



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Ulisses Fareleira Marques

**ESTUDO DE PEÇAS DO ESPÓLIO ARQUEOLÓGICO DA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA POR ESPECTROSCOPIA
DE RAMAN E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS-X**

Dissertação no âmbito do Mestrado de Química Forense, sob orientação científica do Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço e coorientação da Doutora Sónia Filipe e apresentada no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2020

“All we have to decide is what to do with the time that is given to us.”

J.R.R. Tolkien

Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer ao Professor Doutor Rui Fausto, por toda a sua orientação, empenho, dedicação, ensinamentos, disponibilidade, apoio, por toda a paciência, pelas opiniões e as bem-vindas críticas ao longo deste trabalho, assim como as palavras de incentivo e conversas que me ajudaram a ir mais longe.

Ao Professor Doutor Francisco Gil pela sua disponibilidade, dedicação e paciência na realização das análises por espectroscopia de fluorescência de raios-X, assim como no auxílio nos resultados das mesmas e eventuais dúvidas que surgiram ao longo deste trabalho.

À Professora Doutora Maria Ermelinda Eusébio pela disponibilidade e pelo apoio do início ao fim do mestrado, onde tornou fácil a solução de problemas que iam surgindo.

À Doutora Sónia Filipe por se ter mostrado disponível a fornecer o material para realizar este trabalho, assim como o seu conhecimento em relação ao tema.

Ao mestre Bernardo Albuquerque Nogueira por me ter acompanhado sempre desde o início deste trabalho, pela disponibilidade, por todo o apoio, conselhos, ensinamentos e por estar sempre disposto a ajudar, com o objetivo de tornar este trabalho um sucesso.

Agradece-se também o acesso às instalações TAIL-UC, financiadas pelo QREN-Mais Centro (Projeto ICT/2009/02/012/1890).

A todos os meus amigos por todos os momentos de lazer, convívio e apoio, dentro e fora da universidade, ao longo deste trabalho, o que ajudou a tornar esta caminhada mais fácil.

Ao Doutor Damião Homem de Figueiredo por todo o apoio, amizade e pelas conversas que me ajudaram a crescer.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família, em especial à minha mãe, por todo o apoio incondicional, pelo apoio económico e por toda a força que me prestaram ao longo da minha vida académica.

Índice

Índice	i
Índice das figuras	v
Índice das tabelas	ix
Abreviaturas	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Arqueologia	1
1.2 Pigmentos	4
1.2.1 Egípcios.....	6
1.2.2 Gregos e romanos	6
1.2.3 Época renascentista.....	7
1.2.4 Atualidade	7
1.3 Cerâmicas	7
1.4 Espectroscopia de Raman.....	9
1.4.1 Instrumentação	14
1.4.2 Microscopia confocal.....	15
1.5 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X.....	17
1.5.1 Produção de radiação fluorescente característica	19
1.5.2 Efeitos de absorção dos fótons X pela amostra	20
1.5.3 O espectrómetro de XRF	21
Capítulo 2 – Materiais e métodos	23
2.1 Espectroscopia de Raman.....	23
2.2 Fluorescência de raios X	23
Capítulo 3 – Resultados e discussão.....	25

3.1 Cinábrio.....	25
3.2 Ocre amarelo (goethite) e ocre vermelho (hematite).....	26
3.3 Carbonato de chumbo.....	27
3.4 Anatase e rutilo, dióxido de titânio (TiO ₂).....	28
3.5 Peças estudadas.....	29
3.6 Objetos Estudados.....	34
3.6.1 Informação obtida por espectroscopia de Raman e de XRF.....	34
3.6.2 Peças correspondentes à Idade Média, época suevo-visigótica (peças 1, 2 e 3).....	36
3.6.3 Espectroscopia de Raman.....	38
3.6.3.1 Riscas vermelhas.....	38
3.6.3.2 Risca branca.....	40
3.6.3.3 Pasta.....	40
3.6.4 XRF.....	43
3.6.4.1 Riscas.....	43
3.6.4.2 Pastas.....	44
3.6.5 Peça correspondente à época jesuíta (Peça 6).....	46
3.6.6 Espectroscopia de Raman.....	47
3.6.6.1 Riscas vermelhas.....	47
3.6.6.2 Zona amarela.....	48
3.6.6.3 Pasta.....	48
3.6.7 XRF.....	49
3.6.7.1 Risca vermelha.....	49
3.6.7.2 Zona amarela.....	50
3.6.7.3 Pasta.....	50
3.6.7.4 Zona com incrustações de ouro.....	50
3.6.8 Peças correspondentes ao período islâmico (peças 4, 5, 7, 8 e 9).....	52
3.6.9 Espectroscopia de Raman.....	53
3.6.9.1 Risca laranja.....	53

3.6.9.2 Riscas brancas e zonas brancas	53
3.6.9.3 Riscas pretas	57
3.6.9.4 Zona verde	57
3.6.9.5 Pasta	57
3.6.10 XRF	59
3.6.10.1 Riscas	60
3.6.10.2 Pasta	61
Capítulo 4 - Conclusão	65
Capítulo 5 - Bibliografia	67

Índice das figuras

Figura 1. Esquema do agrupamento do Património cultural. Adaptado de [1]	1
Figura 2. Diagrama dos processos de dispersão de Rayleigh e de Raman (Stokes e anti-Stokes) .	12
Figura 3. Representação espectral das bandas de Rayleigh e de Raman.	13
Figura 4. Representação esquemática de um espectrómetro de Raman. Adaptado de [30].	14
Figura 5. Configuração principal de um microscópio confocal.	16
Figura 6. Espectro eletromagnético da radiação.	18
Figura 7. Interações principais dos raios X com a matéria.	18
Figura 8. Produção da radiação característica.	19
Figura 9. Absorção dos raios X incidentes.	20
Figura 10. Fluorescência primaria e secundaria.	21
Figura 11. Espectrómetro de EDXRF.	21
Figura 12. Estrutura cristalina do cinábrio.	26
Figura 13. Estruturas cristalinas do ocre amarelo (a) e ocre vermelho (b). Na estrutura do ocre vermelho, os átomos vermelhos representam o ferro e os átomos azuis o oxigénio.	27
Figura 14. Estrutura cristalina do carbonato de chumbo. Os átomos verdes correspondem aos átomos de chumbo, os vermelhos aos átomos de oxigénio e os pretos aos átomos de carbono.	28
Figura 15. Estruturas cristalinas do rutilo (a) e da anatase (b).	29
Figura 16. Imagens das peças estudadas.	33
Figura 17. Representação das zonas seleccionadas para análise por espectroscopia de Raman. ..	37
Figura 18. a) espectro de referência do ocre vermelho. Espectros de Raman obtidos para as peças 1, 2 e 3. b1) peça 1, b2) peça 2 e b3) peça 3 nas riscas vermelhas. E	38
Figura 19. a) Espectro de referência do rutilo. b) Espectro de Raman obtido para a análise realizada às riscas vermelhas da peça 1.	39
Figura 20. a) Espectro de referência para o rutilo. b). Espectro de Raman obtido	40
Figura 21. a) Espectro de referência do quartzo. b1) Espectro de Raman obtido para a peça 1. b2) Espectro de Raman obtido para a peça 2.	41
Figura 22. a1), a2) e a3) Espectros de referência para a ortoclase, anatase e rutilo, respetivamente. b1), b2) e b3). Espectros de Raman obtidos para a peça 1, 2 e 3, respetivamente	42
Figura 23. Zonas analisadas por XRF na peça 1, 2 e 3. a) Pasta da peça 1. b) Risca vermelha da peça 1. c) Risca branca da peça 2. d) Pasta superficial da peça 2. e) Pasta interna da peça 2. f) Risca vermelha da peça 2. g) Risca vermelha da peça 3. h) Pasta da peça 3.	43

Figura 24. Espectros XRF das peças 1, 2 e 3. a), c) e e) Espectros de XRF das peças 1, 2 e 3 a 15 kV, respectivamente. b), d) e f) Espectros XRF das peças 1,2 e 3 a 50 kV, respectivamente.....	45
Figura 25. Representação das zonas analisadas por espectroscopia de Raman.....	46
Figura 26. a1) e a2) Espectros de referência do ocre vermelho e cinábrio, respectivamente. b1) e b2) Espectros de Raman obtidos para a peça 6.	47
Figura 27. a) Espectro de referência do ocre amarelo. b) Espectro de Raman obtido na zona amarela.....	48
Figura 28. Zonas analisadas por XRF na peça 6. a) Zona amarela. b) Risca vermelha. c) Pasta. d) Zona que contém incrustações de ouro.	49
Figura 29. a1), a2). a3) e a4) espectros XRF das respectivas zonas a 15 kV. b1), b2), b3) e b4) espectros XRF das respectivas zonas a 50 kV.	51
Figura 30. Representação das zonas analisadas por espectroscopia de Raman.....	52
Figura 31 a) Espectro de referência do ocre vermelho b) Espectro obtido para a peça 8	53
Figura 32. a) Espectro de referência da anatase. b1) Espectro obtido para a peça 4. b2) Espectro obtido para a peça 9.....	54
Figura 33. a) Espectro de referência da ortoclase. b) Espectro obtido para a peça 5.	55
Figura 34. a) Espectro de referência do carbonato de chumbo. b) Espectro obtido para a zona branca da peça 8.....	55
Figura 35. a) Espectro de referência da hidroxiapatite. b) Espectro obtido para as zonas brancas da peça 8.....	56
Figura 36. a) Espectro de referência do preto de osso. b) Espectro obtido da risca preta da peça 7.	57
Figura 37. a) Espectro de referência do quartzo. b1) Espectro obtido da peça 4. b2) Espectro obtido da peça 5. b3) Espectro obtido da peça 7. b4) Espectro obtido da peça 9.....	58
Figura 38. a) Espectro de referência do ocre vermelho. b1) Espectro obtido para a pasta da peça 4. b2) Espectro obtido para a pasta da peça 5. b3) Espectro obtido para a pasta da peça 9.....	59
Figura 39. Zonas analisadas por XRF. a) Risca branca da peça 4. b) Pasta da peça 4. c) Pasta da peça 5. d) Risca branca da peça 5. e) Pasta da peça 7. f) Risca preta da peça 7. g) Zona verde da peça 8. h) Risca laranja da peça 8. i) Zona branca da peça 8. j) Risca preta da peça 8. k) Risca branca da peça 9. l) Pasta da peça 9.....	60
Figura 40. Espectros de XRF obtidos. a) Peça 4 a 15 kV b) Peça 4 a 50 kV c) Peça 5 a 15 kV d) Peça 5 a 50 kV e) Peça 7 a 15 kV f) Peça 7 a 50 kV.....	62
Figura 41. Espectros de XRF obtidos. a) Peça 4 a 15 kV b) Peça 4 a 50 kV c) Peça 5 a 15 kV d) Peça 5 a 50 kV e) Peça 7 a 15 kV f) Peça 7 a 50 kV.....	62

Figura 42. Espectros de XRF obtidos. g) Peça 8 a 15 kV h) Peça 8 a 50 kV i) Peça 9 a 15 kV k) Peça 9 a 50 kV63

Índice das tabelas

Tabela 1. Vantagens e desvantagens do EDXRF.....	22
Tabela 2. Informação relativa às condições de recolha dos espetros de Raman usadas para identificar os diferentes pigmentos. Foi utilizado o laser de 633 nm e uma potência de 17 mV para identificar todos os pigmentos, à exceção do pigmento rutilo na peça 1 e o pigmento anástase na peça 9, onde se usou o laser de 532 nm e potência de 50 mV.....	34
Tabela 3. Informação relativa, às condições de recolha dos espetros de Raman usadas para identificar os minerais.	35
Tabela 4. Valores da massa molar e percentagem atómica do ouro, prata e cobre para a análises realizada por XRF à zona que contém ouro.....	50
Tabela 5. Valores da percentagem em massa calculados do ouro, prata e cobre.....	50

Abreviaturas

A.C. – Antes de Cristo

CCD – Dispositivo de carga acoplada (do inglês, *charged coupled device*)

EDXRF – Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*)

IV – Infravermelho

MCA – Analisador multicanal (do inglês, *Multichannel Analyzer*)

TAIL-UC – *Trace Analysis and Imaging Laboratory – University of Coimbra*

XRF – Fluorescência de Raios-X (do inglês, *X-Ray Fluorescence*)

WDXRF – Fluorescência de Raios-X por dispersão do comprimento de onda (do inglês, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*)

Resumo

A caracterização de objetos arqueológicos é um tema muito importante tanto em contexto artístico como forense, pois existe a necessidade de verificar a autenticidade dos objetos e caracterizar os mesmos. Para tal, os pigmentos utilizados nos objetos podem fornecer informações acerca da data da peça, identificar o possível autor e planejar futuras ações de restauro. Num contexto forense, a caracterização e identificação de pigmentos pode ajudar a detetar uma falsificação ou uma repintura, tendo em conta o período de utilização dos pigmentos. Se se detetar um pigmento que não era utilizado ou tivesse sido criado na mesma época da produção da peça de arte, poderíamos estar perante uma dessas duas situações.

Neste trabalho, 9 peças arqueológicas provenientes do Centro Arqueológico de Coimbra, das quais 8 são de natureza cerâmica e a remanescente de natureza calcária, com origem em diferentes épocas Históricas, foram estudadas por espectroscopia de Raman e espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF), com o objetivo de identificar pigmentos e minerais nelas presentes. Tratando-se de peças com considerável valor histórico e cultural, afigurava-se importante recorrer a técnicas não invasivas para o seu estudo, tais como as utilizadas neste trabalho.

A caracterização das peças estudadas foi conseguida através da análise dos seus espectros de Raman e de XRF, comparando-os com espectros presentes em bases de dados fidedignas e literatura de modo a poder identificar os pigmentos e minerais presentes.

Palavras-chave: Espectroscopia de Raman; Espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF); Espólio arqueológico da Universidade de Coimbra; Cerâmicas; Pigmentos.

Abstract

The characterization of archaeological objects is a very important subject both in an artistic or in a forensic context, as in these areas there is a need to verify the authenticity of the objects and characterize them. The pigments used in the objects can provide information about the date of manufacture of the piece, help to identify its possible author and act as a relevant element to help planning future restoration actions. In a forensic context, the characterization and identification of pigments can help to detect a forgery or repaint, taking into account the date of the object and the historical period of use of the pigments. If a detected pigment that was not used or had been created at the time as the art piece has been produced, one is much probably facing one of these two situations.

In this work, 9 archaeological pieces belonging to the Archaeological Center of Coimbra, of which 8 are of ceramic nature and the remaining of limestone nature, produced in different historical periods, were studied by Raman spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), with the objective of identifying pigments and minerals present in the samples. Considering the historical and cultural value of the pieces under investigation, it was important to resort to non-invasive techniques, as those used in the present study.

In this work, the characterization of the studied pieces was then achieved through the analysis of the Raman and XRF spectra of the objects under study, which were systematically compared with spectra present in reliable databases and literature, in order to be able to identify the pigments and minerals present in the pieces.

Keywords: Raman Spectroscopy; XRF spectroscopy; Archaeological estate of the University of Coimbra; Ceramics; Pigments.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Arqueologia

Nas últimas décadas, o nosso conhecimento sobre o passado ou dos eventos do passado melhorou bastante devido à introdução de várias técnicas analíticas para o estudo dos materiais relacionados com o Património Cultural. De acordo com a Lei de Bases do Património Cultural, “o Património Cultural é constituído por todos os bens que, sendo testemunhos com valor de civilização ou de cultura portadores de interesse cultural relevante, devam ser objeto de especial proteção e valorização”. [1] O património cultural inclui tanto bens materiais, como bens imateriais. Nos bens materiais incluem-se estruturas arquitetónicas, monumentos, paisagens, livros, trabalhos de arte e artefactos; nos bens imateriais incluem-se a literatura, a música, o folclore, a linguagem e os costumes. Dentro do património material existem o património imóvel e o património móvel. Um exemplo de património imóvel pode ser uma estrutura arquitetónica, enquanto uma peça de arte é património móvel. [1-3] Esta informação encontra-se resumida no esquema apresentado na Figura 1.

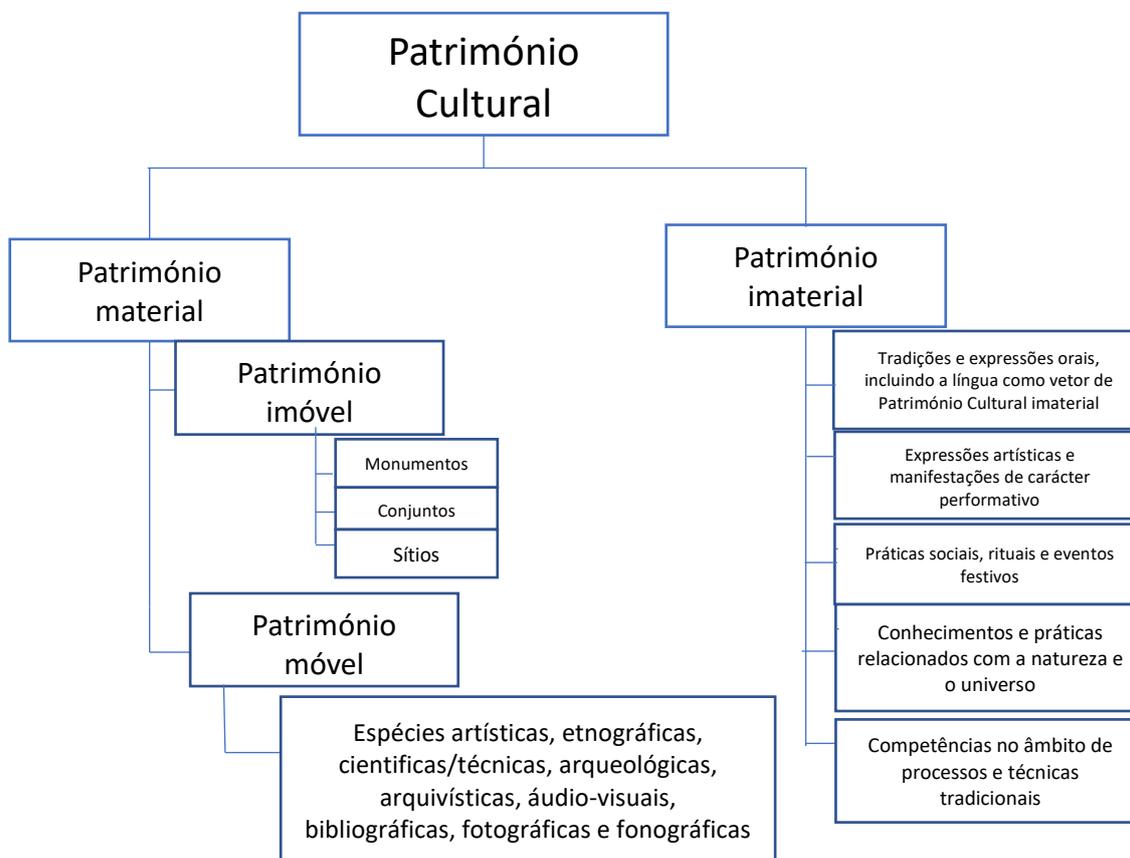


Figura 1. Esquema do agrupamento do Património cultural. Adaptado de [1]

O património é tudo aquilo que pertence a uma certa região, é a herança do passado, e resulta da atribuição aos objetos de um significado valorativo que lhes confere um estatuto de suporte de memória local, e do conjunto de características distintivas da região e dos seus habitantes. Estes objetos passam a constituir uma herança que deve ser protegida e transmitida às gerações vindouras pela população, como elemento de coesão e enriquecimento. Para além desta função importante, o património confere valor acrescido à cultura de uma dada região e aumenta a qualidade de vida das populações. Em termos económicos reflete-se em vários aspetos, com predominância no turismo. O património cultural não trata apenas de objetos culturais ou tradições do passado. É também o resultado de um processo de seleção: um processo de memória e esquecimento que caracteriza qualquer sociedade humana envolvida na escolha, por razões culturais e políticas, do que é digno ou não de ser preservado para as gerações vindouras. É de grande importância respeitar e salvaguardar todo o património cultural, por meios de leis nacionais e tratados internacionais, pois o tráfico ilícito de artefactos e objetos culturais, a pilhagem de sítios arqueológicos e a destruição de edifícios e monumentos históricos podem causar danos irreparáveis ao património cultural de um país. [1-3]

Os objetos pertencentes ao património cultural, tanto os objetos móveis como os imóveis, são em geral encontrados em sítios arqueológicos. Um sítio arqueológico pode ser definido como um lugar no qual é possível encontrar evidência de atividade humana passada, onde os materiais foram deixados para trás por civilizações antigas, e que pode ser investigado recorrendo à arqueologia. [4]

É um erro comum pensar-se que a arqueologia é sobre as coisas – objetos, monumentos e paisagens, o que não é verdade. A arqueologia é sobre as pessoas, é uma ciência que estuda as sociedades antigas através dos restos físicos que estas deixaram, sejam estes objetos móveis, como peças de arte, ou imóveis, como estruturas arquitetónicas. As inferências sobre as civilizações antigas são realizadas a partir da recuperação dos materiais através de escavações arqueológicas. Os arqueólogos utilizam estes vestígios para tentar perceber e recriar todos os aspetos da cultura passada, desde o seu dia-a-dia, a sua alimentação, religião, como se comunicava e as motivações e condições para a mudança nos paradigmas sociais e culturais das diferentes comunidades

humanas ao longo dos tempos. [4-7]

O objetivo principal da arqueologia é estudar o passado e reconstruir eventos do passado a partir dos materiais que sobreviveram até ao presente. No entanto, os arqueólogos não conseguem reconstruir o passado exatamente como ele foi. O que se procura formular é uma série de hipóteses ou interpretações sobre como ele poderia ter sido, através da produção de discurso histórico cientificamente produzido. Como já foi referido, isto é possível através da recolha de artefactos dos sítios arqueológicos e do seu estudo e análise. Por exemplo, um pote é um artefacto. É possível saber como foi feito, do que é constituído, onde foi feito e, a partir do estudo dos seus resíduos, caso os possua, o que continha.

Normalmente, os objetos com interesse arqueológico encontram-se soterrados, e é necessário ter um determinado rigor na sua recuperação e escavação, pois em muitos casos são a única pista que os arqueólogos têm para os ajudar a reconstruir os modos de vida das civilizações antigas. Antes de se proceder a qualquer tipo de análise ou estudo, os artefactos devem ser cuidadosa e metodologicamente removidos de onde se encontram. E antes de eles serem transferidos, devem ser feitos registos, incluindo fotografias, desenhos e notas, de todos os artefactos e do seu redor. Se qualquer tipo de informação for ignorada ou não for detetada devido a procedimentos descuidados, essa informação pode ser perdida para sempre; daí ser muito importante escavar e registar tudo devidamente. [5-9]

Mesmo nos casos em que todos os procedimentos corretos para estudos arqueológicos são seguidos, nem sempre é possível uma recriação dos eventos do passado, do modo como os nossos antepassados viveram. De facto, por vezes, os sítios arqueológicos fornecem imagens enganosas ou bastante incompletas sobre o passado, deixando os arqueólogos apenas com a possibilidade de formular cenários possíveis, ou seja, de formular hipóteses, muitas vezes relativamente vagas. Torna-se, por isso, importante investigar todo o tipo de material disponível para estudos científicos, de forma a se obter uma visão tanto mais exata quanto o possível da história e costumes associados aos locais em estudo. Entre estas matérias figuram os pigmentos e cerâmicas. [8]

Neste trabalho, foram estudados vários fragmentos arqueológicos, maioritariamente cerâmicas, do espólio do Gabinete de Arqueologia da Reitoria da Universidade de Coimbra. O objetivo deste estudo foi a análise e caracterização complementares das peças, focando principalmente os pigmentos e minerais. Foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: a espectroscopia de Raman e a espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF). Os estudos de Raman foram realizados no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, enquanto que as análises por espectroscopia de XRF foram realizadas no Departamento de Física da mesma Universidade. Foram utilizadas estas técnicas uma vez que permitem análises não invasivas e não destrutivas das amostras, assegurando, assim, a preservação das peças estudadas e facilitando a repetição das análises.

Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais realizados neste estudo permitiram aumentar o *corpus* informativo relativo ao conjunto de peças, as quais provém de diferentes espaços intervencionados na Universidade de Coimbra. Desta forma, espera-se que a informação agora obtida possa vir a ajudar a compreensão dos sítios arqueológicos de onde foram retiradas as peças analisadas, e contribuir para o estabelecimento de eventuais correlações culturais e/ou cronológicas entre eles.

1.2 Pigmentos

Importa, ainda que de forma muito sucinta, compreender o processo de evolução e uso de pigmentos por parte do Homem, ao longo dos tempos, como elementos importantes para assinalar um determinado estatuto social, bem como expressões de religiosidade e poder.

