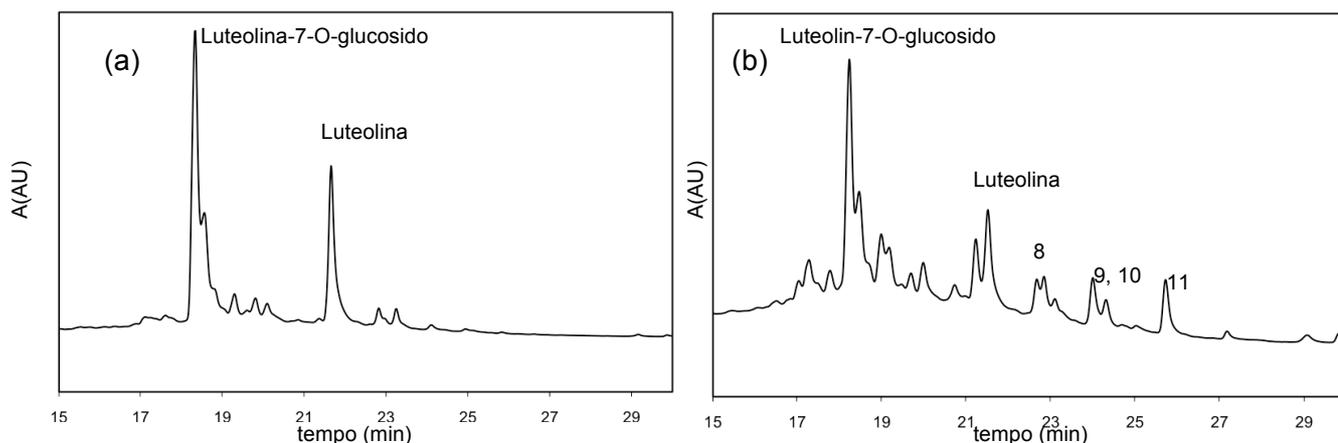


Figura 6 – (a) Cromatograma obtido a 350 nm para a amostra 31.699(10) onde se identificou luteolina-7-O-glucósido e luteolina; e (b) Cromatograma obtido a 350 nm para a amostra 31.699(6), onde além dos compostos referidos, se observam compostos não identificados já encontrados noutras amostras amarelas (8),(9),(10) e (11).

Azuis

Foram analisadas 20 amostras azuis, de 13 têxteis diferentes, incluindo várias tonalidades, desde o azul muito escuro até ao azul claro. Em todas elas o corante índigo foi detectado, assim como a indirubina, um isómero do índigo de coloração vermelha. O corante índigo já era esperado, pois já tinha sido identificado em têxteis de Paracas por Fester (1954) [14], Wong (1987) [8], Wouters (1992) [11] e Wallert (1996) [25]. Na literatura, existem referências à utilização da planta *Indigofera suffruticosa* na América do Sul, como fonte do corante índigo. [10,12,13,19] Esta planta pertence à mesma família que a *Indigofera tinctoria* e é nativa da América do Sul. [18] O índigo era conseguido através da fermentação dos componentes do extracto obtido das plantas e por oxidação dos mesmos ao ar. [16, 18, 26]

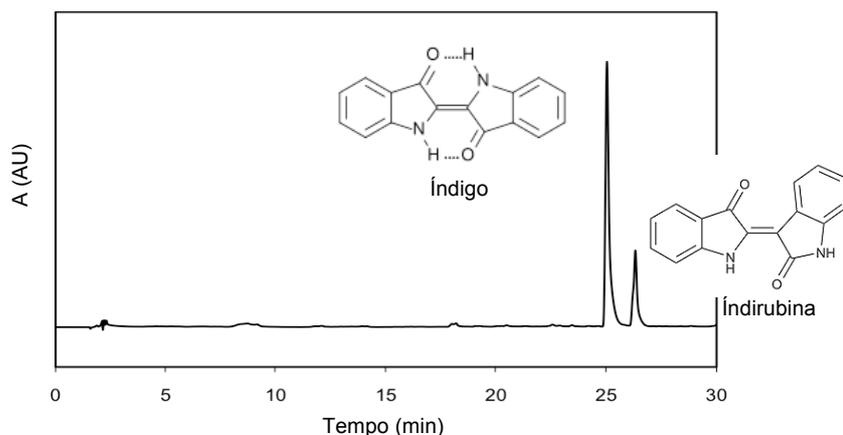


Figura 7 – Cromatograma obtido para a amostra Skirt, 21.2581, a 300 nm, onde se observam os picos do índigo e da indirubina.

Observou-se ainda que as amostras mais claras tinham uma menor quantidade de corante em relação às amostras mais escuras, levando a crer que a tonalidade da cor seria conseguida por um maior ou menor número de banhos. Esta observação não é reflectida no sinal do cromatograma, pois muitas vezes o extracto de amostras azuis claras apresentava um pico de índigo tão intenso como o extracto de amostras azuis escuras. No entanto, enquanto as fibras mais claras perdiam totalmente a cor durante o processo de extracção, as fibras mais escuras mantinham a tonalidade azul. Salienta-se ainda, que as amostras mais escuras “libertavam” corante mal entravam em contacto com o solvente, o que evidencia uma saturação das fibras em corante, sendo que, provavelmente, parte deste estaria somente depositado na superfície.

O objectivo da análise das amostras azuis foi, para além da identificação dos corantes utilizados, conseguir retirar o máximo de informação extra, nomeadamente acerca do seu estado de degradação. Para tal, foi desenvolvido um método de extracção suave para o índigo, que diminui significativamente a sua degradação durante o processo de extracção, permitindo quantificar os produtos de degradação. (ver Anexo III)

O principal produto de degradação encontrado nas amostras azuis de Paracas foi a isatina. A isatina já tinha sido encontrada por outros autores, em têxteis históricos [27], e em estudos de estabilidade do índigo como o principal produto da oxidação do índigo. [28] Pelos resultados obtidos (tabela 4) pode-se concluir que a contribuição do processo de extracção para a degradação do índigo não será significativa, uma vez que as percentagens de isatina variam entre 8 e 64%, e todas as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento.

A diferença nas percentagens de isatina nas amostras em estudo pode ser devida às amostras se encontrarem em diferentes estados de degradação, ou terem sido submetidas a diferentes processos de tingimento. A isatina, além de ser um produto de degradação do índigo, também é formada durante a obtenção do mesmo e no processo de tingimento. A maioria das amostras analisadas apresenta um teor de isatina entre os 10 e os 30%, podendo-se considerar que as amostras se encontram num estado de conservação semelhante. Esta uniformidade na degradação seria esperada à partida, uma vez que, os têxteis passaram a maior parte do seu “tempo de vida” enterrados, na ausência da luz, e nas mesmas condições ambientais. Em três amostras (mfa 21.2581(4), mfa31697 e mfa51571(4)), o teor de isatina encontrado é bastante superior, considerando-se que o corante índigo nestas estará mais degradado. Foi observado ainda outro composto em 35% das amostras ($t_R=6.81\text{min}$, $\lambda_{\text{max}}=311\text{nm}$), que corresponderá também a um produto de degradação, mas que não foi identificado (tabela 16 em anexo IV). Outros produtos de degradação referidos na literatura, como o ácido antranílico, anidrido isatóico e triptantina não foram encontrados. [28]

Tabela 4 – Resultados obtidos na análise por HPLC-DAD feita às amostras azuis de Paracas.

