

Manuel João Linhares Sarmento

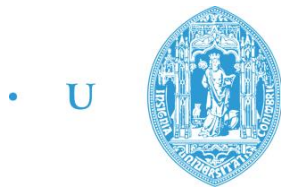
# Degradação de pigmentos com a temperatura estudada por XRF, XRD, SEM-EDS e Micro-Raman

Tese de mestrado em Mestrado Integrado em Engenharia Física

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



• C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Manuel João Linhares Sarmento

# Degradação de pigmentos com a temperatura estudada por XRF, XRD, SEM-EDS e Micro-Raman

*Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física.*

Orientador: Prof. Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil

Coimbra, 2016

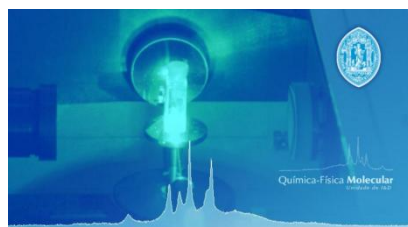


Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:

Centro de Física, Departamento de Física da Universidade de  
Coimbra



Química-Física Molecular: Unidade I&D, Departamento de  
Química da Universidade de Coimbra



Universidade de Coimbra



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.



*Como o vento, as sementes do pinheiro  
Pelos campos atira e vai levando;  
E, a um e um, até ao derradeiro  
Vai na costa do monte semeando;*

*Tal o vento dos tempos leva a ideia,  
A pouco e pouco, sem se ver fugir...  
E nos campos da vida assim semeia  
As imensas florestas do porvir!*

Antero de Quental





# Agradecimentos

A execução do presente trabalho não seria possível sem o apoio incondicional de professores, familiares e amigos. A todos eles, a quem dedico o presente projecto, presto o meu mais sincero agradecimento.

Ao meu orientador, Senhor Professor Doutor Francisco Gil, pela sua total disponibilidade e prontidão em responder a todas as questões que surgissem. Também por fomentar e inculcar o gosto pela matéria e por me permitir descurtir aspectos para lá dos técnicos concernentes ao tema.

Ao Senhor Professor Doutor Pedro Sidónio pela excelente orientação técnica de todo o equipamento necessário às análises realizadas ao longo do projecto.

Agradeço ao Senhor Professor Doutor António Paixão pelo acesso ao laboratório TAIL-UC, financiado no âmbito do projecto QREN-Mais Centro ICT\_2009\_02\_012\_1890.

Ao Museu Nacional Machado de Castro e à Confraria da Rainha Santa Isabel pela colaboração prestada no âmbito da realização do presente trabalho.

À minha família pela compreensão por tantas horas de ausência ocorridas, mas sobretudo pelo apoio e acompanhamento dedicado ao longo desta minha jornada académica.

Finalmente, a todos os meus amigos que me acompanharam nesta longa caminhada.



# Resumo

O estudo que se segue teve como objetivo analisar, com rigor científico, os processos físicos na base das técnicas laboratoriais de identificação elementar e molecular de fluorescência de raios-X, espectroscopia Micro-Raman, difração de raios-X e microscopia electrónica de varrimento. Com esse objetivo, o foco deste trabalho situou-se no ramo da arte pictórica, mais concretamente, nos pigmentos, fontes de cor, utilizados por diferentes autores e técnicas, através dos tempos. Assim sendo, o estudo dos pigmentos a que o artista recorreu, pela rigorosa análise da sua composição elementar e/ou molecular, constitui uma imensurável mais valia para vindouros trabalhos de restauro, conservação e/ou estudo.

Assim, analisou-se o comportamento de uma vasta gama de pigmentos expostos a diferentes temperaturas, que, observando sempre o maior rigor científico, permitiram estabelecer uma competente análise comparativa e, conseqüentemente, alcançar esclarecedoras respostas. A degradação dos pigmentos é uma razão conhecida para as nefastas alterações de cores a que a maior parte das obras de arte estão sujeitas. A sua origem reside em factores ambientais bem conhecidos: humidade, temperatura, reacção química com outros compostos, interacção com luz no espectro ultravioleta, entre outras.

Posteriormente, com o objetivo de explorar mais aprofundadamente as capacidades das técnicas referidas analisaram-se os pigmentos usados em camadas de pintura azul de cinco obras de arte, no âmbito do património cultural português e com particular interesse no acervo histórico da cidade de Coimbra. São obras executadas entre o século XIV e o século XVIII.