A palavra “pigmento” tem origem no Latim (“*pigmentum*”) e refere-se a uma substância que possui uma determinada cor, que pode conferir a um objeto. É importante perceber a diferença entre pigmento e corante. Os corantes são materiais de coloração que são em geral aplicados sob a forma de solução num certo material ao qual aderem. Um pigmento é uma substância que consiste em partículas pequenas e que, ao contrário dos corantes, é insolúvel no meio onde é colocado. Os pigmentos derivam, por norma, de minerais, embora existam também vários pigmentos sintetizados industrialmente, alguns deles orgânicos. Os pigmentos são usados, por exemplo, em pinturas, tintas, plásticos, tecidos, cosméticos e alimentos, e eram também, naturalmente, usados na arte antiga, como por

exemplo em cerâmicas, elementos arquitetônicos e materiais de construção. Tanto os pigmentos como os corantes são definidos como “materiais de coloração”, expressão que denota todos os materiais utilizados para conferir cor a objetos. Por norma, os pigmentos são mais resistentes que os corantes, conseguindo manter as suas cores durante séculos, resistindo melhor ao calor e luz intensos e à exposição a agentes químicos e climáticos. No que toca à utilização de pigmentos nas cerâmicas, a estabilidade térmica é essencial, pois durante a fase de aquecimento do processo de fabricação a temperatura pode chegar aos 900 °C. [14-16]

O uso de pigmentos por parte dos seres humanos remonta aos tempos pré-históricos, onde eram utilizados para deixarem uma marca visível e perene no território que habitavam. Este “título de propriedade” podia surgir ora na forma de imagens pintadas, ora na forma mais simples, como uma impressão de mão, ou ainda como obras de arte rudimentares. Do uso de pigmentos na Pré-História chegaram-nos registos, por exemplo, de pinturas corporais, embelezamento e sinalização de espaços de enterramento, coloração de peles usadas como vestuário, e ainda em pinturas que sinalizavam as cavernas onde habitavam. Nessa altura, os corantes usados para a coloração do vestuário eram derivados de fontes naturais, extraídos tanto de plantas, árvores, raízes, sementes ou casca dos frutos, como de partes de animais, insetos esmagados e moluscos. [16-19] Por seu lado, os pigmentos usados nas primeiras pinturas eram obtidos a partir de minerais coloridos, fuligem da gordura queimada dos animais, e do carvão das fogueiras, sendo, por isso, designados como pigmentos da Terra. As cores, inicialmente, eram o ocre amarelo e o ocre vermelho, bem como o preto e branco de osso que derivam de osso queimado e triturado, respetivamente. Os humanos mais primitivos, como já foi referido, deixavam a sua marca, por exemplo, ao pintarem árvores e rochas, com o objetivo de marcar o seu território ou de modo a indicar uma fonte de alimentos. Eventualmente, foi descoberto que certos materiais funcionavam de forma mais eficaz quando misturados com um meio suporte, como a água ou a saliva e, assim, nasceu a pintura. A água e a saliva eram o agente de ligação e permitiam que o pigmento fosse pulverizado pela boca ou pintado na superfície desejada usando os dedos como instrumento de pintura. [16-20]

1.2.1 Egípcios

Por volta de 4000 a.C, os egípcios começaram a desenvolver novas técnicas e produção de cores. A contribuição dos egípcios para a pintura, na altura, foi de modo a aumentar a robustez e a pureza dos pigmentos. Para tal, o que se fazia era uma lavagem dos pigmentos. Um dos pigmentos introduzidos por esta civilização foi o denominado azul egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). É um pigmento muito estável, que ainda hoje aparece em boas condições no material de suporte onde foi aplicado na altura. Os egípcios também usavam a malaquite e a azurite, que são minerais naturais verde e azul, respetivamente. Para os transformar em pigmentos, era necessário esmagar e lavar os minerais de modo a obter o pó com a cor pretendida. Outros pigmentos que os egípcios usavam eram extraídos do auripigmento (mineral amarelo) e realgar (mineral vermelho). Estes pigmentos eram usados para as pinturas de parede, decoração de artefactos, pinturas nos túmulos e pinturas faciais e corporais. O contributo da civilização egípcia neste domínio foi assinalável, como ainda hoje se pode verificar pelos impressionantes testemunhos remanescentes, tanto em pinturas de espaços públicos exteriores, como, e de modo mais recorrente, no interior de câmaras funerárias típicas deste período e civilização do Vale do Nilo. [16, 19, 21]

1.2.2 Gregos e romanos

Os romanos e os gregos também contribuíram significativamente para o desenvolvimento da pintura. Os gregos contribuíram, por exemplo, com a otimização do processo de produção do pigmento branco de chumbo, $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, apesar deste pigmento já ter sido utilizado pelos egípcios. Para a produção de branco de chumbo, amontoavam-se tiras de chumbo em frascos porosos com vinagre, que de seguida eram soterradas em estrume animal. Gerava-se assim calor suficiente para acelerar a reação de formação do pigmento. O branco de chumbo foi usado como cosmético pelas mulheres gregas, e o seu uso para esta finalidade continuou até à Idade Média. Era também muito utilizado para as pinturas a óleo. No entanto, o branco de chumbo é tóxico e, por esta razão, foi mais tarde substituído por outros pigmentos. Um outro pigmento desenvolvido pelos gregos foi o vermelho de chumbo (Pb_3O_4), que era produzido a partir de um mineral conhecido como mínio. O vermelho de chumbo era principalmente usado em materiais de construção.

Os romanos contribuíram com a introdução de um pigmento conhecido como púrpura de Tiro ($C_{16}H_8Br_2N_2O_2$), retirado das glândulas hipobranquiais de moluscos. Este pigmento era muito difícil de obter, pois era necessária uma grande quantidade de moluscos de modo a obter 1 g de pigmento. Por esta razão, o pigmento era apenas reservado ao uso dos membros mais nobres da sociedade, uma vez que o seu custo era muito elevado. Devido a isso, a cor púrpura está, historicamente, associada à realeza. [16, 19, 21, 55]

1.2.3 Época renascentista

Nesta época, para além de se ter dado continuidade ao uso de pigmentos desenvolvidos anteriormente, foram também descobertos novos pigmentos. Um dos mais importantes foi o azul ultramarino ($Al_6Na_8O_{24}S_3Si_6$). Este pigmento pode ser obtido ao triturar-se o lápis-lazuli, uma rocha metamórfica de cor azul que contém o mineral lazulite. Era o pigmento azul mais caro à época, e estava associado à pureza. Por estas razões, apenas alguns artistas mais conceituados o utilizavam, sendo principalmente utilizado em pinturas religiosas, nomeadamente o manto da Virgem Maria. [16, 19, 21]

1.2.4 Atualidade

De modo a que os artistas continuem a deixar a sua marca para as gerações futuras, os pigmentos devem ser duradouros e ter uma cor intensa e, por essa razão, a busca por pigmentos com essas características continua a ser importante. Nos tempos mais modernos, os pigmentos mais utilizados são pigmentos sintéticos, desenvolvidos e adaptados a partir de pigmentos naturais, e alguns pigmentos orgânicos e inorgânicos tradicionais que conseguiram resistir ao avanço do tempo. Informação detalhada sobre pigmentos e corantes atuais pode ser encontrada nas referências. [22, 62]

1.3 Cerâmicas

Os objetos estudados durante o trabalho apresentado nesta Tese foram maioritariamente cerâmicas, mais concretamente fragmentos cerâmicos de peças de diferentes funções e diferente cronologia.

As cerâmicas são obtidas por norma a partir de misturas de rochas metamórficas, argila e água, onde são moldadas nas formas desejadas e, de seguida, aquecidas a altas temperaturas. Podem ter como base fases cristalinas ou amorfas, agentes fundentes como o feldspato, minerais e fragmentos reciclados de outras cerâmicas. Normalmente,

para adicionar um efeito decorativo às cerâmicas estas são normalmente recobertas com pigmentos e, em alguns casos, as suas superfícies são vidradas. São ainda os artefactos mais abundantes das escavações arqueológicas. Tendo isto em conta, as cerâmicas são um objeto de estudo muito complexo, mas muito útil em termos patrimoniais e históricos.

A análise de pigmentos presentes em cerâmicas e dos próprios materiais cerâmicos, nomeadamente com base na espectroscopia de Raman, é muito importante, sendo um dos domínios de investigação atualmente mais ativos em análise de peças artísticas ou arqueológicas. A identificação de pigmentos nos vários artefactos pode fornecer informação sobre a sua data de manufatura, podendo ainda ajudar a futuras ações de restauro e conservação. Pode também ser muito útil na identificação de falsificações de peças de arte. A espectroscopia de Raman permite fácil amostragem e é adequada ao estudo de pigmentos e minerais, cujas características estruturais exigem acesso (que a espectroscopia de Raman confere) a regiões espectrais de número de onda baixos. Outra característica favorável da espectroscopia de Raman é a capacidade de distinguir as várias fases de um mineral, mesmo que estas possuam uma composição semelhante. Para além disto, não requiere preparação da amostra, sendo uma técnica não invasiva e não destrutiva. O facto de ser não invasiva e não destrutiva é muito relevante em amostras que detém o estatuto de testemunhos do domínio do património cultural, porque permite preservar a integridade das peças de arte em estudo, que por norma têm um elevado valor (não só monetário, mas, acima de tudo cultural). Comparativamente à espectroscopia de infravermelho (IV), a espectroscopia de Raman apresenta como umas das principais vantagens a de permitir analisar pigmentos e minerais com mais facilidade, visto ser possível aceder a regiões de número de onda baixos ($<400\text{ cm}^{-1}$). A maioria das bandas devidas a compostos inorgânicos, como óxidos e sulfetos, surge nesta região espectral, enquanto que, em geral, este tipo de substâncias não origina sinais a números de onda mais elevados. Para além desta vantagem relativamente à espectroscopia de infravermelho, no geral as bandas nos espetros de Raman são mais estreitas, permitindo uma identificação mais precisa de certos componentes, em misturas complexas. Hoje em dia, a espectroscopia de Raman é uma das técnicas analíticas mais usadas para análise de objetos ligados ao património artístico e cultural. No entanto, visto que as espectroscopias de Raman e IV são complementares, pois nem todas as transições entre

os níveis vibracionais que estão na base dos vários sinais observados são permitidas em ambas as técnicas, torna-se por vezes útil utilizar as duas técnicas espectroscópicas (Raman e IV), de forma também complementar. [23-28]

1.4 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os métodos espectroscópicos podem basear-se em fenómenos de emissão, absorção, fluorescência ou dispersão. Os vários métodos espectroscópicos são frequentemente utilizados para a caracterização de uma ampla gama de materiais de interesse forense. Estes métodos podem ser utilizados em análise quantitativa e qualitativa. A análise qualitativa é realizada de modo a estabelecer a identidade química de uma amostra, enquanto que a análise quantitativa é realizada para determinar a concentração de um certo analito numa amostra. [28-30]

A espectroscopia de Raman é uma técnica espectroscópica que se baseia no efeito de Raman, que foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928. [27] A espectroscopia de Raman permite estudar as vibrações moleculares e dos materiais em geral, incluindo as das estruturas cristalinas. É sensível à composição, forças de ligação, ambiente químico, e estrutura do material da amostra. Estas características fazem com que esta técnica seja muito eficaz a identificar e caracterizar materiais em qualquer estado físico: gases, líquidos, soluções e sólidos cristalinos ou amorfos. Assim, a espectroscopia de Raman tornou-se, nas últimas décadas, uma das técnicas analíticas mais importantes nas várias áreas científicas (*e.g.*, a química, física, biologia e medicina). É também muito utilizada na área das ciências forenses e no estudo de objetos relacionados como o património cultural, pois, tal como já se disse, é um método sensível e que permite realizar análises de forma não invasiva e não destrutiva. Pode ser utilizado tanto para análises quantitativas como qualitativas: as análises qualitativas podem ser realizadas ao medir as frequências da radiação dispersa, enquanto as análises quantitativas são realizadas por medição da intensidade da radiação dispersa. [29-32]

Sendo a luz constituída por fotões, quando estes interagem com a matéria podem ser absorvidos ou dispersos, ou podem não interagir com a matéria e apenas atravessá-la. Se a energia de um fotão corresponder à diferença de energia entre dois estados de energia

do sistema em estudo, o fóton pode ser absorvido e a molécula é promovida a um estado de maior energia. No entanto, também é possível que o fóton ao interagir com a molécula, seja disperso. Neste caso, não existe necessidade de o fóton ter uma energia idêntica à diferença de energia entre dois estados do sistema. A dispersão da luz está na base da técnica comumente usada, por exemplo, para a medição do tamanho de partículas e a sua distribuição de tamanhos. A técnica baseada em dispersão de luz mais importante para a identificação molecular ou caracterização de composição de amostras complexas é a espectroscopia de Raman. [28-31]

A radiação é normalmente caracterizada pelo seu comprimento de onda (λ). No entanto, em espectroscopia, o interesse está na interação da radiação com os estados de energia da molécula que está a ser estudada e isso é geralmente discutido em termos de energia (E). É, por isso, conveniente usar escalas de frequência (ν) ou número de onda ($\tilde{\nu}$), que estão linearmente relacionadas com a energia. Estas relações podem ser vistas nas equações seguintes, onde c e h são, respetivamente, a velocidade da luz e a constante de Planck:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$

$$\nu = c\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h} \quad (1.2)$$

O modo como a radiação é utilizada nas espectroscopias de Infravermelho (IV) e Raman é diferente. Na espectroscopia de infravermelho, radiação infravermelha com energias numa determinada gama de valores é direcionada para a amostra. A absorção ocorre quando a frequência da radiação incidente é igual à da vibração da molécula ou do material em estudo, de modo a que ocorra promoção do sistema a um estado vibracional excitado. A supressão desta frequência do feixe de radiação policromática usado para a excitação é então detetada após este atravessar a amostra. Por outro lado, na espectroscopia de Raman é utilizada uma única frequência de radiação excitadora. Deteta-se então a radiação dispersa pela amostra. Na dispersão de Raman, a luz interage

com as moléculas e distorce ou polariza a distribuição eletrônica à volta dos núcleos gerando um estado de maior energia. Nesse instante, a energia presente na luz é transferida para a molécula. Esta interação pode ser considerada como a formação de um “complexo” com um tempo de vida muito curto entre a energia da radiação e os elétrons da molécula, durante o qual o núcleo não tem tempo para se mover. Isto resulta num estado de elevada energia da molécula, com uma distribuição eletrônica diferente, mas com uma configuração nuclear idêntica à do estado inicial. Este “complexo” é muito instável, e a radiação é imediatamente libertada na forma de radiação dispersa. Este estado de alta energia e tempo de vida muito curto é muitas vezes chamado de estado virtual da molécula. [31]

A irradiação de uma molécula com uma luz monocromática resulta sempre em dois tipos de dispersão da luz: elástica e inelástica. A dispersão elástica, que é a forma mais intensa e dominante de dispersão, ocorre quando a nuvem eletrônica relaxa sem qualquer movimento nuclear. Neste tipo de dispersão, conhecido como dispersão de Rayleigh, não ocorre alteração na frequência (número de onda; comprimento de onda; energia do fóton). Quando a luz interage com a molécula desta forma, então a frequência da luz dispersa é igual à da luz incidente ($\nu = \nu_0$). Por outro lado, a dispersão de Raman (inelástica) é um evento muito raro que envolve apenas um em 10^6 - 10^8 dos fótons dispersos. Isto ocorre quando a radiação e os elétrons da molécula interagem e o núcleo começa a mover-se ao mesmo tempo. Este tipo de dispersão implica um ganho ou uma perda de energia por parte da molécula. [29-31]

Em termos mais detalhados, podemos dizer que a radiação pode interagir com as moléculas de forma a alterar o estado vibracional destas últimas. Se a interação causar uma perda de energia vibracional na molécula, então, a frequência da radiação dispersa será maior do que a da radiação incidente ($\nu = \nu_0 + \nu_v$). Este tipo de dispersão é conhecido como dispersão de Raman anti-Stokes. Neste caso, os fótons incidentes interagem com uma molécula que se encontra vibracionalmente excitada. No entanto, à temperatura ambiente, a maioria das moléculas encontra-se no estado vibracional fundamental e apenas uma pequena fração se encontra em estados vibracionais excitados. [29-31]

Quando a interação radiação-matéria causa um ganho de energia para a molécula, então a frequência da luz dispersa será menor que a da luz incidente ($\nu = \nu_0 - \nu_\nu$). Isto deixa a molécula num estado vibracional mais energético do que o inicial. Este tipo de dispersão é conhecido como dispersão de Raman Stokes. [29-31]

A Figura 2 mostra um diagrama ilustrando as dispersões de Raman (Stokes e anti-Stokes) e de Rayleigh. Em cada caso a energia do estado virtual é definido pela energia da radiação incidente. [29]

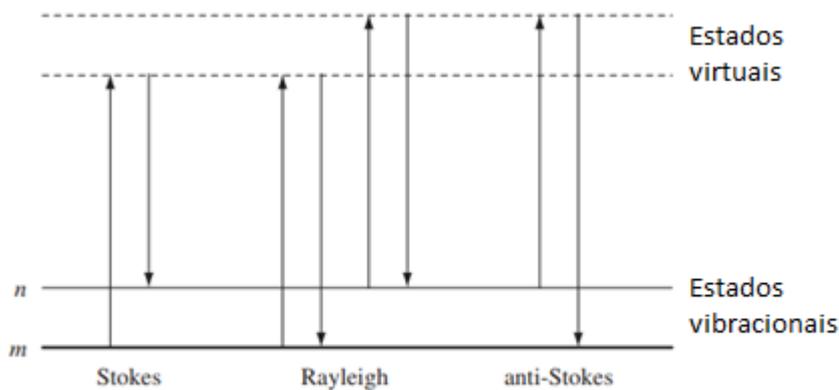


Figura 2. Diagrama dos processos de dispersão de Rayleigh e de Raman (Stokes e anti-Stokes). [29]

Na Figura 3, apresenta-se um exemplo de um espectro de Raman. A linha que aparece a um valor de desvio Raman de 0 cm^{-1} corresponde à dispersão de Rayleigh. As bandas à direita e à esquerda da banda de Rayleigh correspondem às bandas de anti-Stokes e de Stokes, respetivamente. A banda de Rayleigh é, na verdade, a mais intensa no espectro global, sendo que no espectro apresentado na Figura 3 tal não se observa porque o espectro foi recolhido com utilização de um filtro que eliminou (não totalmente como se vê na figura) a radiação com frequência igual à do laser usado para excitar a molécula. Em geral tais filtros são usados na prática para prevenir danos possíveis nos sistemas de deteção dos espectrómetros, que têm de ser capazes de responder a intensidades de sinal baixo (Raman). Isto acontece, como se disse, devido à maior parte da radiação dispersa possuir energia igual à da radiação incidente. [31]

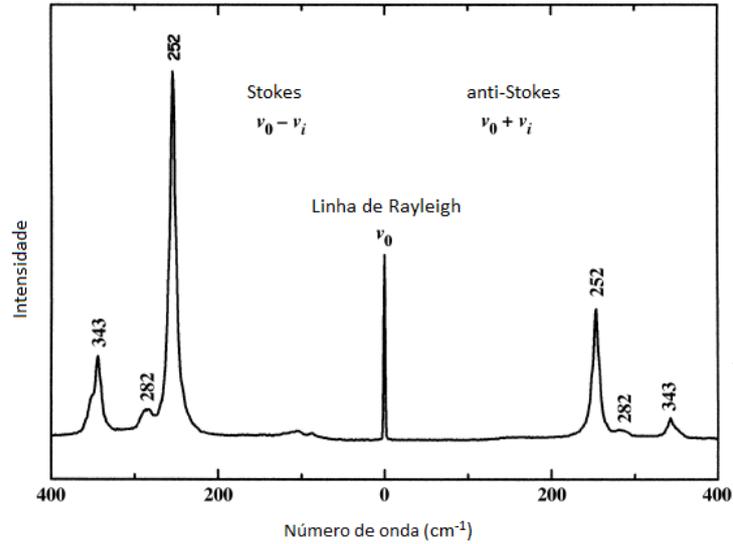


Figura 3. Representação espectral das bandas de Rayleigh e de Raman. [29]

Como se referiu atrás, à temperatura ambiente a maioria das moléculas encontra-se no estado vibracional fundamental. Portanto, a dispersão dominante de Raman vai ser a de Stokes. A razão de intensidades das dispersões de anti-Stokes e de Stokes está dependente do número de moléculas nos estados vibracional de partida e final, que pode ser calculado a partir da equação de Boltzmann,(1.4)

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[\frac{-(E_n - E_m)}{kT} \right] \quad (1.4)$$

onde N_n é o número de moléculas no nível de energia vibracional final (n), N_m é o número de moléculas no nível de energia vibracional do estado de partida (m), g é a degenerescência dos níveis n e m, $E_n - E_m$ é a diferença de energia entre os níveis de energia vibracional, k é a contante de Boltzmann ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta. [31]

1.4.1 Instrumentação

Um espectrómetro de Raman dispersivo é composto pelos seguintes componentes principais: uma fonte de luz (laser), um monocromador, um filtro, um suporte para a amostra e um detetor. Na Figura 4 é possível ver o esquema simplificado de um espectrómetro de Raman. [28-30]

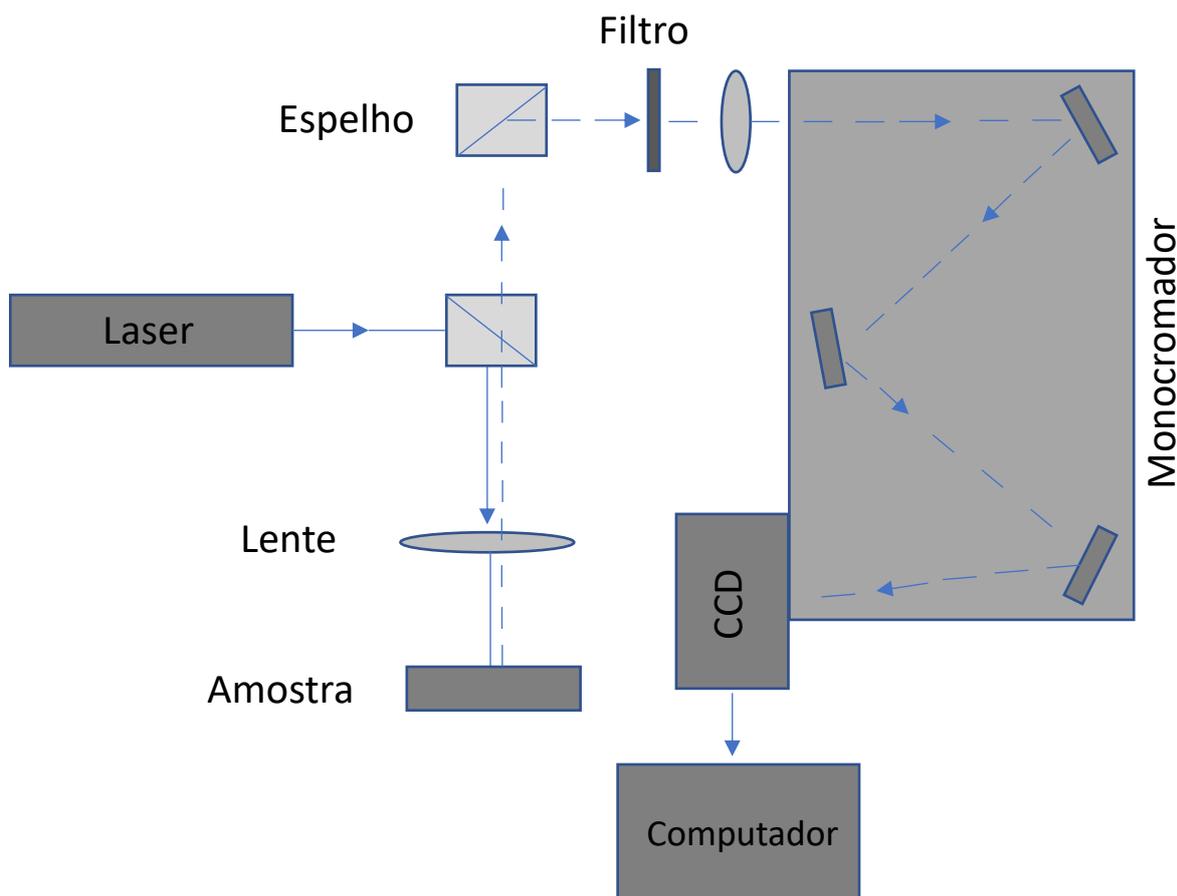


Figura 4. Representação esquemática de um espectrómetro de Raman. Adaptado de [30].

Os primeiros equipamentos usavam lâmpadas de mercúrio como fonte de luz, as quais tinham um valor de densidade de radiação pelo menos dez vezes inferior aos lasers atuais. As lâmpadas de mercúrio foram usadas até finais de dos anos 60 do século passado, quando os lasers ficaram disponíveis e as substituíram completamente. Os lasers fornecem um feixe de radiação estável e intensa e, assim, os instrumentos a laser permitem usar quantidades muito pequenas de amostra, permitindo efetuar medidas em poucos minutos e obter excelentes valores de relação sinal/ruído. Vários tipos de laser podem ser usados como fonte de excitação num espectrómetro de Raman, como os de árgon (488 e 514.5 nm) ou krípton (530.9 e 647.1 nm), entre outros. [29-31]

Durante este trabalho, os comprimentos de onda utilizados para as análises realizadas foram 532 nm (laser de estado sólido baseado em díodos) e 633 nm (laser He-Ne).