Têxtil	Amostra	% relativa no $\lambda_{\text{máx}}^5$			Índigo AU (300 nm)
		Isatina $t_R= 8.50$ min $\lambda_{\text{máx}}=302$ nm	Índigo $t_R= 25.00$ min $\lambda_{\text{máx}}= 311$ nm	Indirubina $t_R= 26.23$ min $\lambda_{\text{máx}}= 543$ nm	
Man's Poncho, 31.496 (100 BC – 0)	(10) Azul	34,52	45,22	20,26	0.8
Poncho, 31.498 (0 – 200 AD)	(1) Azul	30,18	51,12	18,70	0.8
	(5) Azul	15,15	70,70	14,15	0.08
Fragment, 31.500 (Nasca, 300 AD)	(8) Azul escuro	11,42	67,12	21,46	0.5
	(10) Azul claro	13,95	81,36	4,69	0.5
Border Fragment, 31.696 (0 – 200AD)	(2) Blue Bird Azul escuro	25,68	60,44	13,87	0.4
	(1) Red Bird Azul escuro	25,66	57,17	17,17	0.2
Fragment, 31.697a (0 – 200 AD)	(6) Azul claro	64,22	17,25	18,53	0.2
Border Fragment, 51.571 (0 – 50AD)	(3) Azul escuro	33,27	54,37	12,36	0.25
	(4) Azul claro	39,28	51,91	8,81	0.5
	(5) Azul escuro	19,62	63,66	16,72	0.1
Mantle Border, 21.2557 (100 BC – 100 AD)	(5) Azul	27,45	37,18	35,37	0.7
Mantle Border, 67.85 (100 BC – 100 AD)	(4) Azul	12,49	70,42	17,09	1,0
Turban, 31.499(4) (100BC – 100AD)	(4) Azul	8,12	35,75	56,13	0.2
Fragment, 1977.134 (100-200 AD)	(8) Azul claro	19,50	75,94	4,57	0.1
Poncho fragment, 31.699 (0 – 100AD)	(3) Azul escuro	33,38	39,86	26,76	0.8
	(7) Azul claro	21,67	47,22	31,11	0.2
	(1) Azul escuro	17,73	64,10	18,16	0.8
Skirt, 21.2581 (200BC – 200AD)	(4) Azul	49,65	27,44	22,91	0.6
	(5) Azul	39,77	42,89	17,34	0.6

⁵ As percentagens relativas foram calculadas através das áreas dos compostos nos seus comprimentos de onda de absorção máxima, e depois corrigidas com factores de correcção obtidos a partir dos coeficientes de extinção molar de cada composto: $22100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o índigo, $11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a indirubina e $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a isatina. Os factores de correcção utilizados foram 1 (índigo), 0.51 (indirubina) e 0.16 (isatina). Assim a área de cada composto foi dividida pelo respectivo factor de conversão e com os valores obtidos foram determinadas as percentagens.

Outra observação que se pode fazer a partir dos resultados obtidos, é que a maioria das amostras analisadas apresenta uma percentagem de indirubina bastante elevada, variando entre 4,5 e 35%. Nas amostras azuis de têxteis de Paracas analisados por Wouters este facto também foi observado. [11] A maioria das amostras apresenta uma percentagem de indirubina entre 10 e 20% e somente duas amostras apresentam um teor inferior a 5%.

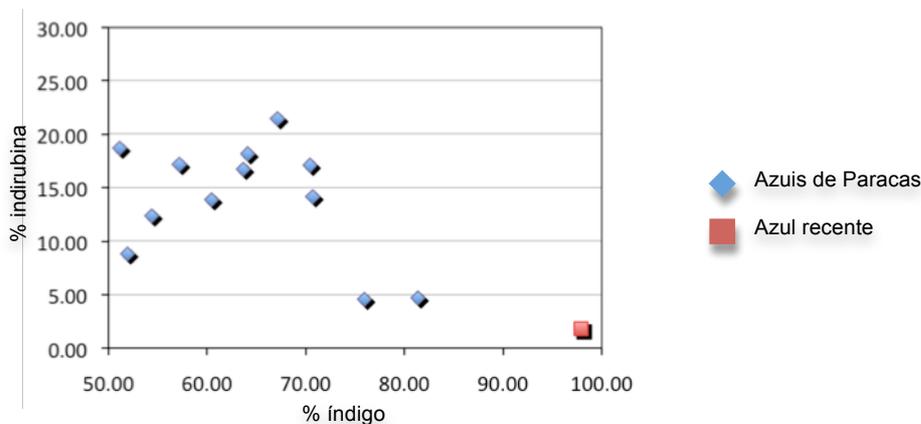


Figura 8 – Gráfico da percentagem de índigo vs percentagem de indirubina, das amostras azuis de Paracas analisadas e da amostra azul recentemente tingida.

Uma fibra azul, tingida recentemente com *Indigofera suffruticosa* pela empresa Ecotintes Peru e que foi analisada no âmbito deste trabalho, apresenta uma quantidade mínima de indirubina (<2%), contrastando com as percentagens encontradas nas fibras históricas. É de assinalar que, embora algumas fibras históricas tingidas com índigo apresentem também indirubina, esta surge sempre, tal como na fibra recentemente tingida, como componente vestigial.

Pela análise da tabela 4 observa-se que, embora não de modo linear, as amostras com mais indirubina têm também mais isatina, o que poderá fazer algum sentido, pois a indirubina é formada a partir da isatina. O índigo e a indirubina são ambos formados durante o processo de fermentação das folhas da planta tintureira. Neste processo algumas ligações glicosídicas dos compostos precursores do índigo (principalmente o indican para o caso da espécie *Indigofera suffruticosa*) são quebradas por hidrólise enzimática, libertando-se moléculas de indoxilo; parte deste composto é oxidado por contacto com o ar a leuco-índigo e por sua vez convertido a índigo. Paralelamente, o indoxilo também é oxidado a isatina, que reage novamente com este, formando indirubina. [16, 29]

Assim, à partida a quantidade de indirubina formada não dependeria tanto da planta tintureira mas das condições de extracção do corante e de tingimento. Os Paracas ou gostavam da nuance vermelha que a indirubina conferia à cor azul e desenvolveram um método de tingimento que favorecesse a sua formação, ou conseguiram-no de modo acidental. Algumas referências na literatura sugerem que meios ligeiramente básicos (pH~11) e adição de etanol, durante a fermentação das folhas, favorecem a formação de indirubina, assim como temperaturas elevadas durante o processo de tingimento. [16, 30] Há pouca informação acerca dos procedimentos utilizados para obtenção do índigo na região andina antes da chegada dos Espanhóis; mas existem algumas referências ao processo de fermentação ser feito em potes de barro durante vários dias. Existem ainda referências da adição de urina ao banho de tingimento para conferir um meio básico ao mesmo. [12]

Verdes

Foram analisadas 6 amostras verdes provenientes de 5 têxteis diferentes por HPLC-DAD. Em todas elas observou-se que a cor era conseguida por duas componentes, amarela e azul. Na componente amarela foram detectados os 5 picos presentes no corante previamente identificado como tipo II (figura 4 e 5 e tabela 2). Tal como nas amostras amarelas tipo II, a proporção entre os 5 compostos é bastante regular (ver tabela 15 em anexo IV). Na componente azul foram identificados os corantes índigo e indirubina. Numa das amostras, curiosamente a mais antiga de todas (mfa 47.1084) foi detectada ainda a presença de luteolina, como componente maioritário da fracção amarela.