Os resultados foram conclusivos e revelaram que quanto ao estudo da degradação de pigmentos por ação térmica, a maioria dos pigmentos revelou não sofrer transformações face a temperaturas inferiores a 200°C. Contudo, identificaram-se cinco excepções: o branco de chumbo, o gesso, verdigris, a azurite e a malaquite. Nestes pigmentos, e quando sujeitos a essas temperaturas, as alterações observadas devem-se, principalmente, a reacções de desidratação, a perdas de moléculas de dióxido de carbono e perda de cristalinidade do pigmento. As camadas de pintura azul das obras de arte escolhidas foram, na sua grande maioria, atribuídas ao uso dos pigmentos de azurite e azul ultramarino.

Palavras-chave: XRD; XRF; SEM; Micro-Raman; Pigmentos; Degradação com temperatura



# Abstract

The essay that follows has focused on analyzing, with scientific accuracy, the different physical procedures while basis for the laboratorial techniques of elemental and molecular identification of X-ray fluorescence, Micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy. With that purpose in mind, this work concentrates on pictorial art, more precisely on the pigments, source of color, used by artists in their different techniques throughout the centuries. Consequently, the study of the pigments the artist once used and the rigorous analysis of its elemental and/or its molecular composition, values greatly the restoration, conservation and research work hereafter.

This way, the behaviour of a large number of pigments, exposed to different temperatures, was analyzed, always observing great scientific precision. This allowed establishing a proficient comparative analysis and, consequently, reaching clarifying answers. The degradation of the pigments is a well known reason for the destructive color mutations in most works of art. Its origin lies on the usual environmental factors: humidity, temperature, chemical reaction with other composites and interaction with light in the ultraviolet spectrum, among others.

Afterwards, getting deeper in the exploration of the capabilities of the referred techniques, the pigments used in different layers of blue paint of five distinct works of art were analyzed. These five masterpieces are part of the Portuguese cultural heritage and play a special role among the historical collection of the town of Coimbra. They were created between centuries XIV and XVIII.

The results were conclusive and revealed that, concerning the study of degradation of pigments under thermal action, the majority of the pigments didn't suffer any mutation with temperatures under 200°C. However, five exceptions were identified: lead white, gypsum, verdigris, azurite and malachite. Under those temperatures, these pigments suffered such transformations mainly due to dehydration reaction, carbon dioxide molecules loss and due to the loss of crystallinity of the pigment. The layers of blue paint taken from the chosen masterpieces are thought to have their origin in the use of azurite and ultramarine blue.