Apesar da espectroscopia de Raman ser uma técnica de análise química muito eficaz, apresenta algumas limitações, tais como a interferência devida à fluorescência das amostras, potencial degradação da amostra e custo relativamente elevado dos equipamentos. [29]

Nos anos 90, foram desenvolvidos espectrómetros para micro-espectroscopia de Raman, onde basicamente se combinou um espectrómetro de Raman com um microscópio ótico. O microscópio é usado para focar a radiação excitadora num pequeno ponto de amostra com alguns micrómetros de diâmetro. A vantagem de usar uma objetiva em vez de uma lente simples no microscópio é a elevada eficiência na recolha do sinal de Raman devido à elevada abertura numérica da objetiva do microscópio. A abertura numérica é um número adimensional que caracteriza o intervalo angular que permite ao sistema receber ou emitir luz. Por outro lado, é necessário ter um cuidado adicional ao focar a luz para um ponto através do microscópio para não destruir termicamente a amostra, já que a potência da radiação no local de focagem pode facilmente atingir valores muito altos. [32]

Mais recentemente, os instrumentos de Raman foram equipados com motores de passo (motores elétricos usados quando algo tem que ser posicionado muito precisamente) de modo a rastrear a amostra e recolher espectros de Raman para um determinado número de posições na amostra. Esta técnica permite o mapeamento Raman (*Raman mapping*) e pode ser usada para extrair a informação química relevante de cada espectro e criar uma distribuição espacial dos componentes químicos na amostra com uma resolução lateral de alguns micrómetros. [32]

1.4.2 Microscopia confocal

Na microscopia confocal, um laser é focado numa amostra e a imagem desse ponto é detetada através de uma micro abertura colocada à frente de um detetor. Quando a micro abertura está localizada no plano da imagem do microscópio, esta é confocal com o ponto de iluminação. O tamanho da abertura é escolhido de modo a que apenas a parte central do foco consiga passar através da abertura e chegar ao detetor. A imagem de uma amostra apenas pode ser obtida digitalizando a amostra ou o ponto de excitação, ponto

por ponto e linha por linha. Isto faz com que a microscopia confocal seja muito mais complexa do que um microscópio convencional. A complexidade adicional é muito compensada pela vantagem de ter a luz detetada restrita a uma pequena área ao redor do ponto focal. Assim, a luz dispersa acima ou abaixo do ponto focal não tem contribuição para a imagem. As vantagens principais da microscopia confocal em relação à microscopia convencional são a resolução de fundo, um contraste de imagem muito maior devido à supressão da luz dispersa fora do plano focal, e a possibilidade de focar pontos na amostra a diversas profundidades, permitindo assim construir mapas Raman a três dimensões. [32] Na Figura 5 está representada a configuração base de um microscópio confocal.

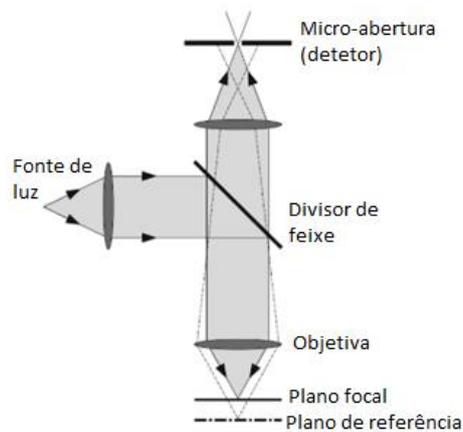


Figura 5. Configuração principal de um microscópio confocal. [32]

1.5 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X

A outra técnica utilizada neste trabalho foi a espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF, *X-ray fluorescence*). É uma técnica baseada na emissão de raios-X característicos dos elementos presentes na amostra. A XRF é, assim, um método analítico utilizado para determinar a composição elementar de materiais. Os materiais podem estar na forma sólida ou líquida. É um método rápido, preciso e não destrutivo, e apenas requer um mínimo de preparação da amostra. [34-40]

A XRF tem importância no domínio das ciências forenses, pois é um método de análise multi-elementar, e, como já se disse, é não invasivo e aplicável a diferentes tipos de amostras. [34-38]

A espectroscopia de XRF pode ser usada quer para a análise qualitativa quer para a análise quantitativa de elementos químicos presentes nas amostras. O tipo de espectrômetro usado neste estudo, EDXRF (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) permite determinar elementos desde o sódio até ao urânio. [38] Geralmente, elementos com números atômicos mais elevados têm limites de deteção em XRF mais exigentes que os elementos mais leves, e requerem por isso, instrumentação mais avançada e mais dispendiosa. A precisão e a reprodutibilidade das análises por XRF são muito elevadas. [40]

Em XRF, os raios-X produzidos por uma fonte são dirigidos para a amostra. Na maioria das vezes, a fonte é um tubo de raios-X, mas, alternativamente, pode ser um sincrotrão ou um material radiativo. Os elementos presentes na amostra vão emitir, quando irradiados, radiação fluorescente de raios-X com energias discretas que são características desses elementos. É, assim, possível determinar que elementos estão presentes na amostra em análise ao medir as energias da radiação emitida pela amostra (análise qualitativa). Por outro lado, ao medir as intensidades das diferentes energias emitidas é possível determinar o quanto de cada elemento está presente na amostra (análise quantitativa). [40]

Na Figura 6, é possível ver que a radiação X tem comprimentos de onda e energias entre as dos raios gama e da radiação ultravioleta. Os seus valores de comprimento de onda variam de 0,01 a 10 nm, o que corresponde a energias num intervalo de 0,125 a 125 keV. [38-40]

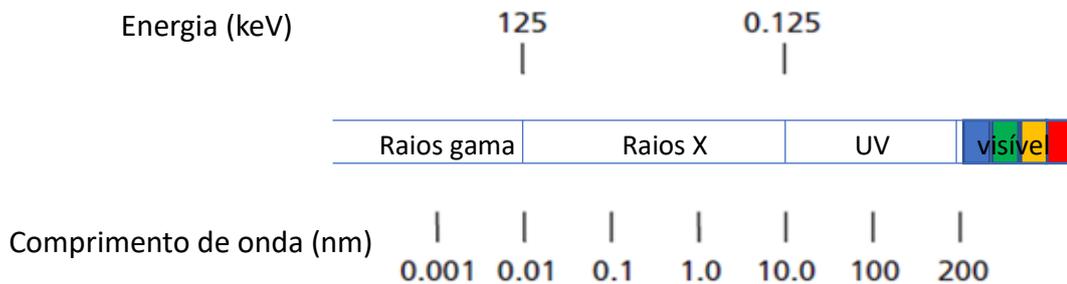


Figura 6. Espectro eletromagnético da radiação. Adaptado de [40]

É possível haver vários tipos de interação entre os raios-X e a matéria: absorção, fluorescência, dispersão de Compton e dispersão de Rayleigh (Figura 7). Quando um feixe de fótons de raios-X é direcionado para um material, uma parte dele é transmitida, parte absorvida (produzindo radiação de fluorescência) e parte dispersa. A dispersão pode ocorrer com uma perda de energia ou sem perda de energia, sendo a primeira conhecida como dispersão de Compton e a última como dispersão de Rayleigh. A fluorescência e a dispersão dependem da espessura (d), da densidade (ρ), da composição do material, e da energia dos raios-X incidentes. [40]

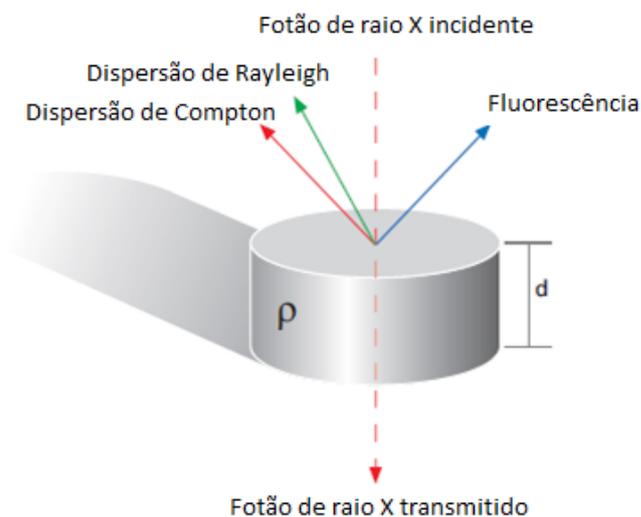


Figura 7. Interações principais dos raios X com a matéria. [40]

1.5.1 Produção de radiação fluorescente característica

O modelo clássico de um átomo é um núcleo com prótons carregados positivamente e nêutrons não carregados, cercados por elétrons agrupados em orbitais. A camada mais interna é chamada de camada K, seguida da camada L, M, etc. A camada L tem 3 subcamadas designadas de L_I, L_{II} e L_{III} . A camada M tem 5 subcamadas, $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$. A camada K consegue conter 2 elétrons, a camada L 8, e a camada M 18. A energia de um elétron depende da camada onde se encontra, e do elemento a que pertence. Ao irradiar um átomo com partículas ou fótons com energia suficiente, pode expelir-se um elétron do átomo. [40]

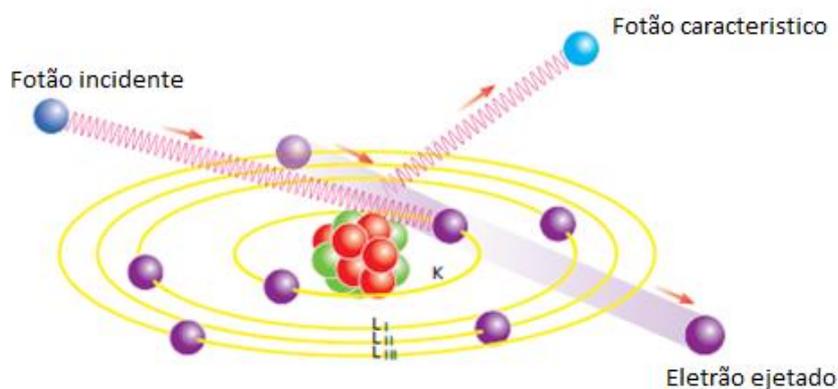


Figura 8. Produção da radiação característica. [40]

Quando um elétron é expelido de uma camada, é produzida uma lacuna. Posteriormente, o átomo tende a recuperar a sua configuração original, transferindo um elétron de uma camada mais externa para a lacuna existente. Como um elétron da camada L tem uma energia mais elevada que um elétron da camada K, quando se dá a transferência $L \rightarrow K$ a energia em excesso pode ser emitida como um fóton de raios-X. Isto, num espectro, é visto como uma linha. [40]

A energia dos raios-X emitidos depende da diferença de energia entre a camada inicial que perdeu o elétron e a energia do elétron que preencheu a lacuna. Um átomo consegue emitir mais do que uma única energia ou linha, devido a ser possível criar lacunas diferentes que podem também ser preenchidas por elétrons diferentes. As linhas emitidas são características dos vários elementos e podem ser consideradas uma impressão digital do próprio elemento. [40]

1.5.2 Efeitos de absorção dos fótons X pela amostra

Para alcançar os átomos dentro da amostra, os raios-X têm que atravessar o material exterior, que pode absorver parte da radiação. O mesmo acontece quando a radiação característica tem que passar pela camada exterior para sair da amostra, ou seja, mais uma vez parte da radiação é absorvida. [40]

A intensidade da absorção depende da energia da radiação, do comprimento do percurso (d) atravessado e da densidade da amostra. Por vezes a taxa de absorção pode ser tão elevada que os elementos que se encontram mais escondidos não são alcançados pela radiação incidente ou a radiação característica dos elementos não é capaz de sair da amostra. Ou seja, apenas elementos localizados mais perto da superfície do material conseguem ser medidos. [40]

A radiação característica produzida diretamente pelos raios-X vindos da fonte é chamada de fluorescência primária. Estes raios-X fluorescentes, por vezes, têm a capacidade de expelir elétrons de outros elementos na amostra. Isto resulta também numa radiação fluorescente, chamada radiação secundária. [40]

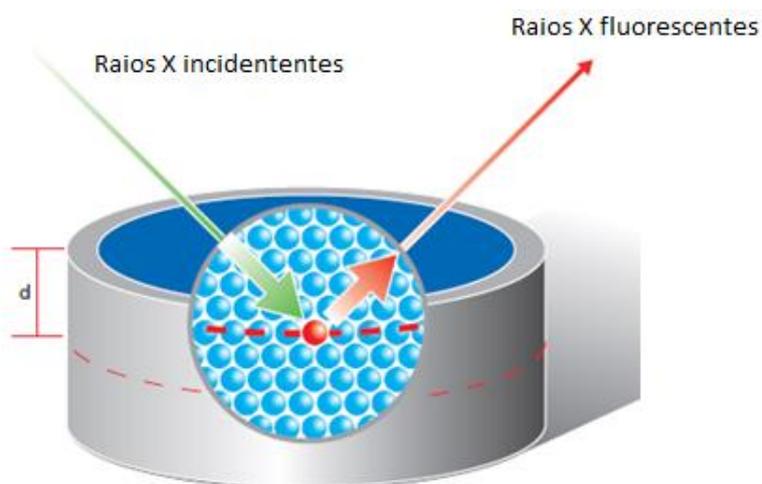


Figura 9. Absorção dos raios X incidentes. [40]

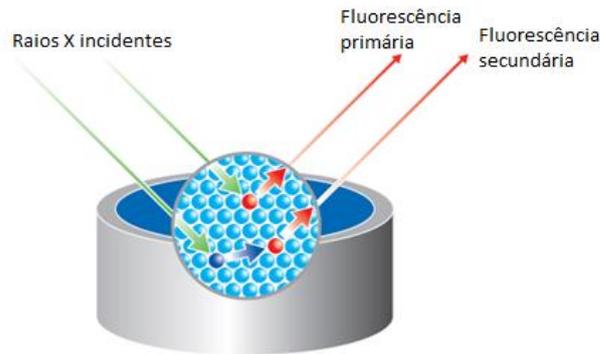


Figura 10. Fluorescência primária e secundária. [40]

Neste caso, o espectrómetro vai medir a soma da fluorescência primária e secundária, e é impossível distinguir entre as duas contribuições. [40]

1.5.3 O espectrómetro de XRF

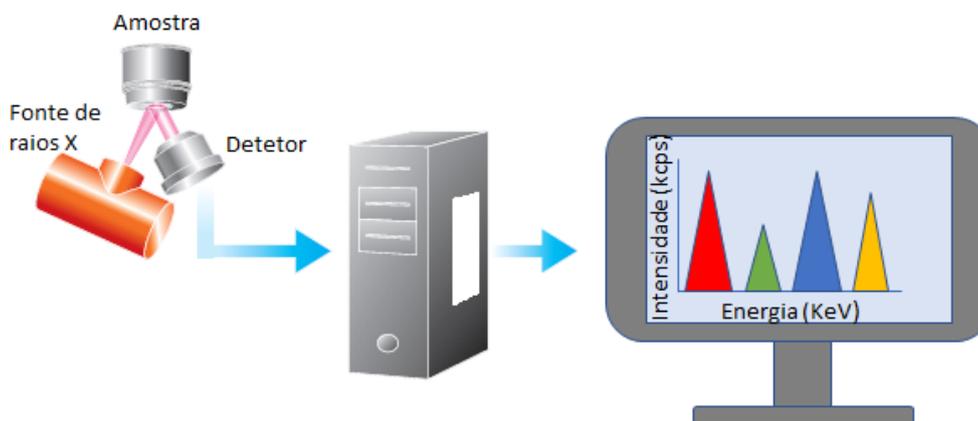


Figura 11. Espectrómetro de EDXRF. [40]

Os sistemas espectrométricos para XRF podem ser divididos em dois grupos principais: sistemas de energia dispersiva (EDXRF) e sistemas de comprimento de onda dispersivo (WDXRF; do inglês *wavelength dispersive X-ray fluorescence*). A diferença entre os dois sistemas encontra-se no sistema de detecção. Neste trabalho apenas foi utilizado um espectrómetro de energia dispersiva (EDXRF), que possui um detector que é capaz de medir as diferentes energias das radiações características vindas diretamente da amostra. Quando um fóton de raios-X é detetado pelo detector de EDXRF, este produz um pulso elétrico, e a altura deste é proporcional à energia do fóton incidente. De seguida, os pulsos são contados por um analisador multicanal (MCA; do inglês *multichannel analyzer*) e são ordenados por tamanho. Num espectrómetro de EDXRF, o detector e o MCA têm a

capacidade de distinguir um número elevado de diferentes níveis de energia, sendo assim suficiente para analisar os espectros e separar a radiação dos vários elementos numa amostra. Num sistema de deteção, existem duas propriedades relevantes: a resolução e a sensibilidade. A resolução é a capacidade de o detetor distinguir entre diferentes energias. A sensibilidade mostra a eficiência da contagem dos fótons incidentes. A Tabela 1 resume algumas das vantagens e desvantagens do EDXRF em comparação com o WDXRF. [40]

Tabela 1. Vantagens e desvantagens do EDXRF.

EDXRF Vs. WDXRF	
Alcance elementar	Sódio até ao urânio
Limite de deteção	Menos ideal para elementos leves. Ideal para elementos pesados.
Sensibilidade	Menos ideal para elementos leves. Ideal para elementos pesados.
Resolução	Menos ideal para elementos leves. Ideal para elementos pesados.
Custo	Custo relativamente baixo

Capítulo 2 – Materiais e métodos

2.1 Espectroscopia de Raman

Neste trabalho foram estudadas 9 peças arqueológicas pertencentes ao espólio da Reitoria da Universidade de Coimbra. Das 9 peças, 8 são cerâmicas, e a remanescente um fragmento pétreo com policromia que fazia parte de uma antiga fonte do complexo da Companhia de Jesus em Coimbra. Os espectros de Raman foram obtidos numa sala escura para evitar interferências devidas à iluminação, e à temperatura ambiente, com um espectrómetro Horiba LabRam HR Evolution, equipado com um microscópio confocal, um detetor CCD arrefecido a -70°C e de alta estabilidade BXFM, uma rede de difração de 600 gr/mm, e duas fontes laser (532 nm ou 633 nm). Os espectros foram obtidos num intervalo de número de onda (desvios Raman) entre os 0 cm^{-1} e os 1700 cm^{-1} . O tempo de aquisição e o número de acumulações foram sendo alterados de amostra para amostra, estando descritos ao longo do trabalho.

Não foi necessário fazer nenhuma preparação prévia das amostras. Apenas foram colocadas na plataforma, tendo-se definido várias áreas de interesse para análise. Este facto foi muito relevante, pois algumas das peças são frágeis e requerem um manuseamento delicado e cuidadoso.

2.2 Fluorescência de raios X

Os espetros XRF foram obtidos utilizando um analisador de fluorescência de raios-X de alta sensibilidade Hitachi EA6000VX. Os espetros foram recolhidos durante 60 s, utilizando voltagens de 15 keV e 50 keV. A ampola utilizada foi de tungsténio, o tipo de detetor foi um detetor de semiconductor com multi-cátodo de sílcio, e a gama de elementos detetáveis estende-se desde o magnésio até ao urânio. O analisador utilizado pertence ao laboratório TAIL-UC (*Trace Analysis and Imaging Laboratory – University of Coimbra*).

Tal como a espectroscopia de Raman, a espectroscopia de XRF é também uma técnica não destrutiva e não invasiva e também não foi necessária qualquer preparação de amostra. Apenas se colocam as amostras na plataforma seleccionando as várias áreas de interesse para análise.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Neste capítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados dos espectros de Raman e de XRF obtidos nas análises realizadas às várias peças. Antes disso, faz-se uma breve referência às características dos pigmentos encontrados e também sobre as próprias peças em si.

Os resultados foram analisados sempre em comparação com as informações existentes na literatura ou em bases de dados espectroscópicas.

Os pigmentos encontrados, por espectroscopia de Raman, nas peças analisadas durante este trabalho foram os seguintes: anatase (TiO_2), rutilo (TiO_2), Carbonato de chumbo (PbCO_3) e branco de osso ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) como pigmentos brancos; ocre vermelho (Fe_2O_3) e cinábrio (HgS), como pigmentos vermelhos; ocre amarelo (FeOOH), como pigmento amarelo; preto de osso ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) e carbono (C), como pigmento preto. Os minerais encontrados foram o quartzo (SiO_2) e a ortoclase (KAlSi_3O_8); estes minerais foram detetados visto serem constituintes dos materiais-base deste tipo de peças. É de notar que os pigmentos e minerais mencionados em cima não foram detetados igualmente para todas as peças. Essa informação encontra-se representada nas Tabelas 2 e 3 nas páginas 33 e 34, respetivamente.

3.1 Cinábrio

O cinábrio, ou sulfureto de mercúrio (HgS) é uma forma natural altamente tóxica do mineral do mercúrio. É um pigmento que foi muito utilizado ao longo da História por várias culturas para dar aos objetos um tom vermelho brilhante. Era normalmente utilizado em cerâmicas, pinturas murais e corporais e cerimónias religiosas. O seu primeiro uso conhecido foi no período neolítico (7000-8000 A.C.), em território atual da Turquia. Este pigmento vermelho era muito apreciado devido às suas características cromáticas e reológicas e resistência. Os principais depósitos antigos de cinábrio encontram-se em Almadén (Espanha) e em Esmirna (Turquia), e são conhecidos desde os tempos do Império Romano. Algumas das características favoráveis que levaram ao uso do cinábrio foram as suas boas características de cobertura e uma resistência adesiva. Foi também um material muito apreciado para a coloração de objetos devido à sua elevada densidade e uma dureza baixa. É ainda muito resistente às alterações climáticas, daí ainda

se poder observar a presença de cinábrio em objetos antigos nos dias de hoje. Por outro lado, visto ser tóxico, o seu uso foi progressivamente abandonado, tendo sido substituído por outros pigmentos vermelhos, naturais ou sintéticos, por volta do século XIX. A estrutura cristalina do cinábrio apresenta-se na Figura 12, tratando-se de uma forma romboédrica, com características semelhantes ao quartzo. [41-44]

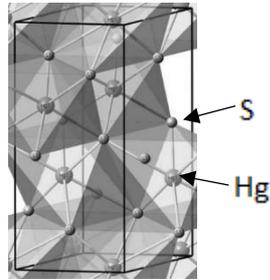


Figura 12. Estrutura cristalina do cinábrio. [43]

3.2 Ocre amarelo (goethite) e ocre vermelho (hematite)

Tanto o ocre amarelo como o ocre vermelho se encontram entre os primeiros pigmentos utilizados. Os ocres são pigmentos naturais que derivam da terra, e são formas variadas de óxidos de ferro. O ocre amarelo é um pigmento mineral que ocorre naturalmente e é principalmente constituído pelo mineral goethite (FeOOH), que é o componente principal dos ocres. O ocre vermelho é também um pigmento que ocorre naturalmente e que contém a hematite (Fe_2O_3) como principal agente colorante; pode formar-se de duas maneiras: (i) ao submeter a goethite a elevadas temperaturas, esta pode ser convertida em hematite, produzindo assim ocre vermelho e (ii) pode formar-se diretamente devido à atividade vulcânica. Estes dois pigmentos eram usados na Pré-História, por exemplo, em pinturas corporais e murais, cerâmicas, rituais funerários e pictogramas. O uso destes pigmentos data até, pelo menos, 300.000 anos atrás, tendo persistido até aos dias de hoje. O facto dos pigmentos terem sido extensivamente usados ao longo dos tempos resulta maioritariamente da sua abundância natural, extração fácil, baixo custo, excelentes capacidade de coloração e resistência a condições climatéricas, oxidação, exposição à luz, entre outros. Estes dois pigmentos, são muito abundantes em Portugal e foram muito utilizados pelas populações e artistas que por aqui passaram. As estruturas cristalinas do ocre amarelo e ocre vermelho encontram-se representadas na Figura 13. Os cristais da goethite e da hematite são ortorrômbicos e trigonais, respetivamente, onde

cada átomo de ferro está rodeado por seis átomos de oxigênio em geometrias octaédricas distorcidas. [46-49]

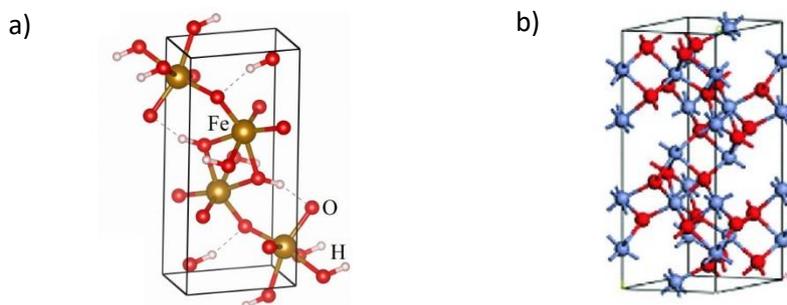


Figura 13. Estruturas cristalinas do ocre amarelo (a) e ocre vermelho (b). Na estrutura do ocre vermelho, os átomos vermelhos representam o ferro e os átomos azuis o oxigênio. [48,49]

3.3 Carbonato de chumbo

O carbonato de chumbo (PbCO_3) é um composto que ocorre naturalmente a partir do mineral cerussite. É um dos ingredientes para produção do branco de chumbo, podendo, no entanto, ele próprio ser também usado como pigmento branco. Apesar de ser quimicamente quase idêntico ao branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), apresenta um espectro de Raman claramente diferente. Tal como o branco de chumbo, o carbonato de chumbo apresenta uma longa diacronia de utilização desde os tempos do antigo Egito até ao século XIX, altura a partir do qual, devido à sua toxicidade, foi substituído por outros pigmentos. Durante a antiga época grego-romana, a produção de chumbo aumentou significativamente, pois tinha imenso usos, desde a confeção de objetos para transportar água até utensílios de cozinha. O carbonato de chumbo era mais usado para a maquilhagem, em medicina e como pigmento branco para pinturas em cerâmicas ou outros objetos de arte. Apesar de ser tóxico, este pigmento conferia facilmente opacidade ao objeto onde era aplicado, pelo que apenas uma pequena quantidade do composto era necessária para obter o efeito pretendido. É bastante resistente à água e resistente à luz. A estrutura cristalográfica do carbonato de chumbo encontra-se ilustrada na Figura 14 e apresenta os átomos de chumbo hepta-coordenados e os iões carbonato atuando como ligandos bidentados de um único átomo de chumbo e formando pontes com outras 5 unidades estruturais contendo chumbo. [52-55]

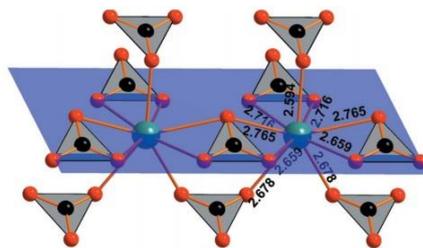


Figura 14. Estrutura cristalina do carbonato de chumbo. Os átomos verdes correspondem aos átomos de chumbo, os vermelhos aos átomos de oxigênio e os pretos aos átomos de carbono. [54]

3.4 Anatase e rutilo, dióxido de titânio (TiO₂)

A anatase e o rutilo são duas das três formas polimórficas cristalinas do dióxido de titânio que ocorrem naturalmente, sendo a outra a brookite. Das três formas, o rutilo é a mais abundante e mais estável, apresentando uma estrutura tetragonal, tal como a anatase. O cristal da anatase apresenta parâmetros de célula $a=3.7845 \text{ \AA}$ e $c=9.5143 \text{ \AA}$ e do rutilo $a=4.5937 \text{ \AA}$ e $c=2.9587 \text{ \AA}$. Apesar de estes dois minerais ocorrerem naturalmente, no início do século XX começaram a ser produzidos sinteticamente como pigmentos brancos de modo a substituir o branco de chumbo. No entanto, pode também existir a possibilidade de a anatase ou o rutilo serem encontrados em objetos de arte supostamente manufacturados anteriormente ao século XX. Se tal for o facto, em geral isso indica que se trata de uma falsificação ou, então que, o objeto foi sujeito a restauro recente. É também possível que a presença da anatase nas cerâmicas antigas não signifique falsificação ou restauro, mas isso é apenas esperado em peças fabricadas em regiões onde o mineral ocorre naturalmente. No entanto, a anatase encontra-se na natureza em pequenas quantidades, e é raro ocorrer na forma de cristais bem formados, para além de haver materiais alternativos mais fáceis para utilização como pigmento branco. A anatase pode ainda estar presente nos objetos de arte como impureza sendo vulgar aparecer conjuntamente com outros constituintes do objeto como, por exemplo, a sílica, a argila e a caulinita, que podem fazer parte da constituição base de esculturas. O rutilo, por outro lado, para além de ocorrer naturalmente, pode também ser obtido ao aquecer-se a anatase. O dióxido de titânio, como pigmento, veio substituir os pigmentos à base de chumbo, pois o dióxido de titânio não é tóxico, tem bastante durabilidade e apresenta uma maior opacidade e tingimento que o branco de chumbo. [57-61] As estruturas cristalinas para a anatase e o rutilo encontram-se representada na Figura 15.