Observou-se que a diferença de tonalidades, claro ou escuro, era conseguida por uma maior ou menor concentração da componente azul, e que a concentração da componente amarela era relativamente constante. Assim, provavelmente, as fibras seriam tingidas de azul, com um menor ou maior número de banhos, consoante a tonalidade de verde que se quisesse obter. Um tratado anónimo do século XVII de Quito, confirma esta ideia referindo que “a tonalidade do verde é sempre referente ao azul base: um azul celeste irá resultar num verde vivo, e um azul escuro irá dar um verde esmeralda”. [16]

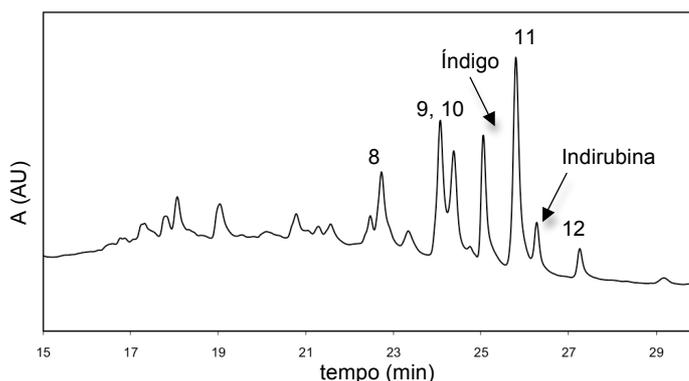


Figura 9 – Cromatograma tipo obtido a 350 nm para as amostras verdes analisadas

Vermelhos

As amostras vermelhas foram analisadas neste projecto pela Dr^a. Ana Claro, por HPLC-DAD, HPLC-MS e por micro-fluorescência (microSPEX). Assim, será feita apenas uma referência global dos resultados, de modo a completar a paleta dos Paracas. Em todas as amostras analisadas (56 amostras de 22 têxteis diferentes) foram encontrados dois cromóforos, a purpurina ($t_R=25.47$ min, $\lambda_{máx}=479$) e a pseudopurpurina ($t_R=23.33$ min, $\lambda_{máx}=486$ nm). Tal como referido na introdução, a espécie tintureira referida na literatura para os vermelhos de Paracas, é o *Relbunium* sp., que se caracteriza por conter nas suas raízes, purpurina e pseudopurpurina como corantes maioritários. [31,33]

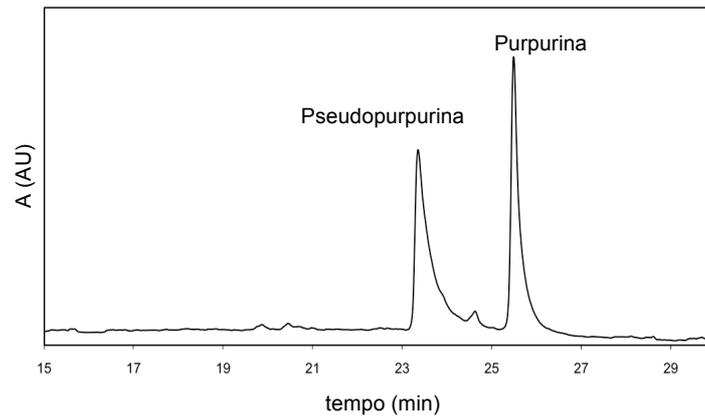


Figura 10 – Cromatograma tipo obtido a 470 nm para as amostras vermelhas analisadas.

Púrpuras

Foram analisadas apenas 2 amostras púrpuras de 2 têxteis distintos (mfa 31.496(1) e mfa47.1084(3)). Em ambas as amostras encontrou-se purpurina, pseudopurpurina, índigo e indirubina, podendo-se concluir que a tonalidade terá sido obtida através de dois tingimentos, com *Relbunium sp.* e com *Indigofera Suffruticosa*. Tal facto é referido na literatura para a obtenção da cor púrpura em civilizações pré-colombianas por Wong (1987) [8], Wouters (1992) [11] e Wallert (1997) [18].

Paletas completas (Skirt, Poncho Snails, Turban, Man's Poncho)

(a) Skirt (mfa 21.2581)

200 a.C. – 200 d.C., Paracas, Peru, Costa Sul

Dimensões: 55 x 265 cm

Descrição: Tecido base em lã de camelídeo azul escura, bordado em ponto pé de flor, com atilhos em entrelaçamento oblíquo. Barra é decorada ao longo de um comprimento por gatos estilizados de vários tamanhos e entrelaçados uns nos outros, bordados a azul e amarelo, o fundo da barra é rosado. A barra é finalizada com uma franja rosa, azul e amarela. Esta peça exemplifica o estilo linear descrito na introdução.[9]



Tabela 5 – Corantes identificados para as diferentes cores da Skirt

Amostra	Cor	Localização	Principais compostos identificados	Possível corante/planta tintureira
1	Azul escuro	Atilhos	Índigo; Indirubina	Indigofera suffruticosa
2	Amarelo	Franja (fio solto)	Mareina, Luteolina-7-OGI, Luteolina	Bidens sp. (Bidens andicola, pilosa, triplinervis)
3	Vermelho/Rosa	Franja (fio solto)	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
4	Azul	Fundo	Índigo; Indirubina	Indigofera suffruticosa
5	Azul	Franja	Índigo; Indirubina	Indigofera suffruticosa
6	Vermelho/Rosa	Bordado	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
7	Amarelo	Bordado	Mareina, Luteolina-7-OGI, Luteolina	Bidens sp. (Bidens andicola, pilosa, triplinervis)
**	Vermelho/Rosa	Franja	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.

(b) Poncho Snails (mfa 31.699)**0 – 100 d.C., Nasca, Peru, Costa Sul**

Dimensões: 68x47cm

Descrição: Tecido em lã de camelídeo e algodão, com bordado em ponto pé de flor. Tecido base em algodão ligeiramente amarelo, com inserções em algodão verde escuro. Barra trabalhada em lã, com decoração com cobras entrelaçadas em pares, comendo pequenos animais, e outros animais emoldurados pelos pares de cobras. O fundo da barra é rosa escuro e as cores do bordado são azul escuro, verde, amarelo e bege. A barra termina com uma franja curta, com as mesmas cores que o bordado. [9]



Tabela 6 – Corantes identificados para as diferentes cores do Poncho.

Amostra	Cor	Localização	Principais compostos identificados	Possível corante/planta tintureira
1	Verde escuro	Barra (cobra)	Índigo; Indirubina; tipo III	Indigofera suffruticosa + ?
2	Amarelo	Barra (cobra)	Mareina, Luteolina-7OGI, Ni	Bidens sp. (Bidens andicola, pilosa ou triplinervis)
3	Azul escuro	Barra (cobra)	Índigo, Indirubina	Indigofera suffruticosa
4	Vermelho	Cobra perto da borda	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
5	Verde claro	Cobra perto da borda	Índigo; Indirubina; tipo III	Indigofera suffruticosa + ?
6	Castanho	Cobra perto da borda	Tipo III + Luteolina-7OGI, Luteolina	? + ?
7	Azul claro	Figura dentro de uma cobra	Índigo; Indirubina	Indigofera suffruticosa
8	Verde escuro	Barra (cobra)	Índigo; Indirubina; tipo III	Indigofera suffruticosa + ?
9	Vermelho	Fio solto	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
10	Castanho dourado	Fundo barra	Luteolina-7OGI, Luteolina	?
11	Natural	Barra (cobra)	-	

(c) Turban (mfa 31.499)

100 a.C. – 100 d.C., Paracas, Peru, Costa Sul

Dimensões: 40,5 x 272,5cm

Descrição: Turbante tecido em lã de camelídeo beije, com bordado a ponto pé de flor. Barra estreita decorada com bordado em ponto pé de flor em lã, com figuras humanas e animais, ornamentadas e rodeadas por pequenos animais e pássaros, de coloração azul verde e amarela. O fundo da barra é rosa. [11]



Tabela 7 – Corantes identificados para as diferentes cores do Turbante.

Amostra	Cor	Localização	Principais compostos identificados	Possível corante/planta tintureira
1	Vermelho	Remate da barra	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
2	Vermelho	Fios soltos	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
3	Amarelo	Animal azul	Mareina, Luteolina-7Ogl, Luteolina	Bidens sp. (Bidens andicola, pilosa ou triplinervis)
4	Azul	Figura	Indigo, Indirubina	Indigofera suffruticosa
5	Vermelho	Fundo barra	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
6	Vermelho	Fundo barra	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
7	Vermelho	Purpurina	Purpurina; Pseudopurpurina	Relbunium sp.
8	Verde escuro	Figura	Indigo; Indirubina; tipo III	Indigofera suffruticosa + ?