Keywords: XRD; XRF; SEM; Micro-Raman; Pigments; Thermal degradation



# Acrónimos

TAIL *Trace Analysis Imaging Laboratory*

XRF *X-Ray Fluorescence*

SEM *Scanning Electron Microscope*

XRD *X-Ray Diffraction*

TA Torre de Almedina

LSBV *Lactacio de São Bernardo e da Virgem*

RCD Retábulo do Corpo de Deus

TRS Túmulo da Rainha Santa

TNRS Túmulo da Neta da Rainha Santa





# Lista de Figuras

1.1-Obra 'Patch of Grass' de Vincent Van Gogh à esquerda e radiografia obtida da radiação de transmissão de raios-X à direita (adaptado de [2]).....	2
2.1-Distribuição elementar espacial obtida por SEM da amostra TNRS_45 do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel. Vermelho-Al;Azul claro-Ca;Azul escuro-S;Roxo-Cu.....	5
2.2-Aparelho de bancada de fluorescência de raios-X utilizado- High Sensitivity Fluorescent X-ray Analyser (HSFinder) SEA6000VX da Hitachi High-Tech Science Corporation® (adaptado de [5]).....	6
2.3-Diagrama de blocos esquemático do XRF-EDS. ....	7
2.4-Representação esquemática da geração de raios-X por fluorescência.....	7
2.5-Representação esquemática da geração de electrões secundários e electrões retrodifundidos .....	9
2.6 -Esquema da experiência que levou à descoberta do efeito Raman.....	11
2.7 -Modos vibracionais de uma molécula (adaptado de [9]) .....	12
2.8 -Os três tipos de difusão envolvidos na espectroscopia Raman.....	13
2.9 -Padrões de difração de raios-X obtidos por Von Laue usando: cristal de sulfato de cobre (esquerda); cristal do mineral de blenda ou esferalerita (direita) (adaptado de [12]).....	14
2.10 -Representação esquemática da Lei de Bragg (adaptado de [15]) .....	15
2.11 -(a) Difração de monocristal orientado;(b) Difração de 4 cristais com diferentes orientações;(c) Difração de cadeia de cristais orientados aleatoriamente; (d) Difractómetro que relaciona intensidade $I$ com ângulo $2\theta$ resultado da secção retangular mostrada em (c) (adaptado de [13]) .....	15
2.12 -Aparelho utilizado na técnica de difração em pó de raios-X - D8 Advance da Bruker® (adaptado de [14]) .....	16
3.1-Representação em cascata dos difratogramas obtidos para o azul ultramarino. ....	20
3.2-Representação em cascata dos difratogramas obtidos para o branco de zinco. ....	21
3.3 -Pigmentos da azurite, malaquite, verdigris e branco de chumbo antes e após os tratamentos com a temperatura na fase I do procedimento .....	22
3.4 -Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para o branco de chumbo .....	23
3.5 -Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para o branco de chumbo num intervalo de temperaturas mais restrito; (a)-Hidrocerussite; (b)-Shannonite; (c)-Óxido de carbonato de chumbo .....	24
3.6-Representação do desaparecimento dos picos de hidrocerussite após tratamento de 200°C do pigmento de branco de chumbo; (a)-Único pico referente à hidrocerussite .....	25

3.7-Representação da estrutura molecular da shannonite( $Pb_2O(CO_3)$ ); (a)- Cadeia de óxido de chumbo ( $OPb_2$ ); (b)-Cadeia de carbonato de óxido de chumbo por adição da cadeias de carbonato( $CO_3$ ) às de óxido de chumbo (adaptado de [21]).....	26
3.8-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para o pigmento branco de gesso.....	27
3.9-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para o pigmento branco de gesso; (a)-Gesso;(b)-Anidrita;(c)-Bassanite.....	28
3.10-Principais mudanças de fase de $CaSO_4$ (adaptado de [1]) .....	30
3.11-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para o pigmento verdigris; (a)-Acetato de cobre hidratado; (b)- Cola usada como base; (c)-Acetato de cobre; (d)-Tenorite. ....	32
3.12-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para a decomposição por desidratação do Verdigris. ....	34
3.13-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para a decomposição do acetato de cobre (II) em tenorite; ( $T_1$ e $T_2$ )-Tenorite; .....	35
3.14-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para a decomposição do pigmento da azurite. ....	36
3.15-Representação esquemática da determinação da largura a meia altura do pico a $2\theta=25,14^\circ$ nos difratogramas do pigmento da azurite.....	37
3.16-Comparação entre o difratograma do pigmento de azurite obtido na fase I para a temperatura ambiente e na fase II para a temperatura de $250^\circ C$ ; (a)-Tenorite. ....	39
3.17- Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para a decomposição do pigmento da malaquite.....	40
3.18-Comparação entre o difratograma do pigmento de malaquite obtido na fase I para a temperatura ambiente e na fase II para a temperatura de $250^\circ C$ ; (a)-Tenorite.....	41
4.1-Pigmentos azuis ao longo dos tempos. Linhas tracejadas vermelhas indicam intervalo das épocas de criação das obras em análise .....	44
4.2- Espectro de fluorescência raios-X obtido para o pigmento azurite.....	46
4.3- Difratograma do pigmento azurite obtido via XRD.....	47
4.4- Espectro Raman de referência para a azurite (adaptado de [34]).....	47
4.5-Difratograma do pigmento azul ultramarino obtido via XRD .....	49
4.6- Espectro de fluorescência raios-X obtido para o pigmento azul da Prússia .....	50
4.7- Difratograma do pigmento azul da Prússia obtido via XRD .....	51
4.8-Análise quantitativa XRF de pedaço de pedra de Ançã usada na obra de escultura do interior da Torre de Almedina.....	52
4.9-Análise quantitativa XRF do verso da amostra azul TA_8.....	53
4.10-Local de onde foi retirada a amostra TA_3 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada.....	54