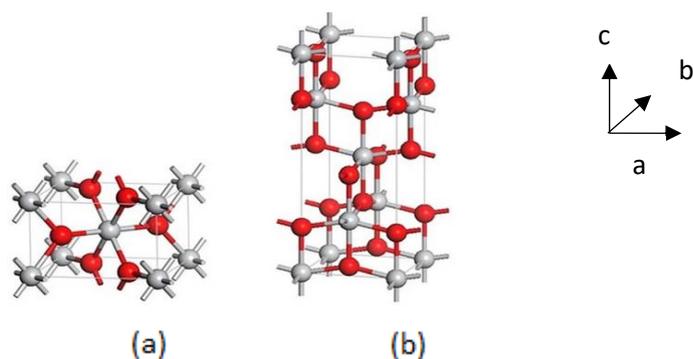


Figura 15. Estruturas cristalinas do rutilo (a) e da anatase (b). [58]

3.5 Peças estudadas

A figura 16 mostra as imagens das peças estudadas ao longo deste trabalho. A ordem das peças corresponde a uma ordem numérica sequencial (da peça 1 a peça 9). As peças estudadas pertencem a diferentes períodos históricos, presentes no substrato sedimentar correspondente à evolução do espaço urbano de Coimbra. A totalidade do conjunto provém de escavações arqueológicas levadas a cabo pela Reitoria da Universidade de Coimbra, entre os anos de 2000 e 2011, em diversos espaços sob a sua jurisdição e decorrentes da necessidade de aprofundar o conhecimento sobre as diacronias de ocupação humana da colina da cidade de Coimbra, ao longo dos últimos dois milénios. Os locais escavados com resultados mais significativos, e de onde provêm as peças agora estudadas estão localizados, ora no Pátio das Escolas da Universidade de Coimbra (codireção de trabalhos da Professora Doutora Helena Catarino e da Dr.^ª Sónia Filipe, arqueóloga da Reitoria da Universidade de Coimbra, entre 2000 e 2002), no Colégio da Trindade (codireção de trabalhos da Professora Doutora Helena Catarino, da Dr.^ª Sónia Filipe, arqueóloga da Reitoria da Universidade de Coimbra, e Dr.^ª Vera Santos, entre 2003 e 2006), e no Largo Marquês de Pombal, no espaço que medeia do Laboratório Chimico e o antigo Colégio da Companhia de Jesus em Coimbra (direção de trabalhos da Dr.^ª Sónia Filipe, arqueóloga da Reitoria da Universidade de Coimbra, entre 2010 e 2011). As peças com referência 1, 2 e 3 correspondem a cerâmicas enquadradas no horizonte cronológico correspondente à Idade Média, particularmente à época suevo-visigótica, que decorreu sensivelmente entre os séculos V e VIII. As peças 4, 5, 7, 8 e 9 são também todas cerâmicas e pertencem ao período islâmico e islâmico-reconquista, que durou desde o século VIII até finais do século XI. E por fim a peça 6, que corresponde a um fragmento pétreo, em

calcário, com claros vestígios de policromia pertence à Época Moderna (entre os séculos XVI e XVII), estando originalmente integrada numa construção do complexo Jesuíta de Coimbra, de forma mais particular, numa fonte de mergulho do complexo do Colégio da Companhia de Jesus na cidade universitária, que, em 1759 seria desapropriado dos Jesuítas e integrado na Coroa portuguesa. [63-67]

Como se pode observar na Figura 16, as peças 1, 2 e 3 são bastante similares no que toca à sua figuração, tipologia e aspeto estético, pois nas três, se verifica a existência de um padrão decorativo semelhante, correspondente a traços com tonalidade vermelha. No que toca às características da pasta, estas peças também são bastante homogéneas, apresentando um tom bege e uma pasta depurada, exceto a peça 2, que apresenta um tom mais castanho avermelhado. Pelo registo arqueológico e análise estilística comparativa, podemos estar em presença de cerâmica de importação. De facto, os fragmentos correspondentes aos números 1 e 3, correspondem a peças de serviço de mesa, de pastas e superfícies finas, de cor creme alaranjada e finos traços de pintura a vermelho, em forma de espiga, com possível alusão, por certo estilizada, à árvore da vida. Os paralelos conhecidos para estas peças, enquadráveis na Antiguidade tardia, apontam para realidades e contextos do mundo mediterrânico e bizantino, apontando para uma possível importação.

As peças pertencentes ao período islâmico apresentam também algumas semelhanças entre si. Todas apresentam uma pasta com um tom que varia entre vermelho e castanho e, nas peças 4, 5 e 9 (cuja atribuição a esta afiliação cronológica não está ainda totalmente fechada), verificamos a utilização de recurso decorativo mais comum e dominante na região de Coimbra, correspondente à pintura a branco de um conjunto de padrões lineares. Os traços de pintura são aplicados diretamente sobre a superfície da peça, muitas vezes apenas alisada, outras com cobrimento de engobe da mesma cor da pasta, ou ligeiramente mais escuro. [64]

Mais concretamente, a peça com o número de referência para este estudo de 4, corresponde a um fragmento de púcaro, de pasta homogénea de cor vermelha e pintura a branco no colo e corpo da peça, apresentando uma gramática decorativa formada por bandas paralelas e onduladas, aplicadas sobre engobe avermelhado. Os estudos comparativos permitem balizar esta peça num horizonte cronológico compreendido

entre os séculos X e XI. Relativamente à peça 5, correspondente a um cântaro de pasta vermelha, homogénea, verifica-se a presença de um engobe ocre, sobre o qual se aplicou pintura a branco, com bandas onduladas sobre o colo da peça. Podemos enquadrá-la num horizonte cultural correspondente ao século XII. [64]

Pelo contrário, nas peças identificadas com os números 7 e 8, a pintura decorativa apresenta-se sobre suporte vidrado, que no substrato arqueológico da cidade de Coimbra conhecido até ao momento, podem ser monocromáticos ou dicromáticos, destacando-se, como no caso das peças estudadas no presente ensaio, as peças de forma aberta, decoradas a verde e manganés e em corda seca, total ou parcial. No que diz respeito ao fragmento de ataífor/prato que tomou o número de registo 7, corresponde a um bordo de prato, com superfícies exterior vidrada monocromática, de tom melado, e interior apresentando traços verdes e negros de manganés sobre branco. Corresponde a uma produção enquadrável no século X/XI.

Já o fragmento que foi estudado sob o número 8, corresponde a um prato, de pasta vermelha, homogénea, com superfície exterior também vidrada monocromática, de tom melado, mas superfície interior decorada a corda seca total. Corresponderá a uma produção cerâmica balizada entre os séculos XI e XII.

O fragmento de cerâmica correspondente ao código de referência número 9, que apresenta uma forma distinta dos demais fragmentos estudados, permanece equívoco quanto à atribuição cronológica: esta cabeça de pequeno zoomorfo, um equídeo, integrar-se-ia numa peça cuja forma inicial não é possível de restituir. Peças desta natureza tanto podem ser enquadradas em horizontes cronológico-culturais atribuíveis ao período islâmico e medieval como posteriormente, em contextos de produção de época moderna. A unidade stratigráfica de onde foi exumada a peça, bem como as dimensões e características formais da mesma, não permitem excluir, com segurança, qualquer dos cenários possíveis. Neste caso concreto, o conhecimento das características do pigmento branco utilizado para a decoração da peça poderá ser muito importante para apoiar e reforçar, ou, por outro lado excluir, a atribuição cronológica de feição ora medieval, ora moderna.

Resta abordar sucintamente a peça referenciada como 6, a única que não é de natureza cerâmica, sendo de natureza pétreo, calcária, apresentando incrustações de ouro, pintura a ocre e algumas zonas que contêm amarelo. Foi exumada num contexto de revolvimento e colmatação da estrutura arquitetónica que corresponderia a uma fonte de mergulho, com arca de água, desmantelada após 1759, momento em que uma ordem régia determina a expulsão da Companhia de Jesus e incorporação dos seus bens na Coroa. Entre esse período e o final do século XVIII assistir-se-á a uma profunda remodelação de toda a área do complexo jesuíta de Coimbra, passando os seus espaços e edifícios a integrar, quase totalmente, o património da Universidade. Será aqui que serão instalados diversos equipamentos imprescindíveis ao funcionamento da reformada universidade (como o Laboratório Chimico, o Museu de História Natural, o Dispensatório Farmacêutico, o Hospital e outros). [63-67]

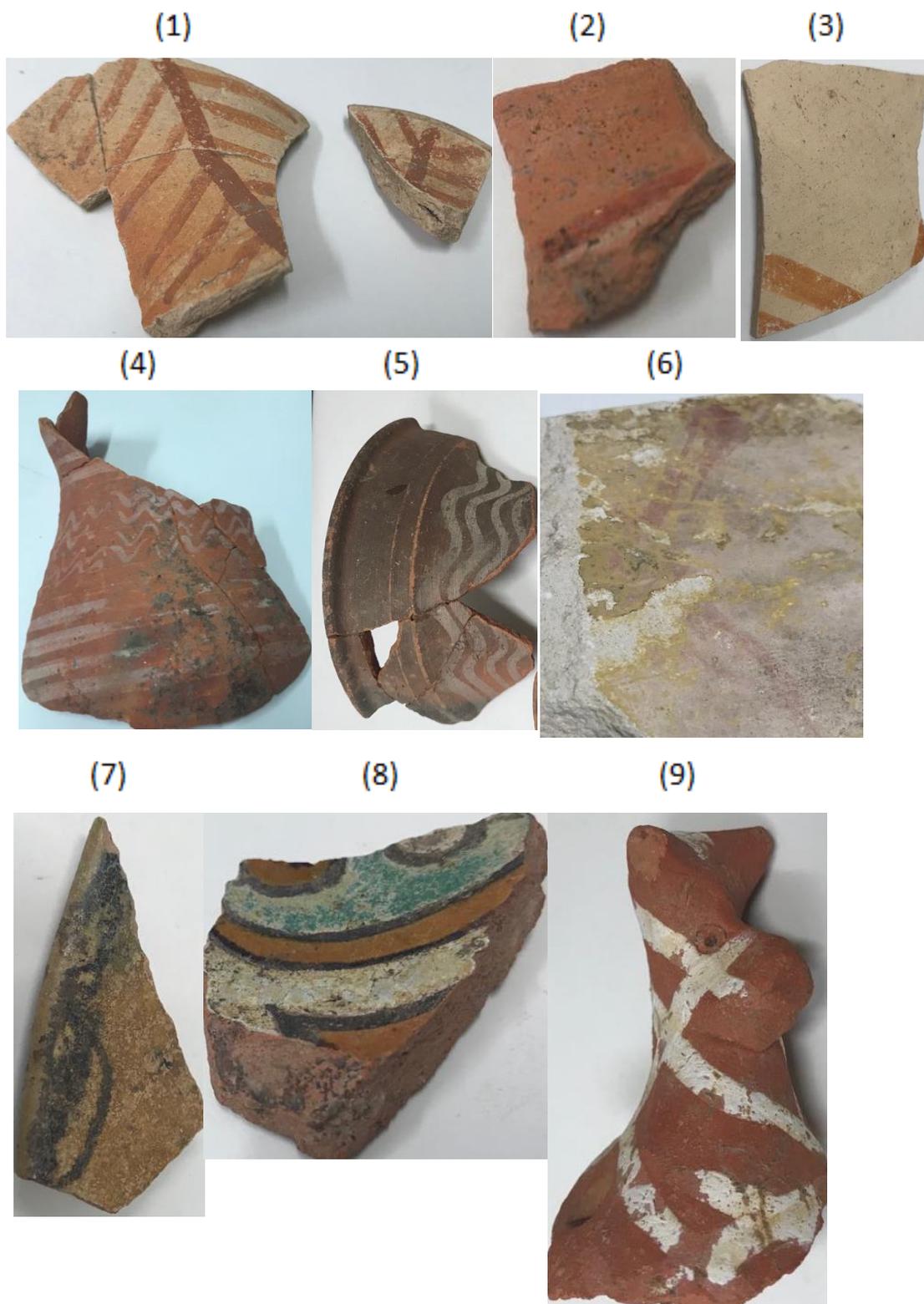


Figura 16. Imagens das peças estudadas.

3.6 Objetos Estudados

3.6.1 Informação obtida por espectroscopia de Raman e de XRF

Em primeiro lugar, as condições de aquisição dos espectros de Raman variaram consoante a peça e consoante os compostos identificados. Assim, nas Tabelas 2 e 3 apresenta-se a informação sobre as condições de aquisição usadas para os referidos espectros, que permitiram identificar os diferentes pigmentos e minerais, respetivamente.

Tabela 2. Informação relativa às condições de recolha dos espectros de Raman usadas para identificar os diferentes pigmentos. Foi utilizado o laser de 633 nm e uma potência de 17 mW para identificar todos os pigmentos, à exceção do pigmento rutilo na peça 1 e o pigmento anatase na peça 9, onde se usou o laser de 532 nm e potência de 50 mW

Peça	Condições de aquisição dos espectros			Pigmentos identificados	Local onde foi identificado
	Tempo de aquisição (s)	Número de acumulações	objetiva		
1	40	20	50x	Ocre vermelho	Decoração
	60	20	10x	Rutilo	Decoração
2	40	20	50x	Ocre vermelho	Decoração
	40	20	50x	Anatase	Decoração e pasta
3	20	20	100x	Anatase	Pasta
	40	20	50x	Ocre vermelho	Decoração
	20	20	100x	Rutilo	Pasta
4	40	20	100x	Ocre vermelho	Pasta
	20	20	10x	Anatase	Decoração
5	20	20	50x	Ocre vermelho	Pasta
6	10	10	50x	Cinábrio	Decoração
	40	20	100x	Ocre vermelho	Decoração
	40	20	100x	Ocre amarelo	Decoração
7	20	12	100x	Preto de osso	Decoração
8	40	20	100x	Carbonato de chumbo	Decoração
	40	20	50x	Ocre vermelho	Decoração
	40	20	100x	Branco de osso	Decoração
9	6	6	10x	Anatase	Decoração
	30	20	100x	Ocre vermelho	Pasta

Tabela 3. Informação relativa, às condições de recolha dos espetros de Raman usadas para identificar os minerais.

Peça	Condições de aquisição dos espetros					Minerais identificados	Local onde foi identificado
	Laser (nm)	Potencia (mW)	Tempo de aquisição (s)	Número de acumulações	objetiva		
1	532	5	20	20	50x	Quartzo	Pasta
	532	50	60	30	10x	Ortoclase	Pasta
2	532	50	60	20	50x	Quartzo	Pasta
3	-	-	-	-	-	-	
4	532	50	60	20	10x	Quartzo	Pasta
	532	50	60	20	10x	Ortoclase	Decoração
5	532	50	60	20	10x	Quartzo	Pasta
	532	50	60	20	10x	Ortoclase	Decoração
6	-	-	-	-	-	-	
7	633	17	20	20	100	Quartzo	Pasta
8	633	17	20	20	50x	quartzo	Pasta
9	-	-	-	-	-	-	

Antes de apresentar os espetros obtidos para cada peça, assim como espetros de Raman de referência relevantes, é importante mencionar alguns problemas inerentes às análises efetuadas:

- i. Os espetros de Raman foram obtidos por amostragem de zonas específicas das peças. Pretendeu-se amostrar num conjunto de regiões suficiente para a identificação de todos os componentes principais da peça. No entanto, é sempre possível que, apesar dos esforços realizados, este objetivo não tenha sido conseguido em todos os casos. Só o mapeamento de zonas extensas da amostra poderão garantir a identificação de todas as suas componentes principais, o que não é possível realizar nas peças estudadas sem pré-preparação da amostra que implicaria o seu corte (logo, destruição parcial das peças). Com efeito, para um correto mapeamento Raman é necessário garantir planaridade da superfície a analisar. O valor patrimonial e artístico das peças impede a realização desta operação
- ii. Tendo os espetros de Raman sido obtidos usando um microscópio confocal, e com dimensão do feixe do laser não infinitesimal, não é possível garantir que as zonas amostradas não incluem, em alguns casos, informações sobre zonas adjacentes,

quer lateralmente, quer em profundidade. Apesar desta potencial limitação, acredita-se que os cuidados postos na recolha dos dados levaram à minimização destes problemas.

- iii. Nos casos dos espectros de XRF, a questão da região amostrada apresenta maior pertinência, dada a maior penetração dos Raios-X e ausência de confocalidade no instrumento utilizado. É por isso, visível nos espectros XRF apresentados, que a informação sobre os elementos presentes corresponde não só aqueles relativos às camadas superficiais que se pretendiam estudar, mas também sobre elementos presentes nas camadas inferiores, incluindo aqueles que derivam dos componentes base das peças.
- iv. Acresce ainda o facto de algumas amostras apresentarem revestimento vítreo, sobre as pinturas e sobre a base, o que, em particular nas amostras dos espectros XRF tem de ser tido em conta.

No que se segue, serão apresentados e discutidos os espectros de Raman obtidos para as diferentes peças, assim como os espectros de XRF. Para as diferentes peças, foram realizadas várias tentativas de aquisição de espectros de Raman, até serem encontradas as condições ótimas, já referidas nas tabelas 2 e 3, e em vários pontos. Apenas os espectros de Raman com melhor resolução e que se consideram representativos de uma região, serão apresentados.

Todas as peças possuem a regiões correspondentes a riscas e à pasta, e ambas as regiões foram analisadas pelas técnicas espectroscópicas já mencionadas. A análise dos espectros obtidos para cada peça, primeiro os espectros de Raman, e depois os espectros de XRF, está apresentada a seguir.

3.6.2 Peças correspondentes à Idade Média, época suevo-visigótica (peças 1, 2 e 3)

Como já foi referido anteriormente, as peças 1,2 e 3 são cerâmicas muito similares em vários aspetos, nomeadamente no aspeto estético, pois nas três peças, observa-se a presença de um traçado de tom vermelho. As únicas diferenças observadas são no tom da pasta, que nas peças 1 e 3 apresenta um tom bege, enquanto que a peça 2 exhibe um tom castanho avermelhado. Existe ainda a presença de uma risca branca na peça 2 que

não é encontrada nas outras peças. As cerâmicas são produzidas a partir de uma mistura de argila, minerais, entre outros compostos, que já foram mencionados na introdução. Dos minerais que se esperam encontrar durante as análises realizadas, fazem parte o quartzo, a ortoclase e a calcite. Quanto aos pigmentos, tendo em conta a época a que estas peças pertencem, podemos limitar a pesquisa a três pigmentos vermelhos responsáveis pela cor das riscas: o ocre vermelho (Fe_2O_3), o vermelho de chumbo (Pb_3O_4) e o cinábrio (HgS). O ocre vermelho foi um dos primeiros pigmentos a ser usado pelo Homem e o seu uso mantém-se até aos dias de hoje; é uma forma de óxido de ferro e pode ser encontrado na forma de mineral (hematite). O vermelho de chumbo foi um dos primeiros pigmentos preparados artificialmente e pode também ser encontrado na forma de mineral (mínio). O cinábrio, comparado com os anteriores, é um pigmento mais caro e o seu respetivo mineral (cinábrio) é bastante raro. Quanto à risca branca da peça 2, existem vários pigmentos *a priori* candidatos, dentro dos quais anatase (TiO_2), rutilo (TiO_2), branco de chumbo ($[\text{PbCO}_3]_2\text{Pb}[\text{OH}]_2$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$) e calcite (CaCO_3). A anatase e o rutilo são duas das três formas minerais do dióxido de titânio e são bastante raros, sendo pigmentos sintéticos, na atualidade, que podem ser encontrados naturalmente na forma mineral. O branco de chumbo é um pigmento já usado desde a antiguidade, que pode ser encontrado na forma mineral (hidrocerussita), e cuja utilização foi descontinuada. A hidroxiapatita pode dar origem a um pó branco, quando se tritura e queima o osso, dando origem a um pigmento branco. A calcite é um mineral que ocorre naturalmente, contém carbonato de cálcio e pode ser facilmente encontrado. Este pigmento era usado correntemente em junção com outros pigmentos. [22, 41, 68] De seguida apresentam-se os espectros obtidos por espectroscopia de Raman. Na Figura 17 as setas representam as zonas analisadas.

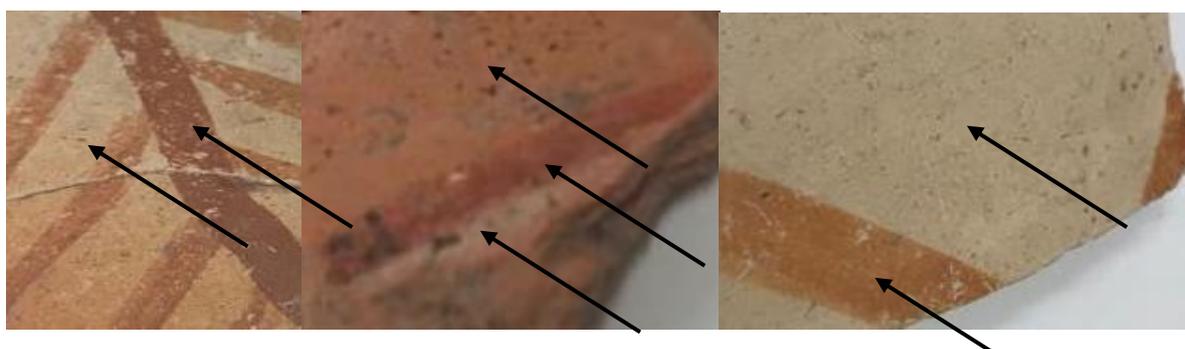


Figura 17. Representação das zonas selecionadas para análise por espectroscopia de Raman.