(d) Man's Poncho (mfa 31.496)

100 a.C. – 0, Paracas, Peru, Costa Sul

Dimensões: 64,8 x 50,8 cm

Descrição: Poncho tecido em lã azul escura. Barra estreita decorando todo o perímetro do poncho e abertura da cabeça. A barra é decorada em lã com pares de pássaros de duas cabeças, de formas angulares. O fundo da barra em feito de blocos trabalhados em lã amarela, vermelha, verde escuro e púrpura. As mesmas cores aparecem nos pássaros e na franja curta que percorre todo o poncho. Esta peça é um exemplo do estilo de bloco de cor descrito na introdução. [9]



Tabela 8 – Corantes identificados para as diferentes cores do Poncho.

Amostra	Cor	Localização	Principais compostos identificados	Possível corante/planta tintureira
1	Beringela	Fundo, 3º quadrado direita	Purpurina, Pseudopurpurina, Índigo, Indirubina	Relbunium sp. + Indigofera suffruticosa
2	Verde	Franja, 4º quadrado esquerda	Índigo, Indirubina + tipo II	Indigofera suffruticosa + ?
3	Vermelho	Franja, 2º quadrado esquerda	Purpurina, Pseudopurpurina	Relbunium sp.
4	Vermelho	Fio solto	Purpurina, Pseudopurpurina	Relbunium sp.
5	Vermelho	Franja, 1º quadrado esquerda	Purpurina, Pseudopurpurina	Relbunium sp.
6	Amarelo	Franja, 1º quadrado direita	Mareina, Luteolina-7-O-Gl, Luteolina	Bidens sp. (Bidens andicola, pilosa ou triplinervis)
9	Amarelo	Bordado, 3º quadrado esquerda	-	-
10	Azul	Franja, 2º quadrado baixo	Índigo, Indirubina	Indigofera suffruticosa

Conclusão

Os têxteis milenares de Paracas são considerados dos mais ricos do mundo Andino, quer em técnica, quer em cor. Consistem ainda num caso de estudo ímpar no que diz respeito à cor, pois por terem estado enterrados em condições quase “museológicas” grande parte do seu tempo de vida, as cores permanecem ainda muito próximas do que terá sido o original. Apesar de já terem sido alvo de estudo, pouco se sabe sobre os corantes e técnicas de tingimento utilizadas pelos Paracas. As tonalidades amarelas são as mais desafiantes, pois existem inúmeras fontes tintureiras entre a flora andina, e são aquelas que mais poderão revelar sobre as tradições, rotas comerciais e cultura dos Paracas.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram chegar a algumas conclusões, principalmente no caso dos amarelos e azuis. Em relação ao amarelos, a homogeneidade dos resultados demonstra a existência de um sistema de tingimento e de obtenção das plantas tintureiras bastante desenvolvido e controlado. Observou-se a presença de dois tipos de corante: um conseguido através das flores de umas das espécies locais de *Bidens* (*B. andicola*, *B. pilosa* e *B. triplinervis*) ou de uma mistura destas (Tipo I), escolhidas provavelmente por conferirem um tom dourado às fibras, através da conjugação da mareina, luteolina e luteolina-7-O-glucósido; outro, cuja fonte tintureira não foi identificada (Tipo II), utilizado para a obtenção de alguns amarelos e na construção das tonalidades verdes. Foi ainda observado em apenas duas amostras a utilização de um corante constituído apenas por luteolina e luteolina-7-O-glucósido. De ressaltar que este corante poderá também estar presente nas amostras tipo I, pois embora as espécies de *Bidens* referidas contenham luteolina e luteolina-7-O-glucósido, poderá ter sido utilizada uma outra planta conjuntamente. A luteolina e os seus substituintes glucosilados constituem dos amarelos mais estáveis da Natureza, [24], o que demonstra a preocupação dos artifices na qualidade e durabilidade do seu trabalho. Salienta-se ainda que os compostos maioritários identificados no Tipo I, mareina e luteolin-7-O-glucósido, só foram possíveis de identificar graças à utilização de métodos de extracção suave.

Nos azuis encontramos, como esperado, o índigo, e uma fantástica gama de tonalidades, claras e escuras, provavelmente obtido com a espécie *Indigofera suffruticosa*. Esta variação de

tonalidades seria também importante na obtenção da cor verde, pois seria o tom de azul que determinava o tom de verde final. Os azuis de Paracas apresentam a particularidade de terem uma nuance avermelhada, dada pela percentagem de indirubina invulgarmente alta encontrada. Foi ainda possível concluir quanto à degradação das amostras, graças ao desenvolvimento de um método de extracção suave específico para o índigo. Observou-se que as amostras azuis, no geral, se encontravam relativamente degradadas, pois o principal produto de degradação, a isatina, foi encontrado, na maioria das amostras, numa percentagem entre 10 e 30%.

Este trabalho foi bastante específico e centralizado nos corantes de Paracas, mas o projecto no qual se encontra inserido pretende abranger mais civilizações Andinas. Assim os resultados obtidos, além de contribuírem para o conhecimento da cultura de Paracas, poderão levantar novas questões quando comparados com os de outras civilizações. No futuro, uma nova abordagem aos corantes de Paracas, principalmente nos amarelos não identificados, e o estudo dos mordentes poderão trazer mais informações úteis. Neste ponto, uma colaboração local com um especialista em botânica seria também uma mais valia, de modo a ser possível confirmar a identificação das plantas tintureiras. Além disso, pensa-se ser determinante a divulgação dos resultados obtidos, não só no meio científico, mas junto das populações locais, quer para valorizar e a contribuir para o conhecimento da sua herança cultural, quer para criar uma sinergia de troca de conhecimentos.

Bibliografia

- [1] Paul, A., *Paracas Ritual Attire: Symbols of Authority in Ancient Peru*, University of Oklahoma Press, Norman (1990)
- [2] Paul, A. (ed.), *Paracas Art and Architecture – Object and Context in South Coastal Peru*, Iowa Press, Iowa (1991)
- [3] Quilter, J., *The treasures of the Andes: The glories of Inca and Pre-Columbian South America*, Duncan Baird (2005)
- [4] Moseley, M. E., *The Incas and their Ancestors: The archaeology of Peru*, Thames & Hudson (2001)
- [5] Towle, M. A., *The ethnobotany of Pre-columbian Peru*, Aldine Publishing Company, Chicago (1961)
- [6] H. Lechtman, "The Andean world" in *Andean Art at Dumbarton Oaks*, ed. E. H. Boone, Dumbarton Oaks Research Library & Collection (1996)
- [7] Phips, E., "Color in the Andes: Inca garments and 17th-century colonial documents", in *Dyes in History and Archaeology*, **19**, (2003)
- [8] Wong, O. N., *The identification of natural dyes in pre-Columbian Andean textiles by mass spectrometry*, Master thesis, Massachusetts Institute of Technology (1977)
- [9] Stone-Miller, R. (ed.), *To Weave for the sun: ancient Andean textiles in the Museum of Fine Arts Boston*, Thames & Hudson (1992)