4.11-Local de onde foi retirada a amostra TA_7 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada.....	55
4.12-Local de onde foi retirada a amostra TA_8 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada.....	55
4.13-Local de onde foi retirada a amostra TA_12 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada.....	56
4.14-Espectro Raman obtido por análise à amostra TA_8. (a)-picos característicos da azurite (Figura 4.4) .....	57
4.15- <i>Lactactio</i> da Virgem com o Menino e representação do local de onde foram retiradas as amostras azuis que serão analisadas (Obra catalogada 849;E100 do MNMC).....	58
4.16-Amostra LSBV_AzV3 .....	59
4.17-Resultados quantitativos obtidos para as amostras azuis analisadas em XRF do Lactacio de Virgem com o Menino.....	59
4.18-Retábulo de Corpo de Deus e representação do local da obra de onde se retiraram as amostras azuis (Obra catalogada 4023 do MNMC) .....	60
4.19-Amostra RCD_A5 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF .....	62
4.20-Amostra RCD_AVP1 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF .....	62
4.21-Amostra RCD_ADV4 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF.....	63
4.22-Túmulo original da Rainha Santa Isabel.....	64
4.23-Verso da amostra TRS66 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF feita à amostra .....	65
4.24-Face lateral esquerda do túmulo da Rainha Santa de onde foi retirada a amostra TRS_21 .....	65
4.25-Amostra TRS_21 analisada em XRF, nomeadamente a sua camada azul.....	66
4.26-Face frontal do túmulo da Rainha Santa de onde foi retirada a amostra TRS_59 .....	67
4.27- Amostra TRS_59 analisada em XRF.....	67
4.28- Face lateral direita do túmulo da Rainha Santa e localização de onde foi retirada amostra TRS_166 analisada em XRF .....	68
4.29-Amostra TRS166 analisada em XRF, nomeadamente a sua camada azul. ....	69
4.30-Espectro Raman obtido por análise à amostra TRS_21. (a)-picos característicos da azurite (Figura 4.4) .....	70
4.31-Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel.....	71
4.32- Face lateral esquerda do túmulo da neta da Rainha Santa e localização de onde foi retirada amostra TNRS_8 analisada em XRF.....	72
4.33- Amostra TNRS_8 analisada em XRF .....	72
4.34- Face lateral direita do túmulo da neta da Rainha Santa e localização de onde foram retiradas as amostras TNRS_45 e TNRS_47 analisadas em XRF e SEM .....	73

4.35-Imagem ampliada da zona do túmulo de onde foi retirada a amostra TNRS_45 e imagem da amostra obtida na análise XRF .....	74
4.36-(1)-Imagem da amostra TNRS_47 ao alto obtida em microscópio ótico (a-camada cinzenta superficial; b-camada azul intermédia; c-camada amarela); (2)-Imagem vista de cima da amostra obtida pelo SEM; (3)-Distribuição espacial pela superfície da amostra do elemento Cu .....	75

# Lista de Tabelas

2.1-Seleção das técnicas a usar para cada amostra do túmulo da neta da Rainha Santa .....	4
3.1-Estabilidade dos pigmentos após cada tratamento na fase I do procedimento .....	19
3.2- Identificação dos compostos do pigmento Branco de Gesso por difração de raios-X .....	29
3.3-Cores típicas dos compostos de acetato de cobre(II) conhecidos do pigmento Verdigris...	31
3.4-Legenda da figura 3.11 dos compostos identificados do Verdigris entre determinados intervalos de temperatura por análise XRD. ....	33
3.5-Resultados obtidos da largura de meia altura do pico situado a $2\theta=25,14^\circ$ nos cinco difratogramas obtidos para o pigmento de azurite .....	37
3.6-Resultados obtidos da largura de meia altura do pico situado a $2\theta=17,47^\circ$ nos cinco difratogramas obtidos para o pigmento de malaquite .....	41
4.1-Lista das obras cujas pinturas foram analisadas, bem como breve descrição das mesmas.	43
4.2-Pigmentos azuis usados na pintura e suas origens.....	44
4.3-Amostras azuis retiradas da pintura da Torre de Almedina e respetivas localizações na obra. ....	54
4.4-Resultados da análise quantitativa à camada azul da amostra TRS_21 por XRF.....	66
4.5-Amostra TRS_59 analisada em XRF, nomeadamente a sua camada azul clara.....	68
4.6-Amostra TRS_166 analisada em XRF.....	69
4.7-Amostra TNRS_8 analisada em XRF. ....	73
4.8-Amostra TNRS_45 analisada em XRF. ....	74