3.6.3 Espectroscopia de Raman

3.6.3.1 Riscas vermelhas

Comparando os espectros obtidos e o espectro de referência do ocre vermelho (Figura 18), verifica-se que os espectros obtidos apresentam as bandas características do ocre vermelho: 226, 246, 292, 411, 499, 612 e 661 cm^{-1} ; confirmando a presença deste pigmento nas riscas vermelhas. [70, 72, 75]

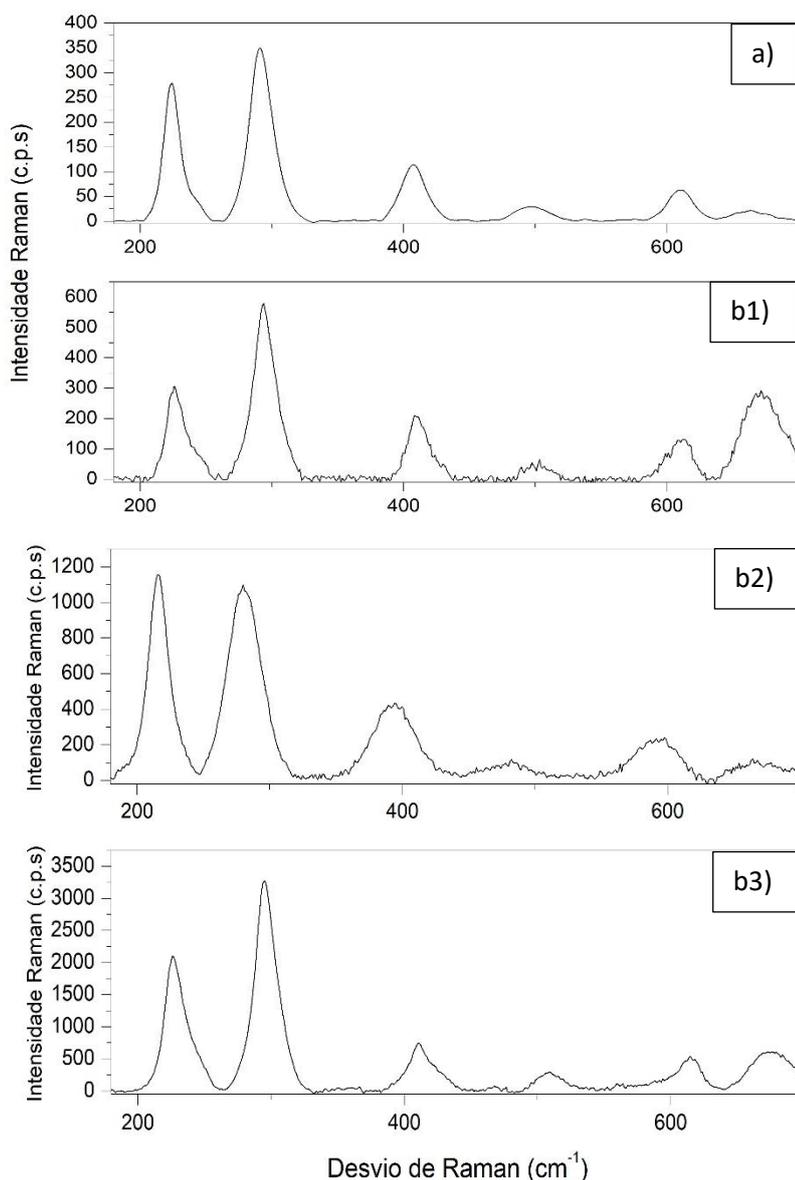


Figura 18. a) espectro de referência do ocre vermelho. Espectros de Raman obtidos para as peças 1, 2 e 3. b1) peça 1, b2) peça 2 e b3) peça 3 nas riscas vermelhas.

As bandas intensas características observadas nos espectros de Raman do ocre vermelho, por volta de 220, 285 e 405 cm^{-1} são devidas às elongações das ligações O-Fe-O. [76-77]

É possível observar que nos espectros obtidos para as peças 2 e 3 existem pequenos desvios nas frequências em relação ao espectro de referência. Isto pode ser explicado pelo facto de que o ocre vermelho é um óxido de ferro que pode ter vários níveis de oxidação, o que explica o sucedido e influenciar a cor que o pigmento confere ao objecto.

Foi ainda detetado, nas análises realizadas às riscas vermelhas da peça 1, o rutilo, que é um pigmento branco. Não se esperava encontrar este pigmento (branco) nas riscas vermelhas, no entanto, existe a possibilidade de este ter sido misturado com o ocre vermelho, para conferir às riscas da peça um tom vermelho mais claro à peça. Outra possibilidade pode estar relacionada com o que foi mencionado nas dificuldades que a espectroscopia de Raman oferece. Apesar de se estar a focar uma zona, pode não ter sido essa zona a ser analisada e o rutilo detetado, pode de facto, não pertencer à risca vermelha. Ao comparar o espectro de Raman obtido com o espectro de referência do rutilo (Figura 19) averiguou-se que o espectro de Raman obtido apresenta as bandas características do rutilo: 242, 452 e 614 cm^{-1} , confirmando a presença deste pigmento na peça 2. [70, 72, 75]

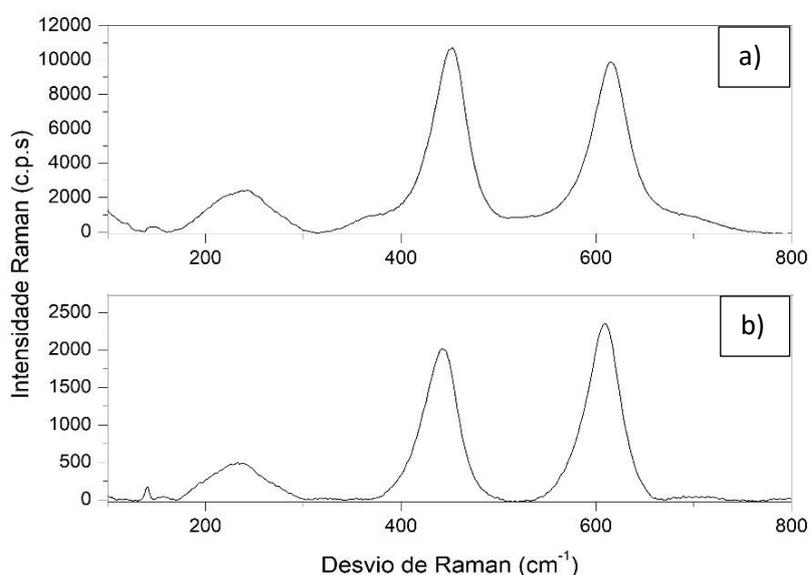


Figura 19. a) Espectro de referência do rutilo. b) Espectro de Raman obtido para a análise realizada às riscas vermelhas da peça 1.

O rutilo (TiO_2) apresenta bandas características intensas a 452 cm^{-1} e 614 cm^{-1} , que estão associadas às elongações simétricas e antissimétricas das ligações Ti-O-Ti, respetivamente. [73,74]

3.6.3.2 Risca branca

A única peça deste conjunto, que apresenta para além do traçado vermelho, uma risca branca é a peça 2. Comparando o espectro de Raman obtido com o espectro de referência da anatase (Figura 20), é possível verificar que o espectro de Raman obtido apresenta as bandas características deste pigmento: 142, 390, 511 e 635 cm^{-1} , confirmando-se assim a presença da anatase na risca branca da peça 2. [70, 72, 75]

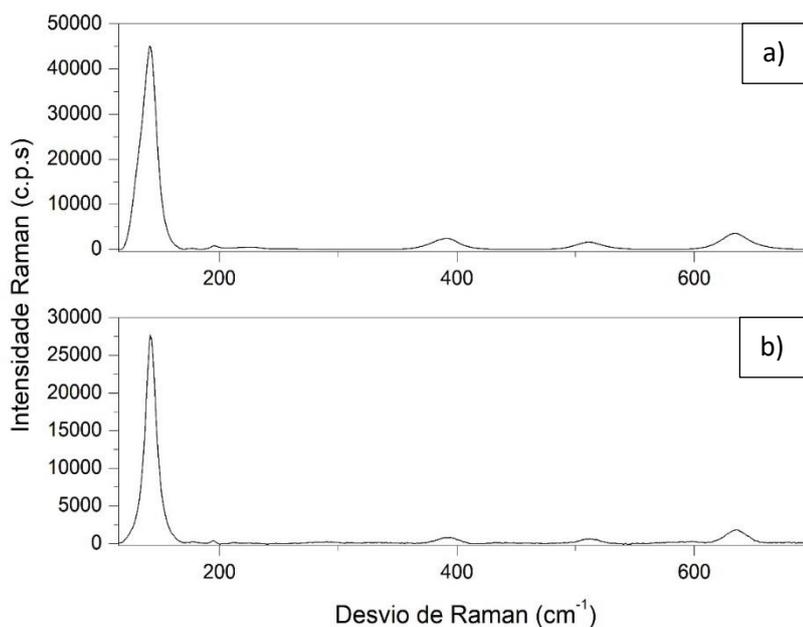


Figura 20. a) Espectro de referência para a anatase. b). Espectro de Raman obtido

O espectro de Raman da anatase apresenta uma banda característica muito intensa a 141 cm^{-1} , que está associada à elongação simétrica das ligações Ti-O-Ti. [73-74]

3.6.3.3 Pasta

Nas zonas analisadas por espectroscopia de Raman, foi possível identificar a presença de quartzo na peça 1 e 2, ortoclase na peça 1, e rutilo e anatase na peça 3. Comparando os espectros de Raman obtidos das peças 1 e 2 com o espectro de referência do quartzo (Figura 21) é possível ver que os espectros de Raman obtidos apresentam as bandas características deste mineral: 127, 205, 354, 393 e 464 cm^{-1} , confirmando a presença deste mineral como um dos componentes bases da peça 1 e 2. [70]

Nas análises posteriores realizadas às pastas das peças, foi ainda possível identificar o mineral ortoclase na peça 1, assim como o rutilo e a anatase na peça 3. Esta informação pode ser observada na Figura 22, onde, ao comparar os espectros de Raman obtidos com

os respectivos espectros de referência é possível observar as bandas características da ortoclase: 118, 157, 282, 455, 475 e 513 cm^{-1} ; da anatase: 142, 390, 511 e 635 cm^{-1} e do rutilo: 242, 452 e 614 cm^{-1} , confirmando assim a presença destes minerais como componentes base das peças 1 e 3. [70, 72, 75]

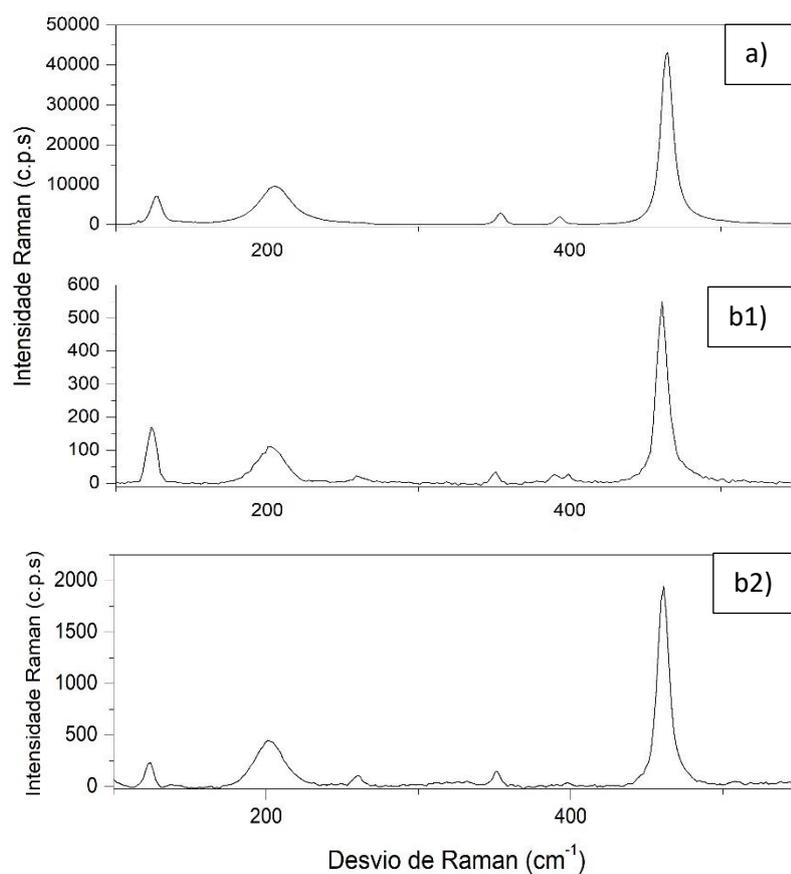


Figura 21. a) Espectro de referência do quartzo. b1) Espectro de Raman obtido para a peça 1. b2) Espectro de Raman obtido para a peça 2.

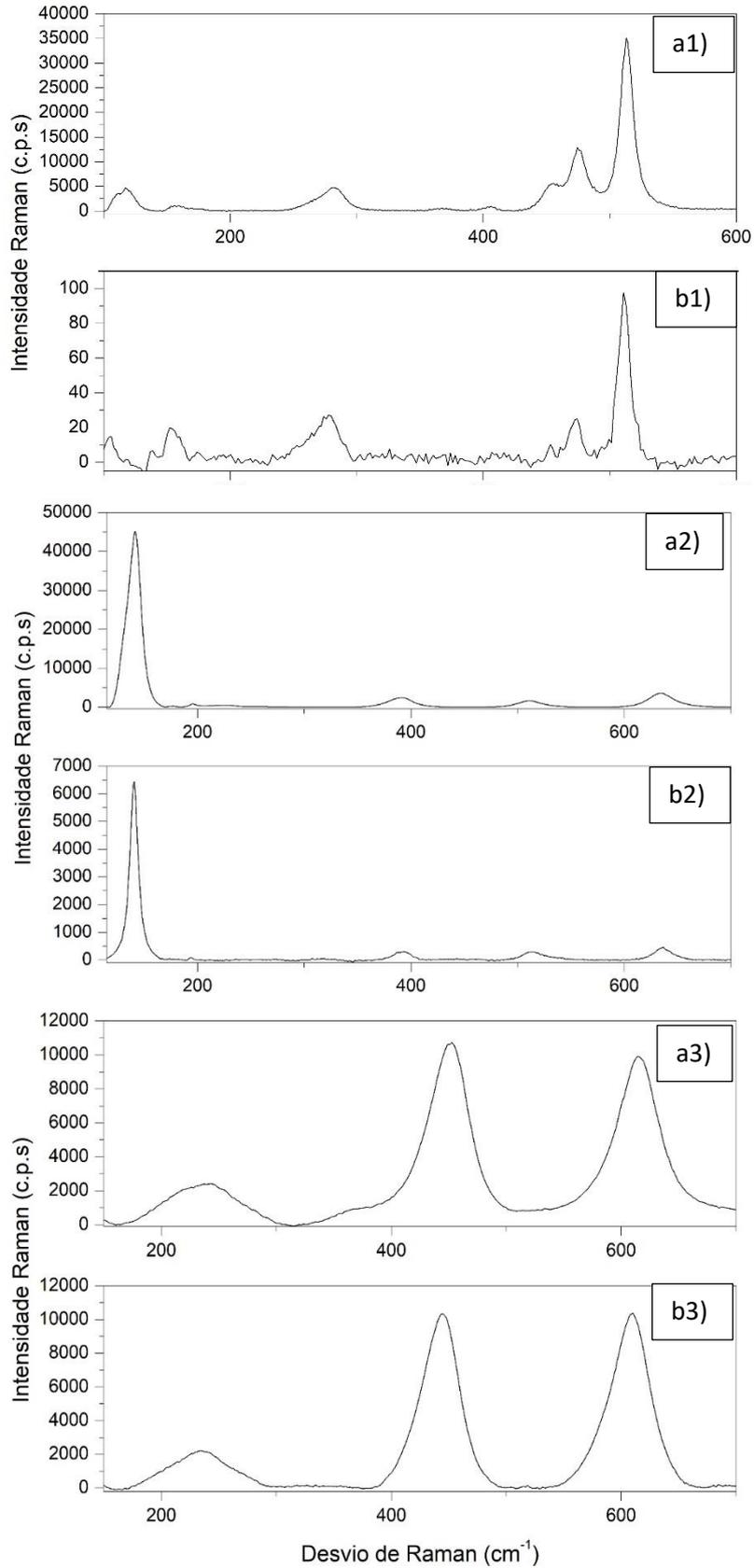


Figura 22. a1), a2) e a3) Espectros de referência para a ortoclase, anatase e rutilo, respectivamente. b1), b2) e b3). Espectros de Raman obtidos para a peça 1, 2 e 3, respectivamente

3.6.4 XRF

Através da espectroscopia de XRF foram analisadas 2 zonas da peça 1, 4 zonas da peça 2 e 2 zonas da peça 3, que estão representadas na Figura 23. Nas análises realizadas apenas os elementos considerados relevantes serão discutidos.

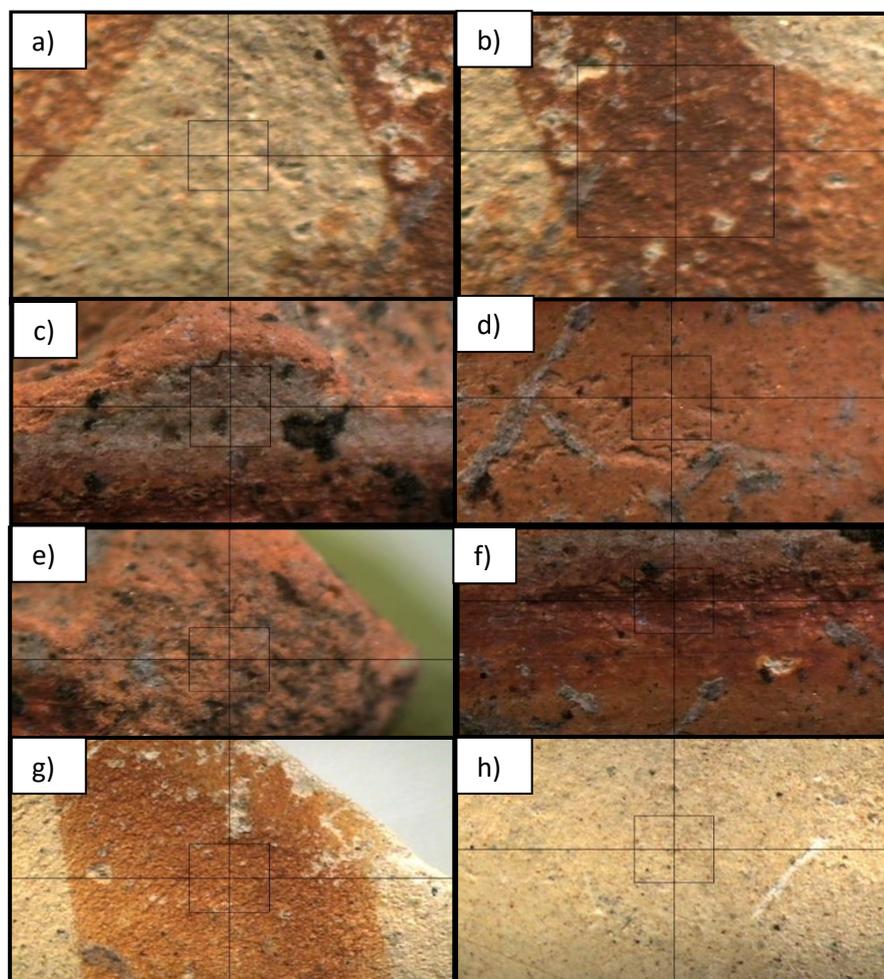


Figura 23. Zonas analisadas por XRF na peça 1, 2 e 3. a) Pasta da peça 1. b) Risca vermelha da peça 1. c) Risca branca da peça 2. d) Pasta superficial da peça 2. e) Pasta interna da peça 2. f) Risca vermelha da peça 2. g) Risca vermelha da peça 3. h) Pasta da peça 3.

Em todas as análises, para as diferentes peças e zonas, foi detetada a presença de alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio, ferro e chumbo (Figura 23).

3.6.4.1 Riscas

O elemento químico predominante em todos os espectros retirados das riscas vermelhas das peças 1, 2 e 3 é o ferro, Figura 24, o que indica que o pigmento aplicado nas mesmas é o ocre vermelho. Existe ainda ferro noutras zonas, nomeadamente na pasta, mas é na zona das riscas vermelhas que se deteta ferro em maior quantidade. Quanto aos outros

pigmentos vermelhos possíveis, não foi possível detectar picos de mercúrio, ou seja, nestas peças o pigmento cinábrio não terá sido aplicado. Sendo ainda possível observar a presença de chumbo, embora, não muito notável, isto pode indicar a utilização do vermelho de chumbo, mas como pigmento vermelho secundário, ou seja, misturado com o ocre vermelho em quantidades inferiores ou a presença do chumbo pode ser explicada devido ao vidro presente em algumas peças.

Quanto à risca branca da peça 2, a análise desta revelou que o ferro continua a ser o elemento predominante. Isto tem a ver com o facto do XRF ter um alto poder de penetração onde os feixes de raios-X chegam a camadas inferiores. Como o ferro se encontra na constituição da peça (no seu interior) na forma de óxidos de ferro, o que os raios-X podem ter detetado foi ferro das camadas inferiores, e não da camada superficial, onde foi aplicada a pintura. Os elementos que podem explicar a pintura branca são o titânio, cálcio e o chumbo. A presença de titânio está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia de Raman, permitindo identificar o pigmento anatase. O cálcio indica a presença da calcite, que quando misturado com o dióxido de titânio (anatase) mantém as partículas do pigmento branco afastadas garantindo assim uma melhor eficiência na dispersão da luz, aumentando a opacidade. Por fim, a presença do chumbo pode ser devida ao branco de chumbo, apesar dos picos de chumbo serem pouco intensos.

3.6.4.2 Pastas

Em todas as análises realizadas para as pastas das peças 1, 2 e 3 foram detetados alumínio, silício, potássio e cálcio, elementos estes que fazem parte dos materiais base das cerâmicas. A presença do alumínio e do silício tem origem na ortoclase e quartzo, o que vai de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia de Raman para a peça 1. O mesmo pode ser explicado para a peça 2, ou seja, há conformidade entre espectros de Raman e de XRF, onde em ambos foi detetado quartzo. A deteção de titânio confirma a presença de anatase e rutilo na peça 3, o que também está de acordo com a informação obtida por espectroscopia de Raman. A presença de cálcio em todas as análises efetuadas à pasta tem origem no carbonato de cálcio. Foi ainda detetado o chumbo, em quantidades reduzidas, cuja presença pode ser explicada devido ao vidro das peças.

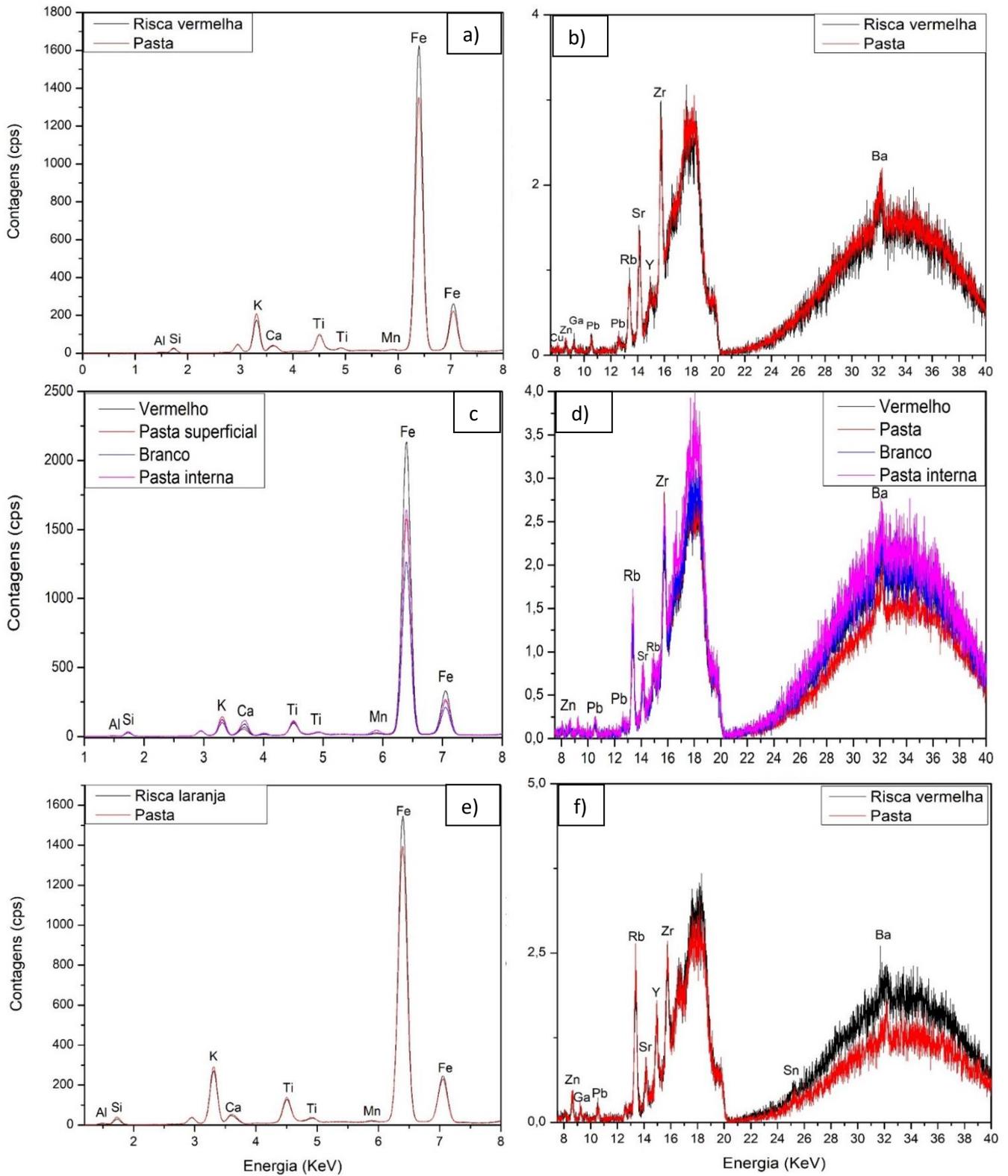


Figura 24. Espectros XRF das peças 1, 2 e 3. a), c) e e) Espectros de XRF das peças 1, 2 e 3 a 15 kV, respetivamente. b), d) e f) Espectros XRF das peças 1,2 e 3 a 50 kV, respetivamente.