- [10] Meisch, L. A., Miller, L. M. e Rowe, A. P., *Weaving and Dyeing in Highland Ecuador*, University of Texas Press, Austin (2007)
- [11] Wouters, J., Rosário-Chirinos, N., "Dye analysis of pré-colombian peruvian textiles with high-performance liquid chromatography and diode-array detection", in *Journal of the American Institute for Conservation*, **31**(2) (1992)
- [12] Mayolo, K. K. A., "Peruvian Dye Plants", in *Economic Botany*, **43**(2) (1989)
- [13] Roquero, A., *Tintes y Tintoreros de América: Catalogo de materias primas y registro etnográfico de México, Centro América, Andes Centrales y selva Amazónica*, Ministério de Cultura, Espana (2006)
- [14] Fester, G. A., "Einige Farbstoffe südamerikanischer Kulturvolker", in *Ísis* **44** (1953)
- [15] Saltzman, M. "Analysis of dyes in museum textiles, or, you can't tell a dye by its color", in *Textile Conservation Symposium in honor of Pat Reeves*, ed. C.C. McLean e P. Connel, Los Angeles: Los Angeles County Museum of Art, (1986)
- [16] Cardon, D., *Natural Dyes: Sources, Tradition and Science*, Archetype Publications, London (2007)
- [17] Claro, A., Melo, M. J., Melo, J. S., "As moléculas da cor da Arte e na Natureza", in *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **101** (2006)
- [18] Wallert, A., "The Analysis of Dyestuffs on Historical Textiles from Mexico", in *The Unbroken Thread: Conserving the textile traditions of Oaxaca*, ed. K. Klein, Getty Publications, Los Angeles (1998)
- [19] Zhang, X., Boytner, R., Cabrera, J. L., Laursen, R., "Identification of Yellow Dye Types in Pre-Columbian Andean Textiles", in *Analytical Chemistry*, **79**(4) (2007)
- [20] Zhang, X., *Analysis of Natural Yellow Dyes Using HPLC with Diode Array and Mass Spectrometric Detection*, PhD dissertation, Boston University (2007)
- [21] Schoeser, M., *World Textiles, A concise history*, Thames & Hudson, London (2003)
- [22] Andary, C., Guinot, P., "Molecules involved in the dyeing process with flavonoids", in *Dyes in History and Archaeology* **25**, Suceava, Romania, 21-22 September (2006)
- [23] Guinot, P., *Mise en place d'une filiere plantes tinctoriales en region nord-pas de calais: etudes de faisabilite*, tese de Doutorado, Université de Lille (2006)
- [24] Britton, G., "UV/Visible Spectroscopy", in *Carotenoids Volume 1B: Spectroscopy*, ed. G. Britton, S. Liaaen-Jensen e H. Pfander, Birkhauser Verlag, Basel (1995)
- [25] Wallert, A., "Dyes from the Tumilaca and Chiribaya cultures, south coast of Peru", in *Journal of Archaeology Science*, **23** (1996)
- [26] Böhmer, H., *Koekboya – Natural Dyes and Textiles, A colour journey from Turkey to India and beyond*, Remhob-Verlag, Ganderkesee (2002)

- [27] Joosten, I., van Bommel, M. R., Hofmann-de Keijzer, R., Reschreiter, H., "Micro analysis on Hallstatt textiles: colour and condition", in *MicrochimActa*, **155** (2006)
- [28] Novotná, P., Boon, J. J., van der Horst, J., Pacáková, V., "Photodegradation of indigo in dichloromethane solution", in *Coloration Technology*, **119** (2003)
- [29] Ferreira, E., Hulme, A., McNab, H., Quye, A., "The natural constituents of historical textile dyes", in *Chemical Society Review*, **33** (2004)
- [30] Kawasaki, M., Ushida, S., "Dyeing a purple shade using fresh leaves of the japanese indigo plant", in *Dyes in History and Archaeology*, **19** (2000)
- [31] Claro, A., "How microspectrofluorimetry can disclose the ancient Andean textiles", in Eu-ARTECH, Viena, Áustria, 7 Novembro (2007)
- [32] Claro, A., Melo, M. J., Melo, J. S., Klaas, J., Burnstock, A., Montagne, M., Newman, R., "Identification of red colorants in cultural heritage" submetido (2008)
- [33] Dyer, Mary Anne, *Threads of time: technique, structure and iconography in an embroidered mantle from Paracas*, Master thesis, University of Virginia (1979)

Páginas da Internet consultadas

Centro de Textiles Tradicionales del Cusco

<http://www.textilescusco.org/> (última vez visualizada: 15.06.2008, às 19.00h)

Ecotintes, Peru

<http://www.ecotintes.com/> (última vez visualizada: 15.06.2008, às 19.00h)

Museum of Fine Arts, Boston

<http://www.mfa.org> (última vez visualizada: 15.06.2008, às 19.00h)

Museu Nacional de Arqueologia, Antropologia e Historia del Peru

<http://museonacional.perucultural.org.pe> (última vez visualizada: 15.06.2008, às 19.00h)

ANEXO I. TÊXTEIS ANALISADOS

Nesta secção são apresentados os têxteis aos quais pertencem as amostras analisadas. A descrição de cada têxtil foi adaptada do catálogo da exposição “To Weave for the Sun” realizada no Museum of Fine Arts de Boston em 1992 [1] e da descrição existente no catálogo online do museu. [2] Os créditos fotográficos são do Museum of Fine Arts de Boston.

i) Man’s Poncho (MFA 31.496)

Paracas, 100 a.C. – 0

Peru, Costa Sul

Dimensões: 64,8 x 50,8 cm

Descrição: Poncho feito a partir de um tecido de lã azul escura, com decoração em bordado, constituída por pássaros de duas cabeças inseridos em quadrados de coloração amarela, verde, vermelha e púrpura.

Amostra	Cor	Localização
(1)	beringela	fundo
(2)	verde	franja
(6)	amarelo	franja
(10)	azul	franja



ii) Mantle border (MFA 67.85)

Paracas, 100 a.C. – 100 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 27,5cm x 23cm

Descrição: Fragmento de lã de coloração castanha, decorado com bordado em vermelho, amarelo, verde, castanho e azul escuro, com ponto pé de flor, formando figuras humanas estilizadas.

Amostra	Cor	Localização
(3)	verde	franja
(3')	amarelo	bordado
(4)	azul	franja
(10)	azul	franja



Poncho (MFA 31.498)

Paracas, 0 – 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 55 x 39 cm

Descrição: Poncho em tecido de lã azul escura, com bandas cor-de-rosa decoradas pássaros bordados em amarelo, verde, azul e branco.

Amostra	Cor	Localização
(1)	azul	Fundo
(3)	amarelo	franja
(5)	verde	bordado



iii) Border fragment (MFA 31.659)

Paracas, 100 a.C. – 100 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 106,5 x 7,9 cm

Descrição: Fragmento de lã rosa, bordado em amarelo, verde e azul com motivos de animais e cabeças humanas estilizadas.

Amostra	Cor	Localização
(2)	amarelo	bordado

iv) Mantle border fragment (MFA 21.2557)

Paracas, 0 – 100 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 22 x 79 cm

Descrição: Fragmento em lã púrpura, bordada em amarelo, vermelho, verde, azul e bege, com motivos de gatos selvagens (pampa cats) de duas cabeças.

Amostra	Cor	Localização
(3)	azul	bordado
(4)	amarelo	bordado
(9)	castanho	franja



v) Border fragment (MFA 51.571)

Paracas, 0 – 50 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 44 x 16,5 cm

Descrição: Fragmento de lã bordada a azul escuro, vermelho e amarelo, no qual estão representadas duas figuras humanas estilizadas.

Amostra	Cor	Localização
(3)	Azul escuro	Fundo - teia
(4)	Azu escuro	Fundo - trama
(5)	Azul escuro	Bordado



vi) Border fragment (MFA 51.572)

Paracas, 100 d.C. – 0

Peru, Costa Sul

Dimensões: 41,5 x 16 cm

Descrição: Tecido castanho em lã e algodão, bordado com três borboletas em verde, vermelho e amarelo.

Amostra	Cor	Localização
(4)	amarelo	bordado



vii) Mantle fragment (MFA 21.2564)

Paracas, 200 a.C. – 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 72,7 x 70,5 cm

Descrição: Tecido de algodão castanho, ladeado por uma barra trabalhada em lã azul, rosa, amarelo e verde escuro, com figuras humanas.

Amostra	Cor	Localização
(2)	azul	Bordado
(8)	Amarelo escuro	Bordado
(9)	Amarelo claro	bordado



viii) Fragmentos – figuras (MFA 1977.134)

Paracas, 100 d.C. – 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 6,9 x 12,7 cm

Descrição: Fragmentos de bordados em lã, representando figuras humanas com complexos adereços de cabeça.