# Índice

<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Contribuições Científicas .....	2
<b>2 Técnicas e Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>3</b>
2.1 Microscópio Ótico .....	3
2.2 Fluorescência de Raios-X (XRF) .....	6
2.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM-EDS) .....	9
2.4 Espectroscopia Micro-Raman.....	11
2.5 Difração em pó de raios-X (XRD).....	14
<b>3 Degradação de pigmentos com a temperatura.....</b>	<b>19</b>
3.1 Resultados e Discussão .....	19
3.1.1 Pigmentos estáveis .....	20
3.1.2 Pigmentos com alterações significativas .....	22
3.1.2.1 Branco de chumbo .....	23
3.1.2.2 Gesso .....	27
3.1.2.3 Verdigris .....	31
3.1.2.4 Azurite e Malaquite.....	36
<b>4 Identificação de pigmentos azuis em obras de arte .....</b>	<b>43</b>
4.1 Obras de arte.....	43
4.2 Pigmentos azuis .....	44
4.2.1 Azurite .....	46
4.2.2 Esmalte .....	48
4.2.3 Azul ultramarino (Lápis-Lazúli) .....	49
4.2.4 Azul da Prússia.....	50
4.3 Resultados e Discussão .....	52
4.3.1 Torre de Almedina.....	54
4.3.2 <i>Lactactio</i> da Virgem com o Menino .....	58
4.3.3 Retábulo do Corpo de Deus.....	60
4.3.4 Túmulo da Rainha Santa Isabel .....	64
4.3.5 Túmulo da Neta da Rainha Santa Isabel .....	71
<b>5 Conclusões Finais e Trabalho Futuro .....</b>	<b>77</b>



5.1	Avaliação da metodologia adotada.....	77
5.2	Degradação de pigmentos com a temperatura .....	77
5.3	Identificação de pigmentos em obras de arte .....	78
	<b>Bibliografia.....</b>	<b>81</b>

# **Capítulo 1.**

## **Introdução**

Os avanços do nível de conhecimento da Física no último século deram origem a novas técnicas e novas abordagens que trouxeram benefícios a uma série de áreas do conhecimento. Para explicar o porquê de certos fenómenos serem tão visíveis e óbvios ao olho humano como a razão de ser o céu azul, temos de perceber fenómenos físicos de nível atómico, como a dispersão da luz nas partículas que compõe a atmosfera da Terra.

Este trabalho surge exatamente no seguimento desta ideologia, pois exploram-se técnicas laboratoriais assentes em fenómenos físicos de escala atómica que permitem a identificação dos elementos e compostos moleculares que compõe uma dada amostra. Essas técnicas são a fluorescência de raios-X, a difração de raios-X, a espectroscopia de Micro-Raman e a microscopia electrónica de varrimento. Na base da maioria destas técnicas assenta o facto de se conseguir extrair informação exclusiva de um dado átomo ou composto molecular através da sua interação com a radiação, seja por emissão dos raios-X, pela difração dos raios-X na sua rede cristalina ou pela energia libertada pelas vibrações das moléculas. É esta “impressão digital” de cada átomo ou molécula que torna possível a sua identificação e faz desta uma área de grande interesse.