3.6.5 Peça correspondente à época jesuíta (Peça 6)

Esta peça é a única das peças estudadas que não é de natureza cerâmica, mas sim de natureza calcária. Apresenta na sua superfície zonas pintadas a vermelho, algumas zonas contêm amarelo, e outras contêm incrustações de ouro. Sendo esta peça de uma época mais recente que as restantes, seria de esperar a presença de certos pigmentos para as zonas coloridas: quanto aos pigmentos vermelhos, estes seriam os mesmos mencionados nas peças anteriores: o ocre vermelho (Fe_2O_3), cinábrio (HgS) e o vermelho de chumbo (Pb_3O_4). No caso dos pigmentos amarelos utilizados nas zonas amarelas, podemos também restringir a algumas opções: o ocre amarelo (FeOOH), amarelo de chumbo e antimónio [$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$], amarelo de chumbo e estanho (Pb_2SnO_4) e o ouro-pigmento (As_2S_3). Tal como o ocre vermelho, o ocre amarelo também foi um dos primeiros pigmentos a ser utilizado pelo Homem, cujo uso se mantém até aos dias de hoje e pode ser encontrado na forma de mineral (goethite). O amarelo de chumbo e antimónio, também conhecido como amarelo de Nápoles, é um dos pigmentos sintéticos mais antigos conhecidos, que ocorre naturalmente na forma mineral (bindhemite). O amarelo de chumbo e estanho foi um pigmento amarelo artificial muito utilizado entre o século XIII e o século XVIII. Por fim, o ouro-pigmento é um pigmento natural utilizado desde a antiguidade até por volta do século XIX. [22, 41, 68]

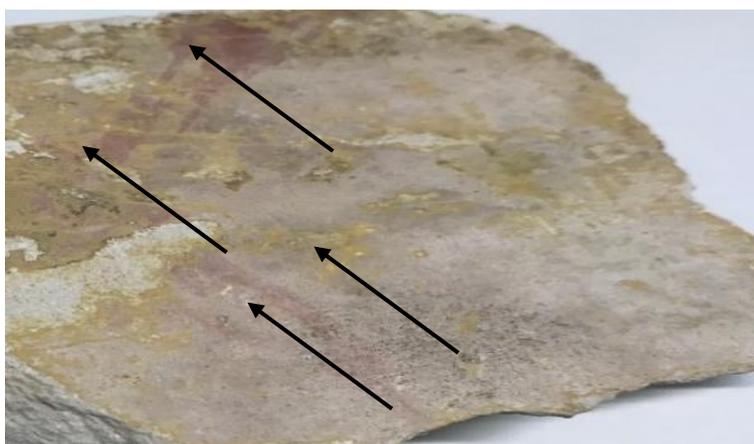


Figura 25. Representação das zonas analisadas por espectroscopia de Raman.

3.6.6 Espectroscopia de Raman

3.6.6.1 Riscas vermelhas

Nas análises realizadas em vários pontos da risca vermelha foi possível identificar o ocre vermelho e o cinábrio como pigmentos responsáveis pela cor vermelha. Comparando os espectros de Raman obtidos com os respectivos espectros de referência do ocre vermelho e cinábrio (Figura 26), verificou-se que os espectros obtidos apresentam as bandas características destes materiais: 226, 246, 292, 411, 499, 612 e 666 cm^{-1} e 245, 277 e 336 cm^{-1} , respectivamente. Podemos, assim, confirmar a presença destes dois pigmentos nesta peça. [70, 72, 75]

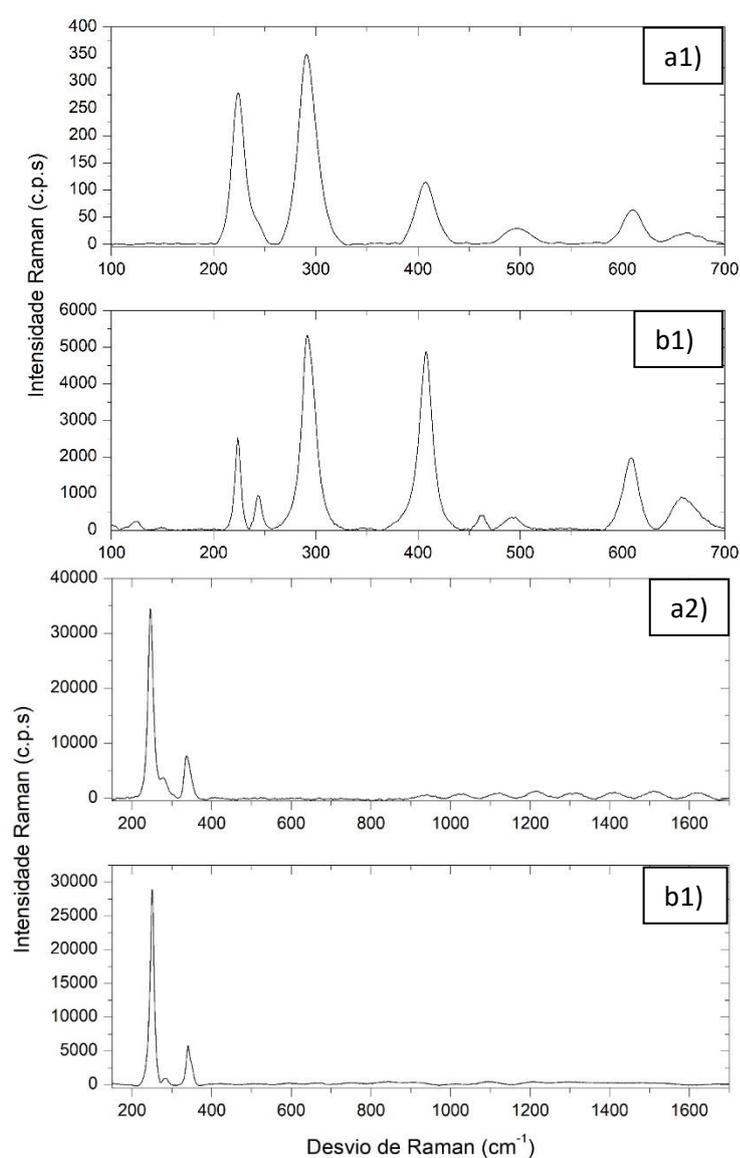


Figura 26. a1) e a2) Espectros de referência do ocre vermelho e cinábrio, respectivamente. b1) e b2) Espectros de Raman obtidos para a peça 6.

O cinábrio (HgS) apresenta uma banda muito intensa característica a 245 cm^{-1} , que é devida à vibração da elongação das ligações Hg-S, e que é claramente visível no espectro obtido, tal como as duas bandas características menos intensas que surgem a 279 e 340 cm^{-1} . [79]

3.6.6.2 Zona amarela

Seguidamente foi analisado a zona amarela da peça, onde se identificou o ocre amarelo como o pigmento responsável pela cor da zona em questão. Ao comparar o espectro de Raman obtido com o espectro de referência do ocre amarelo (Figura 27), é possível observar que as bandas presentes no espectro obtido são características do ocre amarelo: $245, 300, 402, 481, 558$ e 684 cm^{-1} , confirmando-se assim a presença deste pigmento nas zonas amarelas da peça. [70, 72, 75]

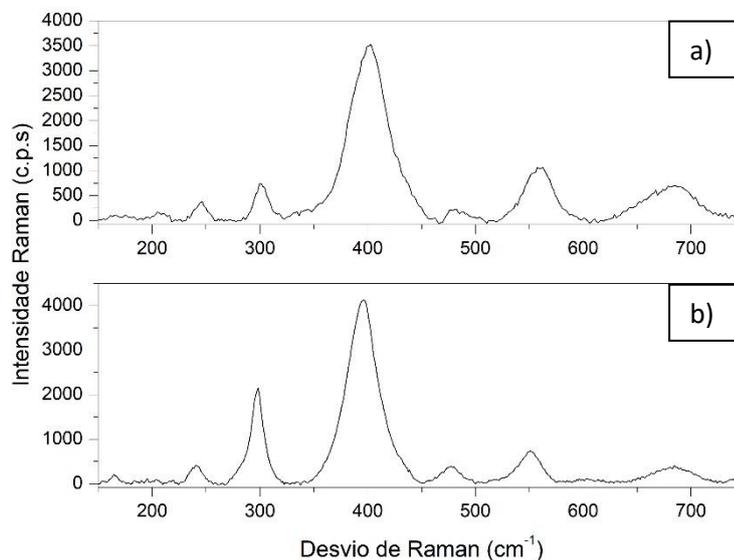


Figura 27. a) Espectro de referência do ocre amarelo. b) Espectro de Raman obtido na zona amarela.

O ocre amarelo é um hidróxido de ferro ($\text{FeO}(\text{OH})$), e as bandas características deste pigmento são devidas à deformação simétrica das ligações Fe-OH, que dá origem à banda a 298 cm^{-1} , à elongação simétrica das ligações Fe-O-Fe/OH, que está na origem da banda a 386 cm^{-1} , e à elongação antissimétrica das ligações Fe-OH, que dá origem às bandas a 480 e 550 cm^{-1} . [76, 80]

3.6.6.3 Pedra

As análises realizadas por espectroscopia de Raman na pasta foram inconclusivas.

3.6.7 XRF

Com recurso à espectroscopia de XRF, ainda se analisaram as zonas representadas na Figura 28. Assim, apenas os elementos considerados relevantes serão discutidos.

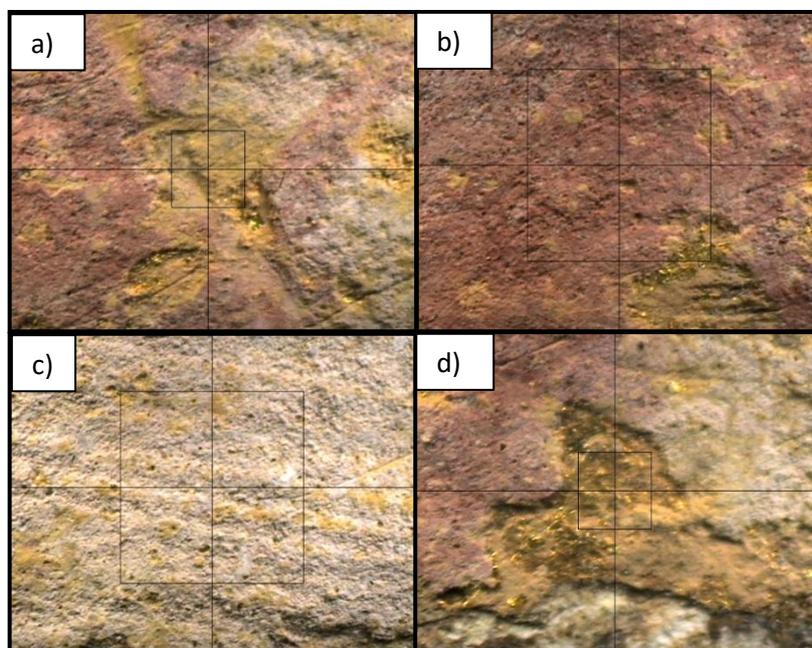


Figura 28. Zonas analisadas por XRF na peça 6. a) Zona amarela. b) Risca vermelha. c) Pedra. d) Zona que contém incrustações de ouro.

Nas zonas seleccionadas, foram detetados os seguintes elementos químicos: alumínio, silício, enxofre, potássio, cálcio, ferro, cobre, prata, ouro e chumbo (Figura 29). É de notar, que o mercúrio apenas foi detetado na risca vermelha.

3.6.7.1 Risca vermelha

A elevada presença de ferro detetada na risca vermelha revela que um dos pigmentos aplicados é o ocre vermelho, o que vai de acordo com a informação obtida por espectroscopia de Raman. Foram ainda detetados o mercúrio e o enxofre que confirma a presença de mais um pigmento vermelho nesta peça, o cinábrio, o que está igualmente de acordo com o resultado obtido por espectroscopia de Raman. Concluindo, o chumbo pode ser devido à presença do vermelho de chumbo, que não foi possível identificar por espectroscopia de Raman. A presença de vários pigmentos vermelhos na mesma risca, pode indicar que o pintor misturou os vários pigmentos em quantidades diferentes, ou que a peça possa ter sofrido uma repintura.

3.6.7.2 Zona amarela

Dos possíveis pigmentos amarelos já mencionados, que seriam de esperar pela cor amarela, a elevada presença do ferro revela que o pigmento aplicado é o ocre amarelo, que está de acordo com a espectroscopia de Raman.

3.6.7.3 Pedra

Apesar de os resultados por espectroscopia de Raman terem sido inconclusivos, é possível, a partir das análises por XRF, perceber de certo modo que materiais bases estarão presentes. Sendo esta peça de natureza calcária, e a presença de cálcio em todas as zonas analisadas aponta para que este resulta da presença da calcite (CaCO_3). A presença de alumínio e silício pode também ser devida a estes elementos fazerem parte da constituição da peça na forma de ortoclase e quartzo.

3.6.7.4 Zona com incrustações de ouro

Foi de facto confirmado que a peça apresenta ouro, pois nos espetros de XRF obtidos é notável a presença dos picos de ouro (Au). A presença de cobre (Cu) e da prata (Ag) é devido a estes estarem, em geral, associados ao ouro. Foi ainda calculado os quilates do ouro de modo a medir a sua qualidade.

Tabela 4. Valores da massa molar e percentagem atómica do ouro, prata e cobre para a análises realizada por XRF à zona que contém ouro

Elemento	Massa molar (M g/mol)	Percentagem atómica (At%)
Au	196,97	91,14
Ag	107,87	6,32
Cu	63,54	2,54

De modo a calcular a percentagem em massa do ouro, usou-se a seguinte formula:

$$Wt\%Au = \frac{(At\%Au) * (MAu)}{(At\%Au) * (MAu) + (At\%Ag) * (MAG) + (At\%Cu) * (MCu)}$$

Tabela 5. Valores da percentagem em massa calculados do ouro, prata e cobre

Elemento	Percentagem em massa (Wt%)
Au	95,51
Ag	3,63
Cu	0,86

O ouro puro possui 24 quilates, e assim, de modo a determinar os quilates do ouro da peça, fez-se o seguinte cálculo: $\frac{Wt\%Au * 24}{100} = \frac{95,51 * 24}{100} = 22,9$. Este valor indica que o ouro presente na peça, é de facto um ouro bastante rico.

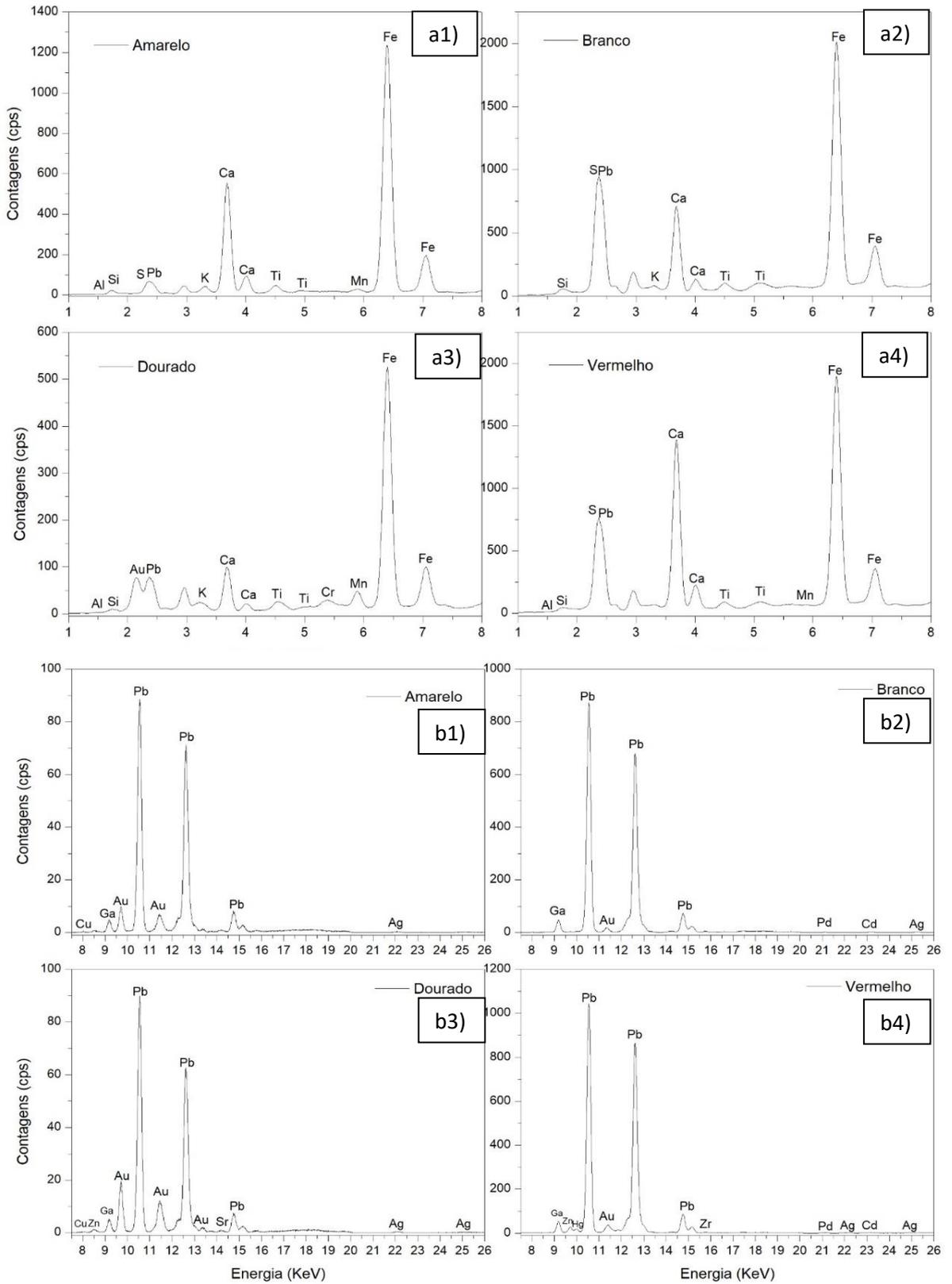


Figura 29. a1), a2), a3) e a4) espectros XRF das respectivas zonas a 15 kV. b1), b2), b3) e b4) espectros XRF das respectivas zonas a 50 kV.

3.6.8 Peças correspondentes ao período islâmico (peças 4, 5, 7, 8 e 9)

As peças correspondentes a este período Histórico são todas elas cerâmicas. Mais uma vez, apresentam também algumas semelhanças entre si. Todas apresentam um tom para a pasta que varia entre o vermelho e castanho. A diferença entre estas peças encontra-se na cor das riscas. Enquanto que nas peças 4, 5 e 9 as riscas apresentam uma cor branca, na peça 7 a risca tem um tom negro. A peça 8, por outro lado, apresenta várias zonas coloridas: uma risca laranja e negra, uma zona branca e uma zona verde. Sabendo já o intervalo de tempo em que estas peças tiveram a sua origem, podemos fazer um leque dos possíveis pigmentos aplicados aos vários traços das peças. Relativamente aos pigmentos vermelhos, estes já foram referidos para as peças anteriores, os possíveis serão o ocre vermelho (Fe_2O_3), cinábrio (HgS) e vermelho de chumbo (Pb_3O_4). Quanto aos candidatos para os pigmentos brancos, que foram igualmente mencionados para as peças anteriores, seriam o rutilo e anatase (TiO_2), branco de chumbo ($[\text{PbCO}_3]_2\text{Pb}[\text{OH}]_2$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$) e calcite (CaCO_3). Para a cor negra podemos limitar os possíveis pigmentos responsáveis a preto de manganês ($\text{MnO}_2 + \text{Fe}$) e o preto de osso ($\text{Ca}_5[\text{OH}][\text{PO}_4]_3 + \text{CaSO}_4$). O preto de manganês é um pigmento já utilizado pelo Homem desde os tempos pré-históricos e pode ser encontrado naturalmente na forma de mineral (pirolusita). O preto de osso é também um pigmento utilizado desde a pré-história, e era obtido a partir da carbonização de ossos realizada a uma temperatura diferente do branco de osso. Por fim, na zona verde, o pigmento esperado pela cor verde poderá ser a malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_2$). A malaquita é um pigmento que tem sido utilizado desde a antiguidade. [22, 41, 68]



Figura 30. Representação das zonas analisadas por espectroscopia de Raman..

3.6.9 Espectroscopia de Raman

3.6.9.1 Risca laranja

A peça 8 é a única deste conjunto que apresenta uma risca laranja/vermelha. Assim, ao comparar o espectro de Raman obtido com o espectro de referência do ocre vermelho (Figura 31), é possível observar que o espectro obtido apresenta as bandas características do ocre vermelho: 226, 246, 292, 411, 612 e 661 cm^{-1} , o que certifica a presença deste pigmento nas riscas laranjas. [70, 72, 75]

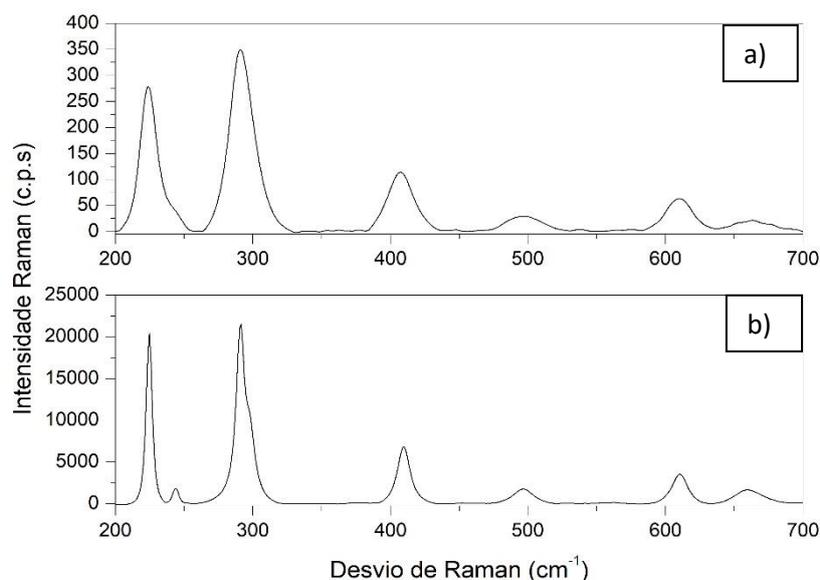


Figura 31 a) Espectro de referência do ocre vermelho b) Espectro obtido para a peça 8

3.6.9.2 Riscas brancas e zonas brancas

Nas riscas brancas analisadas por espectroscopia de Raman identificou-se anatase nas peças 4 e 9. Comparando os espectros obtidos com o espectro de referência da anatase (Figura 32), verifica-se que as bandas dos espectros obtidos são características da anatase: 142, 390, 511, 635 cm^{-1} , confirmando assim a presença deste pigmento nestas peças. [70, 72, 75]

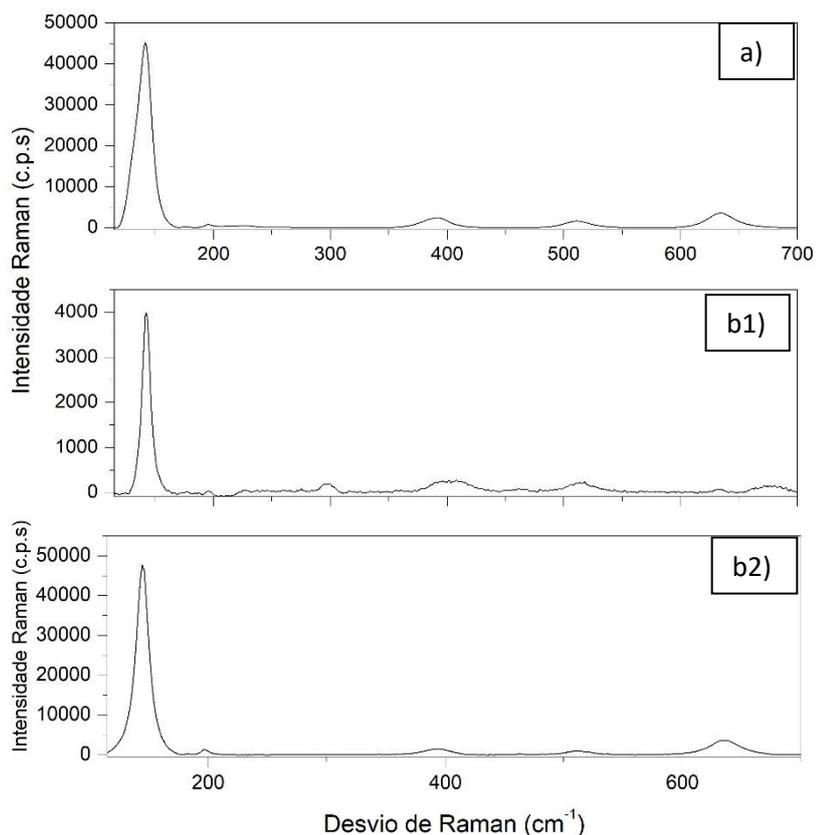


Figura 32. a) Espectro de referência da anatase. b1) Espectro obtido para a peça 4. b2) Espectro obtido para a peça 9.