Amostra	Cor	Localização
(6)	amarelo	Bordado
(8)	Azul claro	Bordado

ix) Turban (MFA 31.499)

Paracas, 100 a.C. – 100 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 40,5 x 272,5 cm

Descrição: Tecido em lã castanha clara com uma barra bordada em lã vermelha, azul, verde e amarela, representando figuras humanas e animais.

Amostra	Cor	Localização
(3)	Amarelo	Bordado
(4)	Azul	Bordado
(8)	Verde escuro	Bordado



x) Skirt (MFA 21.2581)

Paracas, 200 a.C. – 200d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 55 x 265 cm

Descrição: Tecido em lã escura com uma barra bordada em tons de vermelho, azul escuro e amarelo, representando figuras de gatos estilizados.

Amostra	Cor	Localização
(1)	Azul escuro	atilhos
(2)	amarelo	Franja (fio solto)
(4)	azul	fundo
(5)	azul	franja
(7)	amarelo	bordado



xi) Border fragment (MFA 31.900)

Paracas, 200 a.C. – 0

Peru, Costa sul

Dimensões: 124 x 17,5 cm

Descrição: Fragmento de uma barra em lã azul escura decorada com figuras humanas aladas bordadas em verde, vermelho e amarelo.



Amostra	Cor	Localização
(3)	Amarelo	Bordado
(10)	Amarelo dourado	Bordado

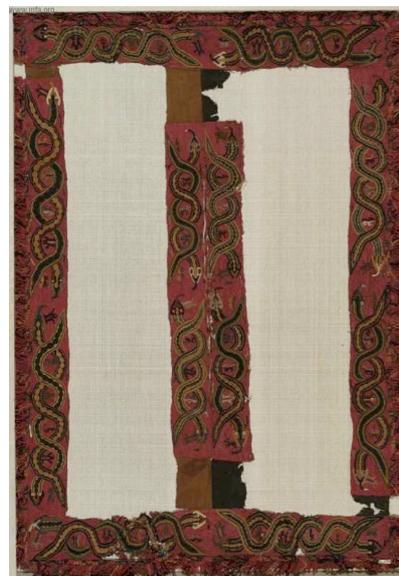
xii) Poncho fragment (MFA 31.699)

Paracas, 0 – 100 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 68 x 47 cm

Descrição: Tecido em algodão de coloração creme, com barra em lã vermelha decorada com cobras entrelaçadas, bordadas em lã verde, amarela, branca e azul.



Amostra	Cor	Localização
(2)	Amarelo	Bordado
(3)	Azul escuro	bordado
(5)	Verde claro	Bordado
(6)	Castanho	Bordado
(7)	Azul claro	Bordado
(8)	Verde escuro	Bordado
(10)	Amarelo dourado	Bordado
(11)	Natural	Bordado

xiii) Mantle (MFA 16.31)

Paracas, 100 d.C. – 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 92,7 x 246,2 cm

Descrição: Manto em lã com fundo amarelo dourado, bordado com figuras personificando tubarões em tons de azul, amarelo, branco, rosa e verde.



Amostra	Cor	Localização
	Amarelo dourado	fundo

xiv) Mantle (MFA 16.32)

Paracas, 0 – 100d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 134,6 x 255,3 cm

Descrição: Manto de coloração púrpura escura, decorado com rectângulos de coloração carmim decorados com figuras humanas bordadas em tons de azul, verde, amarelo, rosa e branco.



Amostra	Cor	Localização
	Amarelo claro	bordado
	Amarelo escuro	Bordado

xv) Border fragment (MFA 16.36)

Paracas, 0 – 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 34,5 x 6,5 cm

Descrição: Fragmento de tecido em lã castanha dourada, com o fundo bordado quase na totalidade, em amarelo, verde, púrpura e castanho. Estão representadas figuras humanas em tons de azul, púrpura, vermelho, carmim, amarelo, verde, castanho.



Amostra	Cor	Localização
(6)	Azul claro	Fio solto

xvi) Fragment (MFA 47.1084)

500 a.C.

Peru, Costa Sul, Ocucaje (vale do rio Ica)?

Dimensões: 11,4 x 6 cm

Descrição: Fragmento de um tecido elaborado com a técnica de tecelagem tripla, criando motivos geométricos em verde, amarelo e castanho.



Amostra	Cor	Localização
1	Verde escuro	
2	Amarelo	
3	Castanho/Púrpura	

xvii) Fragmento of a tabbed and fringed border (MFA 31.500)

Nasca, 300 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 17,5 x 61 cm

Descrição: Tecido de coloração muito escura

completamente coberto por bordado de coloração carmim, no fundo, e por figuras humanas e motivos florais em tons de verde, amarelo, preto, azul.



Amostra	Cor	Localização
(2)	amarelo	Franja (fio solto)
(5)	azul	Franja (fio solto)
(8)	Azul escuro	Bordado
(10)	Azul claro	Fundo

xviii) Border fragment - red bird & blue bird (MFA 31.696)

Paracas/Nasca, 0 – 200d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 11,5 x 11,5 cm

Descrição: Fragmentos de duas representações de pássaros bordados no fundo verde, um principalmente em tons de azul e outro em tons de vermelho. O fundo de ambos encontra-se totalmente bordado.



Amostra	Cor	Localização
(1)	Azul escuro	Bordado (red bird)
(2)	Amarelo	Franja (red bird)
(2)	Azul escuro	Bordado (blue bird)

xix) Fragments (MFA 31.697a)

Paracas/Nasca, 0 – 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 16 x 11 cm

Descrição: Fragmento de uma figura humana bordada em tons de azul, amarelo, vermelho, branco, preto, verde e púrpura, sobre um fundo vermelho escuro.

Amostra	Cor	Localização
(5)	Amarelo dourado	bordado
(6)	Azul claro	Bordado



xx) Border fragment (MFA 16.37a)

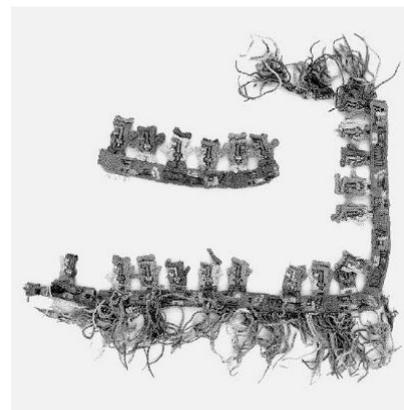
Nasca, 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 5 x 15 cm/ 8 x 9 cm/17 x 4 cm

Descrição: Fragmentos de barras e franjas em lã carmim e algodão castanho, decorados com pássaros e flores em tons de verde, azul, amarelo e púrpura.

Amostra	Cor	Localização
(5)	amarelo	Franja(Fio solto)



xxi) Fragments of a hanging (MFA 67.313a-d)

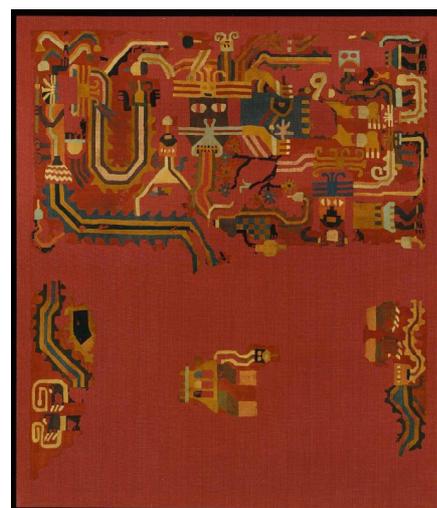
Paracas/Nasca, 200 d.C.

Peru, Costa Sul

Dimensões: 69,9 x 113,6 cm

Descrição: Fragmentos de um tecido em lã, decorado com uma complexa composição de figuras humanas, felinos, cobras e flores, com uma grande diversidade de cores.