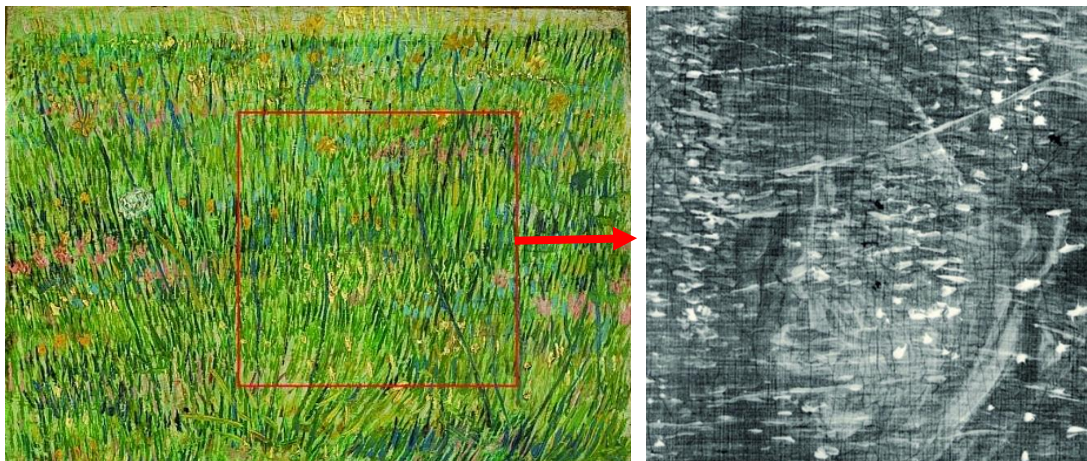
São então muitas as áreas que beneficiam das potencialidades que estas técnicas oferecem, tendo sido abordada no presente estudo a sua aplicação ao ramo das Artes.

Este estudo surge com o objetivo de determinar o modo de degradação de pigmentos com a temperatura, criando uma base de dados das transformações observadas para uma vasta variedade de pigmentos. De modo a aprofundar a compreensão e aprendizagem das capacidades destas técnicas laboratoriais foram analisadas as camadas de pintura de cinco obras de arte portuguesas com o especial propósito de identificar os pigmentos que terão sido utilizados pelos artistas.

A degradação de pigmentos é frequente em obras de pintura muito antigas e pode-se traduzir em escurecimentos e mudanças de cor de certas zonas da pintura. A sua análise neste trabalho revela-se ímpar na medida em que a temperatura enquanto factor isolado de degradação de um pigmento não foi alvo de muita pesquisa no passado, sendo os principais focos outros factores de degradação como a humidade, reação química e o envelhecimento acelerado de pigmentos, normalmente por exposição a radiação ultra-violeta. Na grande maioria desses estudos é analisada a degradação de um certo pigmento, ao passo que neste estudo se foca a degradação numa grande variedade de pigmentos.

Em estudos de obras que sofreram danos com incêndios [1], a temperatura foi também abordada como um factor óbvio para a degradação dos pigmentos nessas pinturas, no entanto estes incidiam-se somente nas obras danificadas ao invés dos pigmentos que a compunham em geral.

O contributo destas técnicas no campo das Artes é muito vasto. Por exemplo, através do mapeamento por distribuição elementar por fluorescência raios-X foi possível visualizar obras de Vincent Van Gogh escondidas por detrás de outras pinturas. Isto porque o pintor muito habitualmente utilizava pinturas antigas como tela para novas pinturas. [2]



*Figura 1.1 - Obra 'Patch of Grass' de Vincent Van Gogh à esquerda e radiografia obtida por transmissão de raios-X à direita (adaptado de [2])*

De modo a desenvolver um melhor conhecimento acerca das potencialidades das técnicas laboratoriais referidas focou-se, também neste estudo, a atenção na identificação dos pigmentos usados na pintura de certas obras de arte que fazem parte do património da cidade de Coimbra. Coimbra é uma cidade rica a nível cultural e artístico, sendo que ao longo dos últimos séculos ilustres artistas deixaram a sua marca não só em obras hoje expostas nos museus da cidade, como na própria cidade, como são exemplo os motivos esculpidos no interior da Torre de Almedina por João de Ruão, que estão à vista de todos os que passam na emblemática baixa da cidade.

Foi nesta e outras obras de pintura sobre pedra que se focou a análise e identificação de pigmentos usados. A identificação dos pigmentos, por si só, não traz informações relevantes à primeira vista. No entanto, se considerarmos que certos pigmentos datam apenas de certos séculos ou que determinados artistas eram fiéis a certos pigmentos facilmente se conclui que esta identificação pode dar um significativo contributo ao estudo dessas peças por parte de historiadores bem como em futuros trabalhos de restauro ou conservação.

## **1.1 Contribuições Científicas**

O presente trabalho foi apresentado no congresso *"6th Meeting on X-ray and Other Techniques in Investigations of the Objects of Cultural Heritage"* que decorreu de 19 a 21 de Maio de 2016 em Cracóvia, Polónia.