Foram ainda analisadas as riscas brancas da peça 4. Nesta não se obteve nenhum pigmento, tendo-se apenas detectado a presença de ortoclase. A ortoclase, em geral, faz parte dos materiais base das cerâmicas e tendo em conta as dificuldades já referidas nas análises por espectroscopia de Raman, é possível que não se tenha focado propriamente na zona pretendida. No entanto, existe a possibilidade de a ortoclase ter sido usada em junção com outros materiais de modo a conferir certas características à peça. Ao comparar o espectro obtido com o espectro de referência da ortoclase (Figura 33), é possível confirmar que o espectro obtido apresenta as bandas características da ortoclase: 118, 157, 282, 455, 475 e 513 cm^{-1} , o que confirma a presença deste mineral na zona analisada. [70]

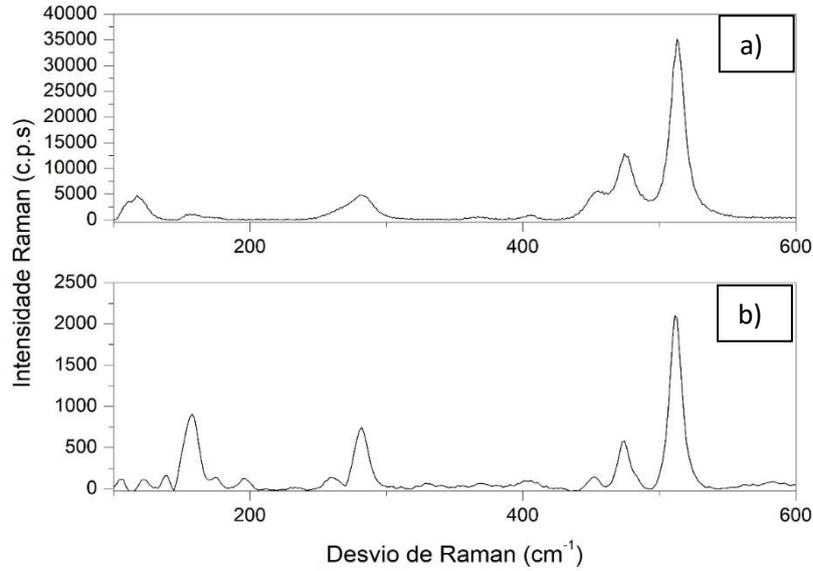


Figura 33. a) Espectro de referência da ortoclase. b) Espectro obtido para a peça 5.

Por fim, foram ainda analisadas as zonas brancas da peça 8. Sendo possível identificar dois pigmentos brancos responsáveis pela cor: o carbonato de chumbo e a hidroxiapatita. Isto é possível observar na Figura 34 e 35, onde, ao comparar os espectros de Raman obtidos com os respectivos espectros de referência, é possível observar as bandas características do carbonato de chumbo: 101, 148, 172, 214, 671, 836, 1054, 1362, 1474 cm^{-1} e da hidroxiapatita: 429, 578, 962 e 1040 cm^{-1} , confirmando assim a presença destes pigmentos nas zonas brancas. [70, 72, 75]

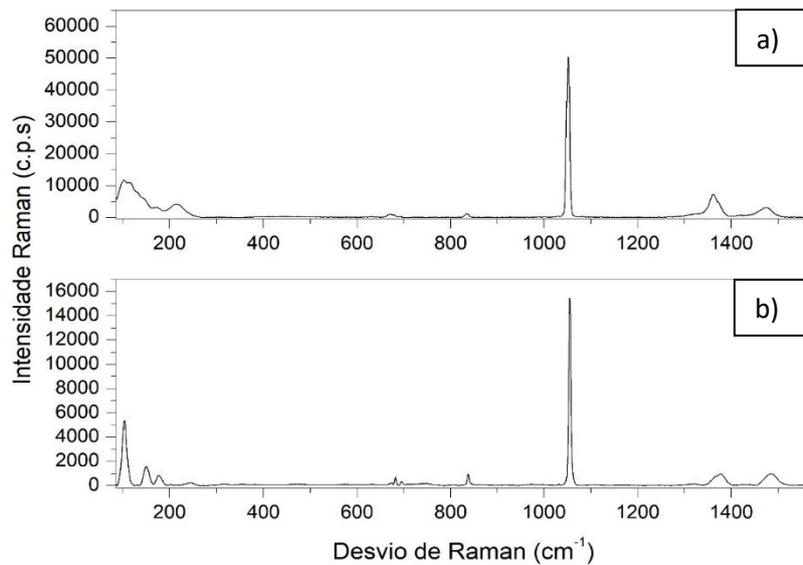


Figura 34. a) Espectro de referência do carbonato de chumbo. b) Espectro obtido para a zona branca da peça 8.

No caso do carbonato de chumbo, a região dos espectros com os números de onda entre 100-230 cm^{-1} está associada às vibrações intermoleculares, enquanto a banda característica mais intensa a 1054 cm^{-1} é devida à elongação simétrica das ligações C-O dos grupos CO_3^{2-} , e as bandas a 1377 cm^{-1} e 1481 cm^{-1} são devidas à elongação assimétrica das ligações C-O dos grupos CO_3^{2-} . [81]

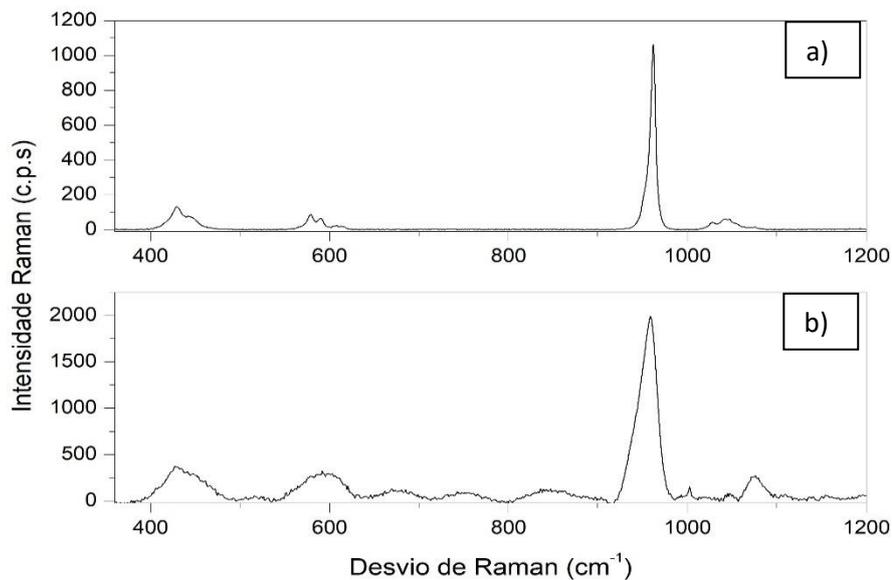


Figura 35. a) Espectro de referência da hidroxiapatita. b) Espectro obtido para as zonas brancas da peça 8.

No espectro obtido é possível ver a presença de três bandas menos intensas a 427 cm^{-1} , 591 cm^{-1} e 1071 cm^{-1} e uma banda intensa a 958 cm^{-1} . As três primeiras estão associadas aos modos de elongação do grupo PO_4^{3-} , (simétrico e antissimétrico) e à elongação simétrica das ligações P-O do grupo PO_4^{3-} , respetivamente. Por outro lado, a banda intensa está associada à elongação simétrica das ligações P-O do grupo PO_4^{3-} . [82, 83]

3.6.9.3 Riscas pretas

De seguida analisaram-se as riscas pretas das peças 7 e 8, obtendo-se apenas resultados conclusivos para a peça 7, onde se identificou o preto de osso. Comparando o espectro obtido com o espectro de referência do preto de osso (Figura 36), verifica-se que o espectro obtido apresenta algumas das bandas características do preto de osso: 962, 1325 e 1577 cm^{-1} , o que confirma a sua presença nas riscas pretas da peça 7. [72,75]

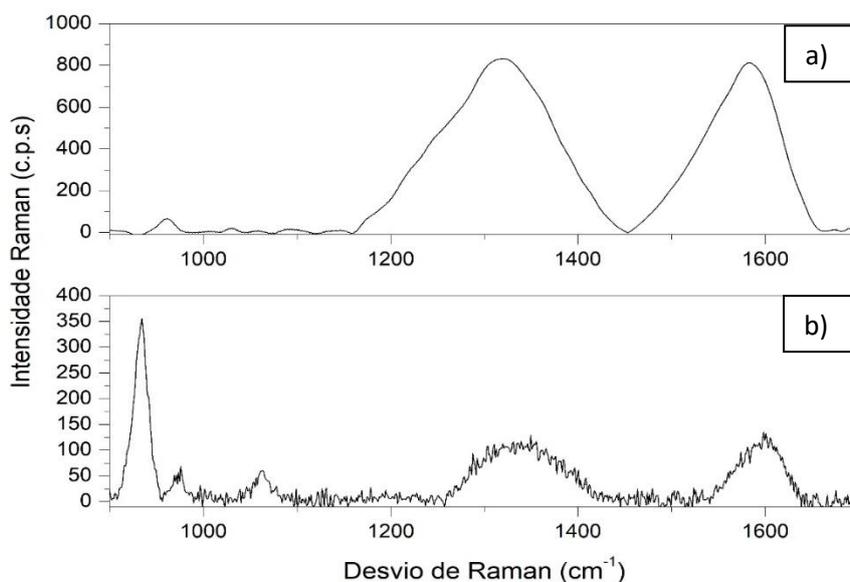


Figura 36. a) Espectro de referência do preto de osso. b) Espectro obtido da risca preta da peça 7.

3.6.9.4 Zona verde

As análises realizadas a zona verde por espectroscopia de Raman foram inconclusivas.

3.6.9.5 Pasta

Após análises por espectroscopia de Raman realizada às várias pastas deste conjunto de peças foi possível identificar o quartzo nas peças 4, 5, 7 e 8 e ocre vermelho nas peças 4, 5 e 9. Tendo isto em conta, ao comparar os espectros obtidos com o espectro de referência do quartzo (Figura 37), verifica-se que os espectros obtidos apresentam as bandas características do quartzo: 127, 205, 354, 393 e 464 cm^{-1} , confirmando a presença deste mineral como material base destas peças. [70]

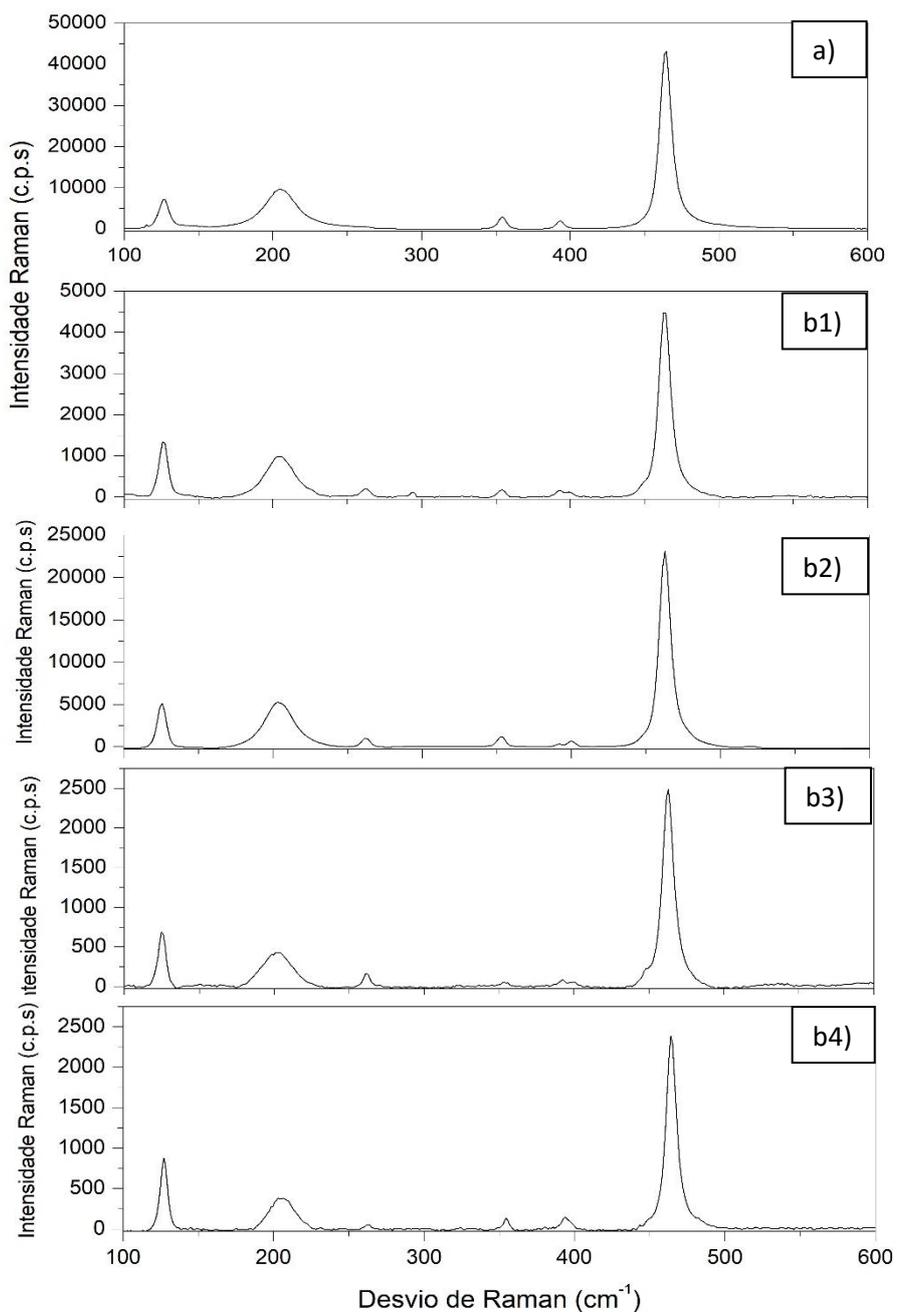


Figura 37. a) Espectro de referência do quartzo. b1) Espectro obtido da peça 4. b2) Espectro obtido da peça 5. b3) Espectro obtido da peça 7. b4) Espectro obtido da peça 8.

A razão da detecção do ocre vermelho na pasta, está relacionada com o tom das próprias pastas, que apresentam um tom mais vermelho. Comparando os espectros obtidos com o espectro de referência do ocre vermelho (Figura 38), podemos observar que nos espectros obtidos, as bandas demonstram ser características do ocre vermelho: 226, 246, 292, 411, 499, 612 e 661 cm^{-1} , o que confirma, assim a presença do ocre vermelho nas pastas das peças já referidas. [70, 72, 75]

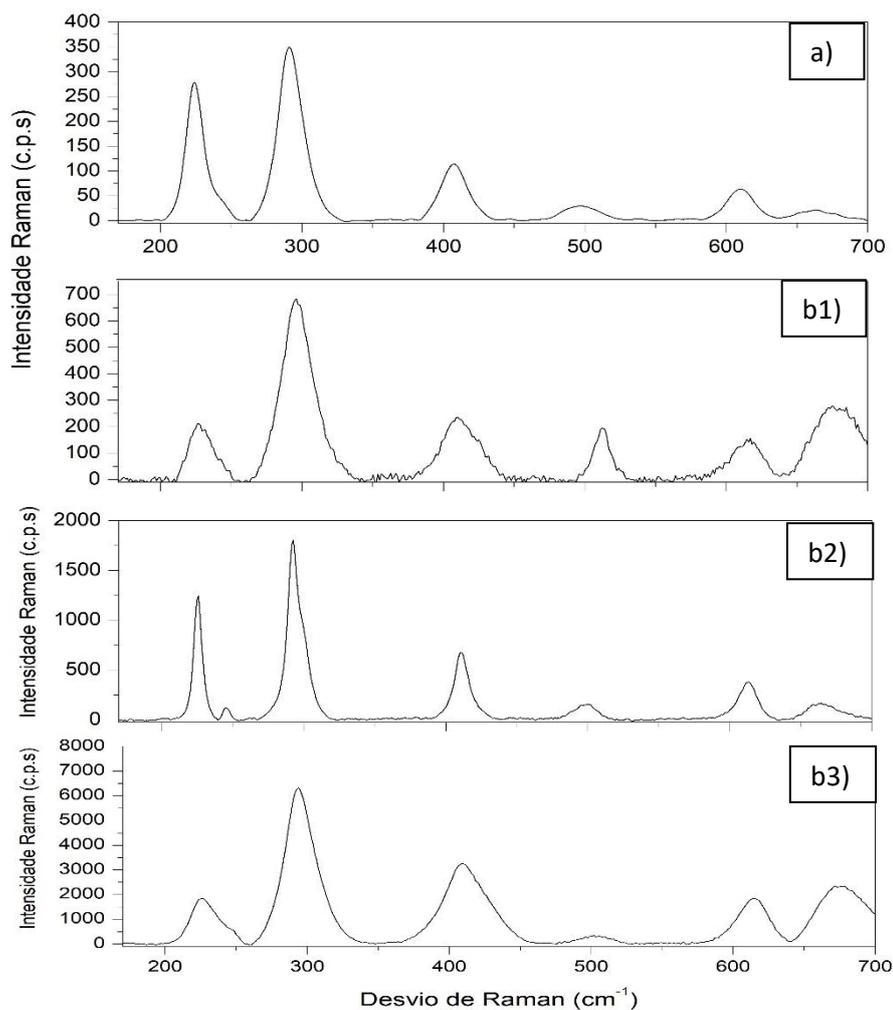


Figura 38. a) Espectro de referência do ocre vermelho. b1) Espectro obtido para a pasta da peça 4. b2) Espectro obtido para a pasta da peça 5. b3) Espectro obtido para a pasta da peça 9.

3.6.10 XRF

Analisou-se, por espectroscopia de XRF, as zonas de interesse de cada peça deste conjunto, que se encontram representadas na Figura 39. Os elementos químicos detetados em todas as zonas estudadas são essencialmente os mesmos, apenas em alguns casos existindo a presença de um ou mais elementos que têm maior relevância. Nas análises realizadas para as várias peças, foi detetado a presença de alumínio, silício, fósforo, potássio, cálcio, titânio, manganês, ferro, cobre e chumbo. No caso do fósforo, este apenas foi detetado nas peças 7 e 8.

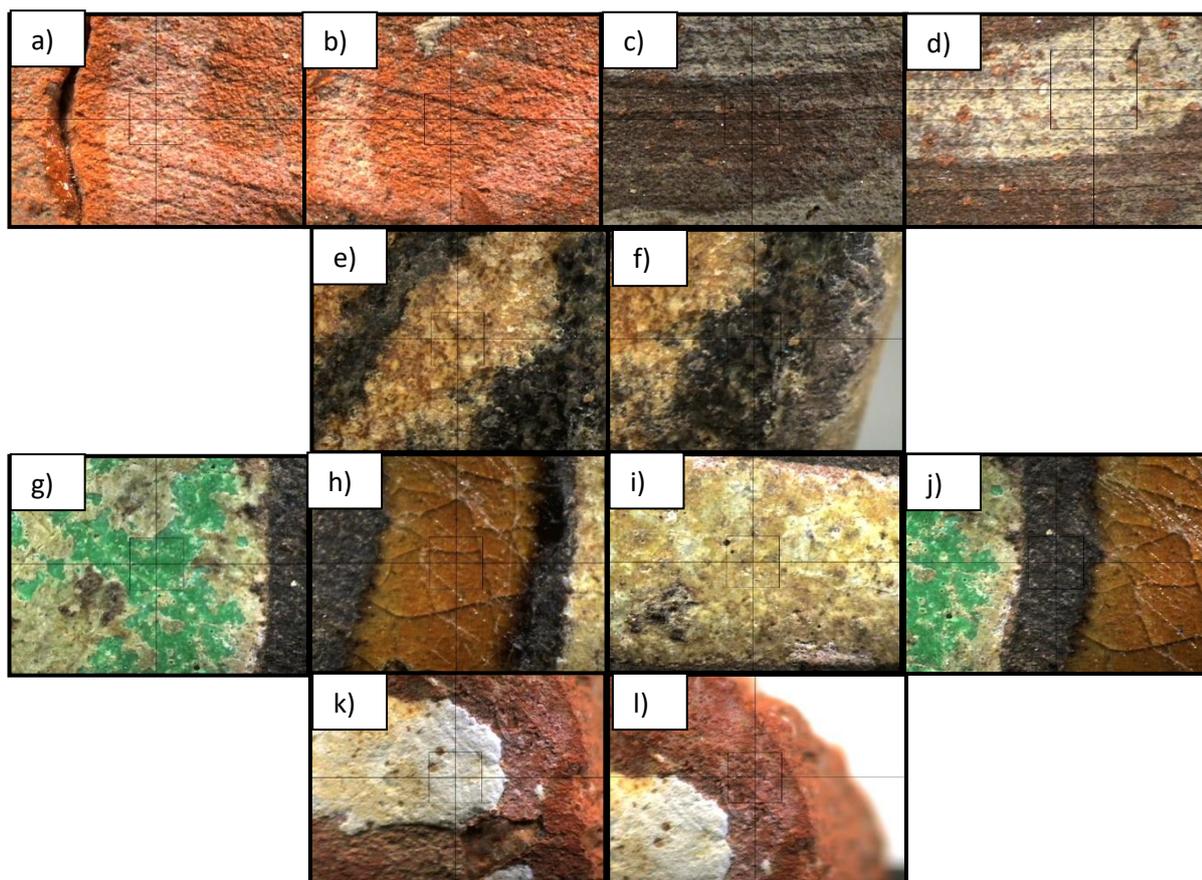


Figura 39. Zonas analisadas por XRF. a) Risca branca da peça 4. b) Pasta da peça 4. c) Pasta da peça 5. d) Risca branca da peça 5. e) Pasta da peça 7. f) Risca preta da peça 7. g) Zona verde da peça 8. h) Risca laranja da peça 8. i) Zona branca da peça 8. j) Risca preta da peça 8. k) Risca branca da peça 9. l) Pasta da peça 9.

3.6.10.1 Riscas

Começando pelas zonas analisadas que contêm a cor branca, os elementos químicos detetados que nos podem elucidar sobre a pintura branca são o titânio, o cálcio, o fósforo e o chumbo. Nos espectros de XRF obtidos, a presença de titânio pode ser justificada pela anatase e o rutilo (TiO_2). A presença do fósforo, cálcio e chumbo deve ter origem nos pigmentos brancos: branco de osso ($(\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}])$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) e branco de chumbo ($([\text{PbCO}_3]_2\text{Pb}[\text{OH}]_2)$), respetivamente. o chumbo pode ainda ser devido a vidro de algumas peças. O carbonato de cálcio pode também ser devido ao facto de este poder ter sido adicionado juntamente com o pigmento branco para conferir certas características à pintura e potencialmente reduzir o seu custo. Em certos casos, os pigmentos brancos poderiam ter sido misturados com outros pigmentos de modo a torná-los mais claros e obter tonalidades diferentes. a indicação de anatase por XRF está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia de Raman no que toca às peças 4 e 9. O mesmo para o branco de chumbo e branco de osso para a peça 8.

Quanto às riscas negras observadas nas peças 7 e 8, estas podem ser explicadas pela presença do cálcio, manganês, fósforo e ferro. O cálcio e o fósforo devem ser devidos ao preto de osso ($\text{Ca}_5[\text{OH}][\text{PO}_4]_3 + \text{CaSO}_4$), que, em parte, deve ser responsável pela pintura negra que se encontra nas peças. O enxofre do sulfato de cálcio deve-se encontrar presente nos espectros obtidos, mas deve estar mascarado pelo pico do chumbo, tendo em conta que aparecem na mesma zona. A presença do manganês e do ferro deve ter origem no preto de manganês, que é uma mistura de óxido de manganês e ferro, e que também pode ser responsável pela pintura. O preto de osso sugerido vai de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia de Raman.

Relativamente às riscas laranjas, estas apenas se encontram presentes na peça 8. Como já foi sugerido, os pigmentos mais prováveis seriam o ocre vermelho (Fe_2O_3), cinábrio (HgS) e vermelho de chumbo (Pb_3O_4). Não foi detetado mercúrio, o que indica que o cinábrio não foi aplicado nesta peça. No espectro obtido para a peça 8, na zona das riscas vermelhas, existem vários picos intensos de ferro e de chumbo, o que sugere o ocre vermelho e o vermelho de chumbo como pigmentos responsáveis pela pintura. Apenas o ocre vermelho sugerido está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia de Raman.

No entanto, a presença do manganês e do chumbo pode também ser explicado pelo vidro presente nas peças 7 e 8.

Na zona verde, igualmente apenas na peça 8, foram detetados picos de cobre, o que sugere a presença da malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_2$) na mesma.

3.6.10.2 Pasta

Em todas as análises realizadas às pastas foi detetada a presença de alumínio, silício, potássio, cálcio e ferro. Estes elementos químicos fazem parte dos materiais que constituem as bases das cerâmicas. O alumínio/potássio e o silício devem ter origem nos minerais ortoclase e quartzo, respetivamente. A presença de cálcio pode ainda ser devida ao carbonato de cálcio estar presente como componente base das peças. Por fim, o ferro deve ser devido à presença dos óxidos de ferro na peça. Neste caso as peças apresentam um tom mais escuro (vermelho), o que pode ser explicado pela presença do ocre vermelho.