Amostra	Cor	Localização
(3)	Amarelo	bordado
(6)	Azul	Bordado



Bibliografia

[1] Stone-Miller, R. (ed.), *To Weave for the sun: ancient Andean textiles in the Museum of Fine Arts Boston*, Thames & Hudson (1992)

[2] <http://www.mfa.org>

ANEXO II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para identificação dos corantes presentes nas amostras, utilizou-se a técnica de HPLC-DAD, e em alguns casos HPLC/MS. As amostras foram submetidas a uma extracção com um método suave e a identificação dos corantes foi feita por comparação do seu tempo de retenção, espectro de absorção no UV-VIS e espectro de massa com compostos padrão, extractos naturais de plantas e outras fibras tingidas.

AMOSTRAGEM

As amostras foram recolhidas pela Doutora Maria João Melo em diversos têxteis andinos pertencentes à colecção do Museum of Fine Arts, de Boston, USA. Foram analisadas um total de 55 amostras, pertencentes a 22 têxteis diferentes.

PADRÕES PARA HPLC

Os padrões de referencia utilizados para construir a biblioteca de corantes para este trabalho foram: luteolina, luteolina-7-O-Glucósido, mareina, sulfuretina, fisetina, kaempferol fornecidos pela Extrasynthèse (Genay, França); índigo e isatina pela Aldrich (Steinheim, Alemanha); indirubina e pseudopurpurina sintetizados por alunos num trabalho de Química-Física.

PLANTAS TINTUREIRAS E FIBRAS TINGIDAS

Algodão tingido com *Indigofera suffruticosa* cedido gentilmente pela Ecotintes (Peru); Algodão tingido com *Schinus molle* e *Juglans neotropica* fornecido pela GlobalEnterprise (Peru); Lã tingida com *Tagetes erecta*, *Tagetes patula*, *Cosmos sulphureus* e *Alnus aglutinata* cedida gentilmente pela Doutora Pauline Guinot; lã de camelidido tingida com *Bidens sp.*, *Bidens triplinervis*, *Bidens pilosa*, *Bocconia arborea*, *Buddleja utilis*, *Parmelia cirrhata* e *Ramalina flaccences* gentilmente cedida pela Dr. Ana Roquero; lã de camelido tingida com *Argemone mexicana*, *Berberis boliviana*, *Bidens andicola*, *Bidens pilosa*, *Buddleja incana* e *Tropacolum sp.* gentilmente cedidas por Dr. Nathalie Boucherie; Amostra de *Cassia didybomotriana* e *Mahonia sp.* cedida pelo Jardim Botânico de Lisboa; *Coreopsis sp.* e *Flaveria haumanii* cedidas pelo Dr. Richard Laursen; *Schinus molle* e *Spartum junceum* colhidos em Lagos, Portugal.

SOLVENTES E REAGENTES

Metanol (99,9%), ácido clorídrico (37%) e acetonitrilo (99,9%) fornecidos pela Panreac (Barcelona, Espanha); ácido perclórico pela Riedel-de-Haen (Seelze, Alemanha); ácido oxálico pela BDH Limited (Poole, Inglaterra), N-N-dimetilformamida (DMF) pela Merck (Darmstadt, Alemanha); acetona pela Aga (Prior Velho, Portugal); e água desionizada (R=18.2 MΩ.cm) pelo sistema Millipore Simplicity® Simpapak 2 (EUA).

HPLC-DAD

A identificação dos corantes foi realizada num cromatógrafo Thermofinngan Surveyor, com um detector por vector de diodos Thermofinngan Surveyor PDA 5 e um injector Rheodyne de loop de 25 μ L. Utilizou-se uma coluna RP-18 (Nucleosil 250x4.6mm, 300A, 5 μ m) e pré-coluna, da Macherey-Nagel (Alemanha), com um gradiente de metanol e água acidulada com ácido perclórico (0,3%), desenvolvido em [1], e um fluxo de 1,7mL/min, a 35°C.

Tabela 9 – Gradiente utilizado nas análises por HPLC-DAD

Tempo (min)	A (MeOH)	B (HClO ₄ 0,3%)	Fluxo (mL/min)
0	7	93	1,7
2	7	93	1,7
8	15	85	1,7
25	75	25	1,7
27	80	20	1,7
29	100	0	1,7
40	100	0	1,7

HPLC/MS

A confirmação da identificação de alguns compostos foi feita por cromatografia líquida com detecção por espectroscopia de massa (LC/MS). Os ensaios foram efectuados num sistema de cromatografia de alta resolução da Varian, com amostrador automático ProStar 410, injector Rheodyne de loop de 20 μ L, bombas binárias 212-LC e um detector de vector de diodos Prostar 335. Foi utilizada uma coluna Polaris C18-A (150x2,0mm, 150A, 5 μ m) e pré-coluna, com um gradiente de metanol e água acidulada com ácido fórmico (0,1%) (tabela 9) e fluxo 0,3 mL/min. Foi ainda utilizada uma coluna VYDAC C4 (250x2,1mm, 300A, 5 μ m), gentilmente cedida pela Dr. Richard Laursen, com um gradiente de acetonitrilo e água acidulada com ácido fórmico (0,05%) desenvolvido em [2] e um fluxo de 0,2 mL/min.

O sistema HPLC encontra-se acoplado a um espectrómetro de massa do tipo ion trap quadrupolar, 500-MS da Varian, equipado com fonte de electrospray (ESI). Os espectros de massa foram obtidos no modo negativo e as condições experimentais foram previamente optimizadas para uma solução de flavonóides: voltagem de agulha de ESI= -5 V, voltagem do capilar de transmissão de iões = 110 V, pressão do gás nebulizador (N₂) = 35 psi, pressão do gás de secagem (N₂)= 10 psi, temperatura do gás de secagem = 350°C.

Tabela 10– Gradiente utilizado nas análises com a coluna C4 por HPLC/MS

Tempo (min)	A (ACN)	B (HCOOH 0,05%)	Fluxo (mL/min)
0	5	95	0,2
55	60	40	0,2
60	80	20	0,2
62	80	20	0,2
70	5	95	0,2

MÉTODO DE EXTRACÇÃO

Para todas as amostras de têxteis de Paracas e padrões de fibras tingidas, excepto as azuis, foi utilizado o método de extracção suave desenvolvido por Andary et al [3] e testado e otimizado durante o estagio de mestrado de Maria Heitor (2006/2007 FCT/UNL) [4].

Utilizou-se cerca de 0,3 mg de amostra para a identificação dos corantes. Adicionou-se 400 μL de uma solução de ácido oxálico 0,2 M: metanol: acetona: água desionizada (0,1:3:3:4, v/v/v/v) e aqueceu-se a 60°C, durante 30 min, com agitação magnética. As fibras foram retiradas e lavadas após a extracção. A solução obtida foi evaporada até à secura sobre vácuo. Antes da análise, 40 μL de metanol foram adicionados ao resíduo seco. A solução foi submetida a 2 min de ultrassons e centrifugada. Os 30 μL superiores foram recolhidos e injectados no HPLC-DAD.