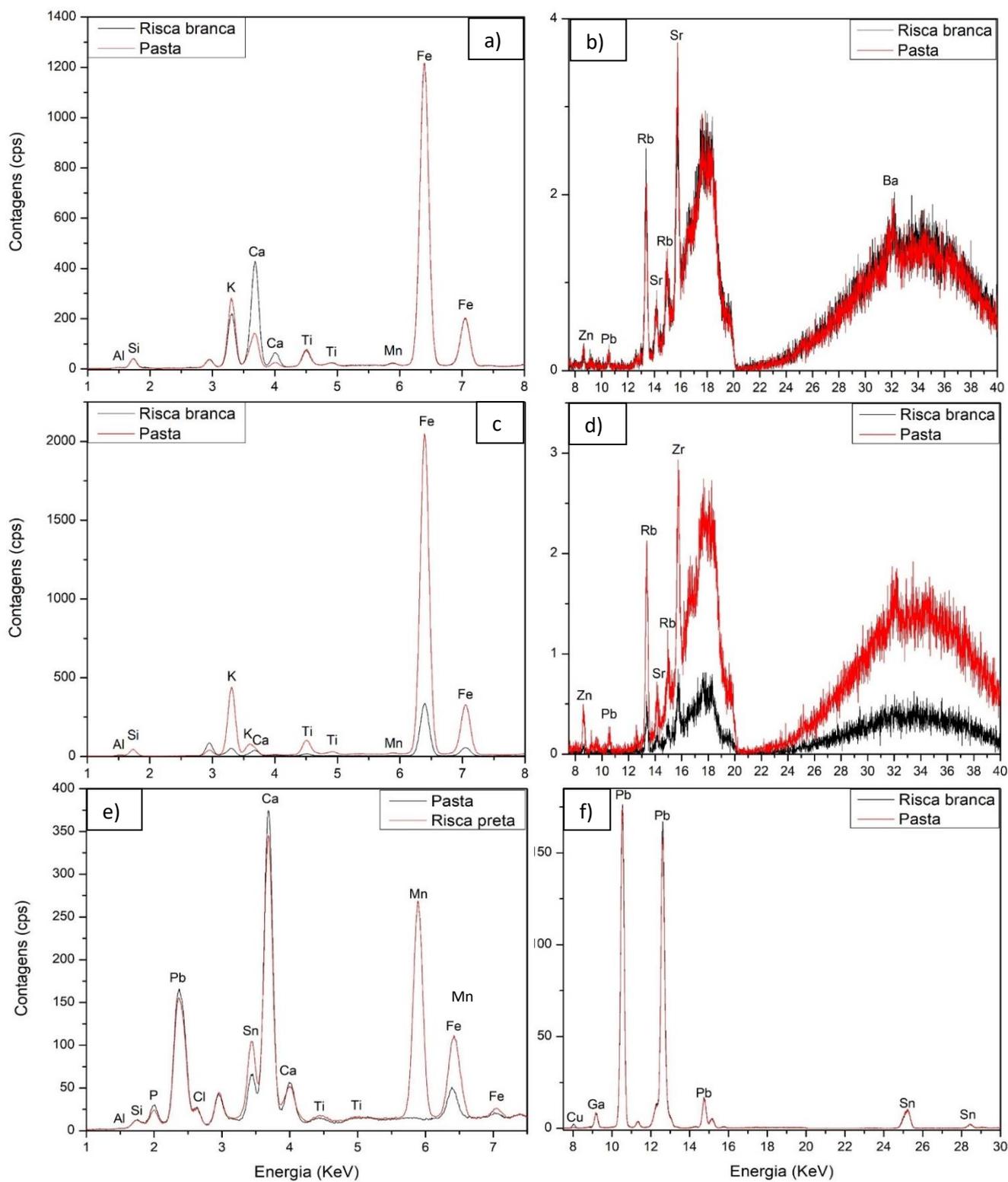


Figura 41. Espectros de XRF obtidos. a) Peça 4 a 15 kV b) Peça 4 a 50 kV c) Peça 5 a 15 kV d) Peça 5 a 50 kV e) Peça 7 a 15 kV f) Peça 7 a 50 kV

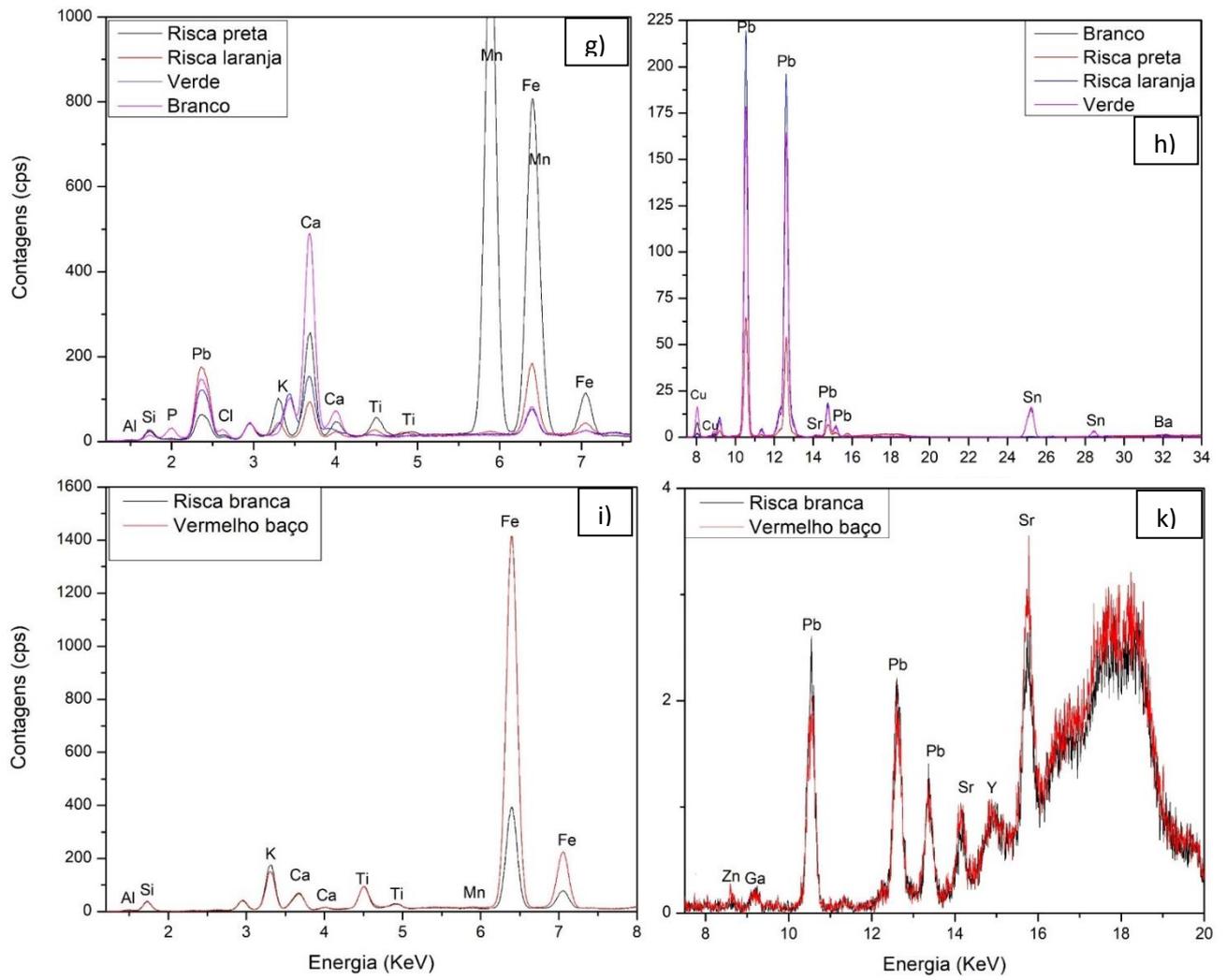


Figura 42. Espectros de XRF obtidos. g) Peça 8 a 15 kV h) Peça 8 a 50 kV i) Peça 9 a 15 kV k) Peça 9 a 50 kV

Capítulo 4 - Conclusão

Esta dissertação de mestrado foi realizada com o objetivo de caracterizar e testar a autenticidade das peças emprestadas pelo Centro Arqueológico de Coimbra recorrendo a técnicas analíticas não invasivas: espectroscopia de Raman e espectroscopia de XRF. No total foram analisadas 9 peças, das quais 8 são de natureza cerâmica e a restante de natureza calcária. A aplicação destas duas técnicas como ferramentas de análise para o estudo não invasivo de materiais pertencentes ao património histórico cultural mostrou-se bastante eficiente no que toca a cerâmicas, cerâmicas vidradas e peças de natureza pétreas.

Nas análises realizadas por espectroscopia de Raman às cerâmicas que apresentam traçados vermelhos (peças 1, 2, 3 e 8) foi possível identificar o ocre vermelho como pigmento responsável pela cor vermelha das riscas, cuja identificação está em concordância com a época histórica das peças referidas. Apesar de este ter sido o único pigmento identificado por espectroscopia de Raman, não quer dizer que tenha sido o único a ser aplicado. Os espectros de XRF sugerem que poderá ter sido aplicado o vermelho de chumbo misturado com o ocre. No caso da peça 1, onde foi detetado rutilo numa das espinhas da peça, isto pode ser devido às dificuldades demonstradas pela espectroscopia de Raman, na qual não se analisa o que se está realmente a focar e o rutilo não faz parte da risca vermelha ou existe a possibilidade de se ter misturado o rutilo com um pigmento vermelho de modo a mudar a tonalidade do vermelho. No caso da peça 6, que não é de natureza cerâmica, foi possível identificar nas riscas vermelhas dois pigmentos vermelhos responsáveis pela cor: ocre vermelho e cinábrio, que se adequam também a época em que a peça se encontra datada.

Quanto às zonas pintadas de branco (peças 2, 4, 5 e 8), foi possível através da espectroscopia de Raman, identificar vários pigmentos brancos: anatase, rutilo, branco de chumbo e branco de osso, como pigmentos aplicados, que estão de acordo com as datações das peças. Embora o rutilo e anatase sejam atualmente pigmentos sintéticos, antigamente eles podiam ser encontrados naturalmente, ainda que fosse uma ocorrência rara. No entanto, na peça 5 não foi possível detetar nenhum pigmento branco por

espectroscopia de Raman, tendo-se detetado ortoclase, que se trata de um mineral. Este caso apresenta as mesmas razões que o caso do rutilo detetado nas espinhas da peça 1.

Quanto às zonas negras das peças 7 e 8, apenas foi possível detetar um pigmento preto responsável pela cor negra da peça 7: o preto de osso. Os resultados obtidos por XRF sugerem, para além do preto de osso, a presença do preto de manganês.

Nas análises realizadas às pastas das cerâmicas foi possível identificar a presença dos minerais quartzo e ortoclase, e nas cerâmicas com um tom mais vermelho na pasta, identificou-se ocre vermelho, responsável por oferecer esse tom mais escuro.

Voltando à peça 6, verificou-se que nas zonas amarelas foi possível identificar o ocre amarelo, pigmento responsável pelas regiões amarelas. Fez-se ainda um pequeno estudo sobre o ouro presente na peça, concluindo-se que se trata de um ouro bastante rico.

Apesar de o estudo realizado a este conjunto de peças arqueológicas ter sido bastante eficiente através da espectroscopia de Raman, houve algumas dificuldades quanto à forma e tamanho de certas peças, o que impediu de realizar análises mais profundas. Assim, para um trabalho futuro de modo a ultrapassar estas dificuldades, sugere-se a utilização de equipamentos portáteis, tanto de Raman como de XRF.

Capítulo 5 – Bibliografia

- [1] <http://www.culturante.pt/pt/areas-de-intervencao/patrimonio-cultural>, data de consulta 05/02/2019
- [2] <https://www.khanacademy.org/humanities/art-history-basics/beginners-art-history/a/what-is-cultural-heritage>, data de consulta 05/02/2019
- [3] http://www.cultureindevelopment.nl/Cultural_Heritage/What_is_Cultural_Heritage, data de consulta 08/02/2019
- [4] Drewett, P. (1999). *Field Archaeology: An Introduction*. 1ª edição. UCL Press. Londres.
- [5] <https://archaeology.elpasotexas.gov/educational-resources/what-is-archaeology>, data de consulta 22/01/2019
- [6] *Archaeology 101. AIA Education Department. Lesson Plans.*
- [7] Harris, J. e Smith, C. (2001) (*What is Archaeology? How Exploring the Past Enriches the Present. The Society for Georgia Archaeology*. **29**: 15-26.
- [8] <https://daily.jstor.org/forensic-archaeology/>, data de consulta 12/11/2018
- [9] Bahn, P. (1996). *Archaeology A Very Short Introduction*. 1ª edição. Oxford University Press. Nova Iorque.
- [10] <https://www.livescience.com/44448-what-is-archaeology.html>, data de consulta 12/11/2018
- [11] Gamble, C. (2001). *Archaeology: The Basics*. 1ª edição. Routledge. Londres.
- [12] Nigra, B., Faull, K. e Barnard, H. (2015). *Analytical Chemistry in Archaeological Research. Analytical Chemistry*. **87**: 3-18
- [13] Pollard, M., Batt, C., Stern, B. e Young, S. (2007). *Analytical Chemistry in Archaeology*. 1ª edição. Cambridge University Press. Cambridge.
- [14] <https://www.royaltalens.com/information/a-guide-to-pigments/pigments-vs-dyes/>, data de consulta 07/01/2019
- [15] <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/dyes-pigments-ink.html>, data de consulta 23/01/2019
- [16] Chrutie, R. (2015). *Colour Chemistry*. 2ª edição. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

- [17] Buxbaum, G. (1998). *Industrial Inorganic Pigments*. 2ª edição. Wiley-VCH. Weinheim.
- [18] Herbst, W. e Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments*. 3ª edição. Wiley-VCH. Weinheim.
- [19] Barnett, J., Miller, S. e Pearce, E. (2006). *Colour and art: A brief history of pigments*. *Optics & Laser Technology*. **38**: 445-453.
- [20] <https://www.thoughtco.com/pigment-definitionweb-4141440>, data de consulta 23/01/2019
- [21] Orna, M. (2015). *Historic Mineral Pigments: Colorful Benchmarks of Ancient Civilizations*. *Chemical Technology in Antiquity*. 17-69.
- [22] <http://www.webexhibits.org/pigments/>, data de consulta 25/05/2019
- [23] Franquelo, M., Duran, A., Herrera, L., Jimenez de Haro, M. e Perez-Rodriguez, J. (2009) *Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage*. *Journal of Molecular Structure*. **924-926**: 404-412.
- [24] Bersani, D. e Madariaga, J. (2012). *Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology*. *Journal of Raman Spectroscopy*. **43**: 1523-1528
- [25] Vandenabeele, P., Edwards, H. e Moens, L. (2005). *A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*. *Chemical Reviews*. **107(3)**.
- [26] Ropret, P. e Madariaga, J. (2014). *Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology*. *Journal of Raman Spectroscopy*. **50(2)**.
- [27] Smith, E. e Dent, G. (2004) *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. 1ª edição. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.
- [28] Smith, G. e Clark, R. (2013). *Raman microscopy in art history and conservation science*. *Studies in Conservation*. **46**: 92-106.
- [29] Das, R. e Agrawal, Y. (2011). *Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications*. *Vibrational Spectroscopy*. **57**: 163-176.
- [30] Bumbrah, G. e Sharma, R. (2016). *Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse*. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. **6**: 209-215
- [31] Smith, E. e Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy – A practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester.

- [32] Wawer, D., Tomm, J., Pierscinski, E Bugajski, M. (2005). *Analysis of high-power diode laser thermal properties by micro-Raman spectroscopy. Optica Applicata.* **45(3)**.
- [33] Tporiski, J., Dieing, T. e Hollricher, O. (2018). *Confocal Raman Microscopy.* 2ª edição. Springer. Ulm.
- [34] Jha, S. e Sharma, M. (2016). *X-Ray Fluorescence Analysis: Useful For Forensic Examination. Forensic Sciences & Criminal Investigation.* **1:** 1-5.
- [35] Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Kiruba, S., Raghu., Prasad, M., Satpathy, K. e Maheswaran. (2011). *Energy dispersive X-Ray fluorescence (EDXRF) analysis of some ancient potteries of Tamilnadu. Archives of Applied Science Research.* **3:** 289-295.
- [36] Chen, Z., Gibson, W. e Huang, H. (2008). *High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques. X-Ray Optics and Instrumentation.* **2008:** 1-10.
- [37] Hunt, A. e Speakman, R. (2015). *Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics.* **53:** 626-638.
- [38] Margui, E. e Grieken, R. (2013). *State-of-the-art of X-ray fluorescence instrumentation for chemical analysis. Petro Industry News.*
- [39] Shackley, M. (2011). *An introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology.* Springer. Nova Iorque.
- [40] Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF.* 3ª edição. PANalytical B.V. Almelo.
- [41] Gajic-Kvascev, M., Stojanovic, M., Smit, Z., Kantarelou, V., Karydas, A., Sljivar, D., Milovanovic, D. e Andric, V. (2012). *New evidence for the use of cinnabar as a colouring pigment in the Vinca culture. Journal of Archaeological Science.* **39:** 1025-1033.
- [42] Nöller, R. (2014). *Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions. Studies in Conservation.* **60(2)**.
- [43] Lídia Catarino, Francisco P.S.C. Gil (2014), "Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra", in 'Proveniência de Materiais Geológicos, abordagens sobre o quaternário de Portugal', Pedro Dinis, Alberto Gomes, Sérgio Monteiro-Rodrigues (coordenadores), APEQ (Associação para o Estudo do Quaternário).
- [44] Ortiz, M., Rodriguez., S., Español, P., Pérez, V. e Ruiz, I. (2011). *Neolithic and Chalcolithic – VI to III millennia BC – Use of cinnabar (HgS) in the Iberian Peninsula: Analytical identification and lead isotope data for na early mineral exploitation of the Almadén (Ciudad Real, Spain) mining district. History of Research in Mineral Resources.*

- [45] Ballirano, P., Botticelli, M., e Maras, A. (2013). *Thermal behaviour of cinnabar, α -HgS, and the kinetics of the β -HgS (metacinnabar) \rightarrow α -HgS conversion at room temperature*. *European Journal of Mineralogy*. **25**: 957–965.
- [46] Cloutis, E., MacKay, A., Norman, L. e Goltz, D. (2016). *Identification of historic artists pigments using spectral reflectance and X-ray diffraction properties I. Iron oxide and oxy-hydroxide-rich pigments*. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. **24**: 27-45.
- [47] Gil, M., Carvalho, M., Seruya, A., Candeias, A., Mirão, J. e Queral, I. (2007). *Yellow and red ochre pigments from Southern Portugal: Elemental composition and characterization by WDXRF and XRD*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*. **580**:728-731.
- [48] Eiselt, B., Filcoff, R., Darling, A. e Glascock, M. (2011). *Hematite sources and archaeological ochres from Hohokam and O'odham sites in central Arizona: na experimente in type identification and characterization*. *Journal of Archaeological Science*. **38**: 3019-3028.
- [49] Roebroeks, W., Sier, M., Nielsen, T., Loecker, D., Parés, J., Arps, C. e Múcher, H. (2012). *Use of red ochre by early Neandertals*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **109**(6): 1889-1894.
- [50] Ter-Oganessian, V., Guda, A., e Sakhnenko, P. (2017). *Linear magnetoelectric effect in göthite, α -FeOOH*. *Scientific Reports*. **7**(1).
- [51] Tamirat, A., Rick, J., Dubale, A., Su, W., e Hwang, B. (2016). *Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges*. *Nanoscale Horizons*. **1**: 243–267.
- [52] Friedstein, H. (1981). *A Short History of the Chemistry of Painting*. *Journal of Chemical Education*. **58**(4).
- [53] Gonzalez, V., Gourier, D., Calligaro, T., Toussaint, K., Wallez, G. e Menu, M. (2017). *Revealing the Origin and History of Lead-White Pigments by Their Photoluminescence Properties*. *Analytical Chemistry*. **89**: 2909-2918.
- [54] Beck, L., Caffy, I., Delqué-Količ, E., Moreau, C., Dumoulin, J.-P., Perron, M., Guichard, H. e Jeammet, V. (2018). *Absolute dating of lead carbonates in ancient cosmetics by radiocarbon*. *Communications Chemistry*. **1**(1).
- [55] Cilliers, L., & Retief, F. (2014). *Lead Poisoning and the Downfall of Rome*. *History of Toxicology and Environmental Health*. 118–126.
- [56] Siidra, O., Nekrasova, D., Depmeier, W., Chukanov, N., Zaitsev, A., e Turner, R. (2018). *Hydrocerussite-related minerals and materials: structural principles, chemical variations and infrared spectroscopy*. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. **74**: 182–195.

- [57] Edwards, H., Hassan, N. e Middleton, P. (2006). *Anatase – a pigment in ancient artwork or a modern usurper? Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **384**: 1356-1365.
- [58] Middleton, A., Edwards, H., Middleton, P. e Ambers, J. (2005). *Identification of anatase in archaeological materials by Raman spectroscopy: implications and interpretation. Journal of Raman Spectroscopy*. **36**: 984-987.
- [59] Howe, E., Kaplan, E., Newman, R., Frantz, J., Pearlstein, E., Levinson, J., & Madden, O. (2018). *The occurrence of a titanium dioxide/silica white pigment on wooden Andean qeros: a cultural and chronological marker. Heritage Science*, **6**(1).
- [60] Baranowska-Wójcik, E., Szwajgier, D., Oleszczuk, P. Winiarska-Mieczan, A. (2019). *Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health-a Review. Biological Trace Elemental Research*. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>.
- [61] <http://www.handbookofmineralogy.org/>, data de consulta 14/04/2019
- [62] Burgio, L., e Clark, R. J. (2001). *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **57**: 1491–1521.
- [63] CATARINO, Helena e FILIPE, Sónia (2003b) - "Arqueologia. Segredos e lições do Pátio da Universidade", *Rua Larga, nº 1*, Revista da Reitoria da Universidade de Coimbra, pp. 2-4 (Caderno Temático: *O Paço das Escolas Revisitado*)
- [64] CATARINO, Helena; FILIPE, Sónia; SANTOS, Constança (2009), "Coimbra islâmica. Uma aproximação ao estudo dos materiais cerâmicos" *Xelb 9, 6º Encontro de Arqueologia do Algarve*, pp. 333-378.
- [65] CATARINO, H., FILIPE, S., MORGADO, P. (2001). "Intervenção Arqueológica no Pátio da Universidade de Coimbra (12 de junho a 31 de agosto de 2000)", *Poster de divulgação apresentado no âmbito do Colóquio e exposição "Os Segredos do Paço"*, Auditório da Reitoria da Universidade de Coimbra. Coimbra 16 de março de 2001
- [66] FILIPE, S. (2006) – "Arqueologia Urbana em Coimbra: Um testemunho na Reitoria da Universidade", *Conimbriga, XLV (2006)*, Instituto de Arqueologia da FLUC, pp. 337-357
- [67] FILIPE, S. (2007), "Intervenção Arqueológica no Colégio da Trindade | Resultados Preliminares", *Rua Larga, nº 15, Jan 2007*, Reitoria da Universidade de Coimbra, Coimbra, pp. 21-23
- [68] <https://colourlex.com/>, data de consulta 10/03/2019

- [69] <https://www.naturalpigments.com/artist-materials/calcite-oil-painting-history-types/>, data de consulta 15/01/2020
- [70] <http://rruff.info/>, data de consulta 24/05/2019
- [71] Sharma, S., Misra, A., Ismail, S. e Singh, U. (2006). *Remote Raman Spectroscopy of Various Mixed and Composite Mineral Phases at 7.2 m Distancee*, 37th Lunar and Planetary Science Conference.
- [72] <https://chsopensource.org/pigments-checker/>, data de consulta 24/05/2019
- [73] Ekoi, E., Gowen, A., Dorrepaal, R., e Dowling, D. (2019). *Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties*. *Results in Physics*. **12**: 1574–1585.
- [74] Challagulla, S., Tarafder, K., Ganesan, R., e Roy, S. (2017). *Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO 2*. *Scientific Reports*. **7(1)**.
- [75] <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>, data de consulta 24/05/2019
- [76] Aguayo, T., Clavijo, E., Eisner, F., Ossa-Izquierdo, C., & Campos-Vallette, M. (2011). *Raman spectroscopy in the diagnosis of the wall painting History of Concepción, Chile*. *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 2143–2148.
- [77] Clark, R. e Curri, M. (1998). *The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigemnts found on Italian pottery fragments*. *Journal of Molecular Structure*. **440**: 105-111.
- [78] Freeman, J., Wang, A., Kuebler, K., Jolliff, B., e Haskin, A. (2008). *CHARACTERIZATION OF NATURAL FELDSPARS BY RAMAN SPECTROSCOPY FOR FUTURE PLANETARY EXPLORATION*. *The Canadian Mineralogist*. **46**: 1477–1500.
- [79] Kostadinovska, M., Minceva-Sukarova, B. e Jakovleska-Spirovska, Z. (2013). *A spectroscopic study of inks from a rare Old Slavic manuscript: Liturgical Collection of chronicles, scriptures, etc..* *Advanced Research in Scientific Areas*. 10.13140/RG.2.2.11773.56808.
- [80] Froment, F., Tournié, A., e Colomban, P. (2008). *Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores*. *Journal of Raman Spectroscopy*. **39**: 560–568.
- [81] Minch, R., Dubrovinsky, L., Kurnosov, A., Ehm, L., Knorr, K., e Depmeier, W. (2009). *Raman spectroscopic study of PbCO3 at high pressures and temperatures*. *Physics and Chemistry of Minerals*. **37**: 45–56.

- [82] Coccato, A., Jehlicka, J., Moens, L., e Vandenabeele, P. (2015). *Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments. Journal of Raman Spectroscopy*. **46**: 1003–1015.
- [83] Siniscalco, D., Dutreilh-Colas, M., Hjezi, Z., Cornette, J., Felss, N., Champion, E., e Damia, C. (2019). *Functionalization of Hydroxyapatite Ceramics: Raman Mapping Investigation of Silanization. Ceramics*. **2**: 372–384.