As amostras azuis foram extraídas com um método desenvolvido neste trabalho (ver Anexo III). Cerca de 0,3mg de fibras foram extraídas com DMF, durante 30min, a uma temperatura de 60°C, com agitação magnética. Antes da extracção, a fibra e o solvente, colocados num vial de vidro com tampa de silicone, foram submetidos a ciclos de vácuo-Argon durante 10 minutos. Após a extracção, as amostras foram evaporadas até à secura sobre vácuo. Antes da análise, 40 μL de DMF foram adicionados ao resíduo seco. A solução foi submetida a 2 min de Ultrassons e centrifugada. Os 30 μL superiores foram recolhidos e injectados no HPLC-DAD. A análise das fibras azuis foi efectuada imediatamente após extracção para reduzir ao mínimo a possibilidade de degradação do corante.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Castele, K. V., Geiger, H., de Loose, R., van Sumere, C. F., "Separation of some anthocyanidins, anthocyanins, proanthocyanidins and related substances by reversed-phase high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography* **259** (1983)
- [2] Zhang, X., "Analysis of Natural Yellow Dyes Using HPLC with Diode Array and Mass Spectrometric Detection", PhD dissertation, Boston University, 2007
- [3] Andary, C., Guinot, P., "Molecules involved in the dyeing process with flavonoids", in *Dyes in History and Archaeology* 25, Suceava, Romania, 21-22 September, 2006
- [4] Heitor, M., "A Cor dos Tapetes – Análise de materiais de tapetes persas dos séculos XVI e XVII", dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2007

ANEXO III. OPTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRACÇÃO PARA AMOSTRAS TINGIDAS COM INDIGO

O corante esperado nas amostras azuis dos têxteis de Paracas seria o índigo, pois já tinha sido identificado em têxteis do mesmo período por outros autores. [1] O principal objectivo ao estudar os azuis foi conseguir retirar o máximo de informação destas amostras, de modo a poder concluir quanto ao seu estado de degradação e existência de compostos minoritários que pudessem servir de marcadores para esta cultura.

Um dos principais produtos de degradação do índigo, a isatina, pode ser identificada por HPLC-DAD. No entanto, o processo de extracção do corante poderia estar a contribuir para a formação desta, inviabilizando a possibilidade de quantificação da degradação. Assim, neste estudo tentou-se otimizar o método de extracção do índigo das fibras, de modo a reduzir ao mínimo a degradação do corante, e paralelamente garantir a sua eficácia enquanto método de extracção.

Devido à sua insolubilidade na maioria dos solventes, a extracção do índigo das fibras têxteis é favorecida utilizando como solvente a piridina ou o DMF, sujeito a aquecimento. [2] Embora ao longo da história da análise de corantes, poucas tenham sido as amostras azuis que foram sujeitas a uma extracção diferenciada das restantes cores, nos trabalhos mais recentes o DMF tem sido geralmente o solvente utilizado. [2,3,4] Neste estudo, o solvente utilizado foi o DMF e tentou-se perceber a influência deste na estabilidade do corante.

A degradação do índigo é principalmente devida ao efeito da radiação UV e do oxigénio. [5] Deste modo, tentou-se criar uma metodologia em que ambos os factores fossem eliminados durante o processo de extracção.

PARTE EXPERIMENTAL

A) Estabilidade do índigo em DMF

Começou-se por estudar a estabilidade do índigo sólido, quando dissolvido em DMF. Soluções de $1.15 \times 10^{-3} \text{M}$ de índigo comercial foram analisadas, imediatamente após a dissolução ($t=0$), após 6 horas e após 48 horas. As soluções foram protegidas da luz, utilizando papel de alumínio.

B) Influência do processo de extracção na degradação do índigo sólido

Soluções de $1.15 \times 10^{-3} \text{M}$ de índigo comercial dissolvido em DMF foram submetidas a condições de temperatura e tempo semelhantes ao processo de extracção. Num dos ensaios foi criada uma atmosfera “livre de O_2 ” no interior do recipiente da solução antes da extracção, fazendo ciclos de 10 minutos de vácuo/árgon, através de uma seringa inserida na tampa de silicone de um vial fechado. Todas as simulações de extracção foram efectuadas na ausência de luz. As amostras foram analisadas imediatamente após a extracção.

C) Influência do processo de extracção na degradação do índigo em fibras

Neste ensaio, submetem-se fibras recentemente tingidas com *Indigofera suffruticosa* (pela empresa Ecotintes Peru) e fibras azuis de um tapete oriental do século XVI; a uma extracção na presença de oxigénio e na ausência deste. As extracções efectuadas numa atmosfera livre de oxigénio foram precedidas por 10 minutos de ciclos de vácuo/Árgon. Todos os testes foram efectuados na ausência de luz. As amostras foram analisadas imediatamente após a extracção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos resultados obtidos nos ensaios A, observou-se que o índigo não é muito estável em DMF, mesmo quando protegido pela luz e sem ser submetido a temperaturas elevadas, observando-se a produção de isatina.

Confirmou-se que o processo de extracção contribua para a transformação de índigo em isatina, mesmo quando esta era feita na ausência de luz. O oxigénio revelou ser um factor crucial na degradação, sendo que a percentagem de isatina diminui significativamente quando a extracção é feita na ausência de O₂, tanto para o índigo sólido como para os casos reais. O tempo de extracção deverá ser o mínimo possível para garantir uma extracção eficiente, de modo a evitar um contacto prolongado do corante com o DMF, pois tal como se observa nos resultados dos ensaios A, promove a sua degradação.

Tabela 11– Resultados obtidos para os testes de extracção. Percentagens de índigo e isatina calculadas a partir das áreas obtidas a 300nm.

Ensaio	Amostra	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Atmosfera	% Índigo	% Isatina
A1	Índigo sólido	0	25	O ₂	100.0	0.0
A2	Índigo sólido	6	25	O ₂	92.96	7.04
A3	Índigo sólido	48	25	O ₂	87.37	12.63
B1	Índigo sólido	0.5	60	O ₂	98.51	1.49
B2	Índigo sólido	0.5	60	Árgon	99.25	0.75
C1	Fibra Ecotintes	0.5	60	O ₂	97,41	2,59
C2	Fibra Econtintes	0.5	60	Árgon	99,13	0,87
C3	Tapete Oriental	0.5	60	O ₂	91,16	8,84
C4	Tapete Oriental	0.5	60	Árgon	93,71	6,29

Foi ainda observado ao longo destes ensaios que, após o processo de extracção e concentração a amostra deverá ser o mais rapidamente analisada, pois mesmo acondicionada a baixas temperaturas (no congelador) e sobre vácuo, o processo de degradação ocorre sempre. O DMF revelou ser um solvente bastante instável, não só promovendo a degradação do índigo, como degradando-se durante o processo de extracção. No entanto, visto o índigo ser pouco solúvel na maioria dos solventes não existem muitas alternativas ao DMF: o dioxano foi testado mas exigia temperaturas e tempos de extracção muito superiores, o que poderia contribuir para a degradação da fibra; e o DMSO não foi testado por ter um ponto de ebulição ainda mais alto do que o DMF o que levaria a grandes tempos de concentração. Assim, recomenda-se a utilização de DMF novo ou previamente destilado, para minimizar a sua influencia na degradação do índigo e a sua susceptibilidade à degradação quando submetido à temperatura de extracção.

CONCLUSÃO

Condições razoavelmente “suaves” de extracção para fibras tingidas com índigo poderão ser conseguidas com DMF, se a extracção for feita num tempo não superior a 30 minutos, a uma temperatura máxima de 60°C (temperatura máxima recomendada também para evitar a degradação das fibras), e na ausência de luz e oxigénio. No futuro, urge encontrar um solvente mais estável, mas para já com esta metodologia garante-se que a contribuição do processo de extracção para a degradação do corante será mínima.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Wouters, J., Rosário-Chirinos, N., “Dye analysis of pré-colombian peruvian textiles with high-performance liquid chromatography and diode-array detection”, in *Journal of the American Institute for Conservation*, **31**(2) (1992)
- [2] Surowiec, I., Quye, A., Trojanowicz, M., “Liquid chromatography determination of natural dyes in extracts from historical Scottish textiles excavated from peat bogs”, in *Journal of Chromatography A*, **1112** (2006)
- [3] Karapanagiotis, I., Villemereuil, V., Magiatis, P., Polychronopoulos, P., Vougianniopoulou, K., Skaltsounis, A., “Identification of the coloring constituents of four natural indigoid dyes”, in *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **29** (2006)
- [4] Heitor, M., “A Cor dos Tapetes – Análise de materiais de tapetes persas dos séculos XVI e XVII”, dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2007
- [5] Novotná, P., Boon, J. J., van der Horst, J., Pacáková, V., “Photodegradation of indigo in dichloromethane solution”, in *Coloration Technology*, **119** (2003)