## **Capítulo 2.**

# **Técnicas e Procedimentos Experimentais**

Para cumprir os objetivos propostos neste trabalho os métodos escolhidos foram a fluorescência de raios-X, a difração em pó de raios-X, a espectroscopia Micro-Raman e a microscopia electrónica de varrimento. Este trabalho abrange duas vertentes, sempre debruçadas nas seguintes técnicas: a identificação dos pigmentos utilizados nas pinturas de cinco obras de arte de escultura, em pedra calcária, localizadas em Coimbra e o estudo da degradação de pigmentos com a temperatura enquanto fator isolado.

De modo a estabelecer uma referência entre as várias pinturas, para que, no final, possa ser feita uma análise comparativa entre elas, foram focados, essencialmente, pigmentos de uma determinada cor - pigmentos azuis. O azul é unanimemente considerado a cor mais presente nas pinturas. Na maioria das vezes é representado o céu nesta cor, bem como muitos outros motivos e adereços.

Para a identificação de pigmentos azuis utilizados nas pinturas das obras de arte em foco, as técnicas a que se recorreu foram: a fluorescência de raios-X, a microscopia electrónica de varrimento e a espectroscopia de micro-Raman. Quanto ao estudo da degradação de pigmentos puros com a temperatura, recorreu-se essencialmente à técnica de difração de raios-X em pó.

### **2.1 Microscópio Ótico**

Para proceder à identificação dos pigmentos azuis utilizados nas obras de arte em análise fez-se, para todas as amostras, uma observação cuidada utilizando microscópio ótico com câmara fotográfica incorporada Nikon Optihot HFM.

As amostras, objeto deste estudo, foram recolhidas por estudantes do curso de Conservação e Restauro da Universidade de Coimbra que, após análises às mesmas, as armazenaram de forma devidamente organizada.

A análise microscópica destas amostras visava separar as que apresentavam áreas de cristais azuis de todas as outras, uma vez que foram recolhidas de áreas distintas das diversas obras, sem qualquer tipo de preocupação em termos de cor. Definiu-se também o grau de interesse de cada amostra e ponderou-se a utilidade em submetê-la à análise em cada uma das técnicas já mencionadas, consoante as suas características (dimensão da amostra, área da região azul, tamanho dos cristais azuis e número de camadas) e as limitações de cada técnica.

A título de exemplo na tabela 2.1 são apresentadas as seleções relativas a cada uma das amostras da obra do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel.

Tabela 2.1 - Seleção das técnicas a usar para cada amostra do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel

Designação da amostra	Localização na obra	Fluorescência de raios-X	SEM	Micro-Raman
TNRS_8	Face esquerda	×		
TNRS_45	Face direita	×	×	
TNRS_47	Face direita		×	

As opções tomadas após a observação pelo microscópio ótico quanto às técnicas a usar para cada amostra não foram definitivas, uma vez que, como já referido, estas são técnicas complementares, sendo que as dúvidas que os dados adquiridos com uma técnica possam suscitar poderão ser esclarecidas recorrendo a uma outra.

Os critérios de seleção de uma técnica para uma dada amostra foram os seguintes:

- Área da região de interesse na amostra;
- Estratigrafia da amostra (quantidade de diferentes camadas de pintura);

O primeiro critério prende-se com a resolução dos aparelhos, sendo que, por exemplo, o aparelho de fluorescência raios-X utilizado tem uma área de análise mínima de  $0,04 \text{ mm}^2$ .

A quantidade e, sobretudo, a composição das diferentes camadas que compõem uma amostra são um grande contributo para o conhecimento da história por detrás das obras de arte, já que, ao longo dos séculos, diferentes trabalhos de restauro foram executados, muitas vezes traduzindo o contexto da época da realização desse mesmo trabalho. A título de exemplo pode ser mencionada a repintura, toda em dourado, de muitas obras na época dos descobrimentos em Portugal, que ilustram a ideia de riqueza e prosperidade da altura.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM-EDS) é fundamental neste ponto, pois possibilita a análise da distribuição elementar para uma área de interesse na amostra, permitindo perceber quais as concentrações de certos elementos em diferentes camadas. Essa diferenciação poderá permitir a correspondência de um determinado elemento a uma dada camada, o que facilitará a identificação do pigmento utilizado.

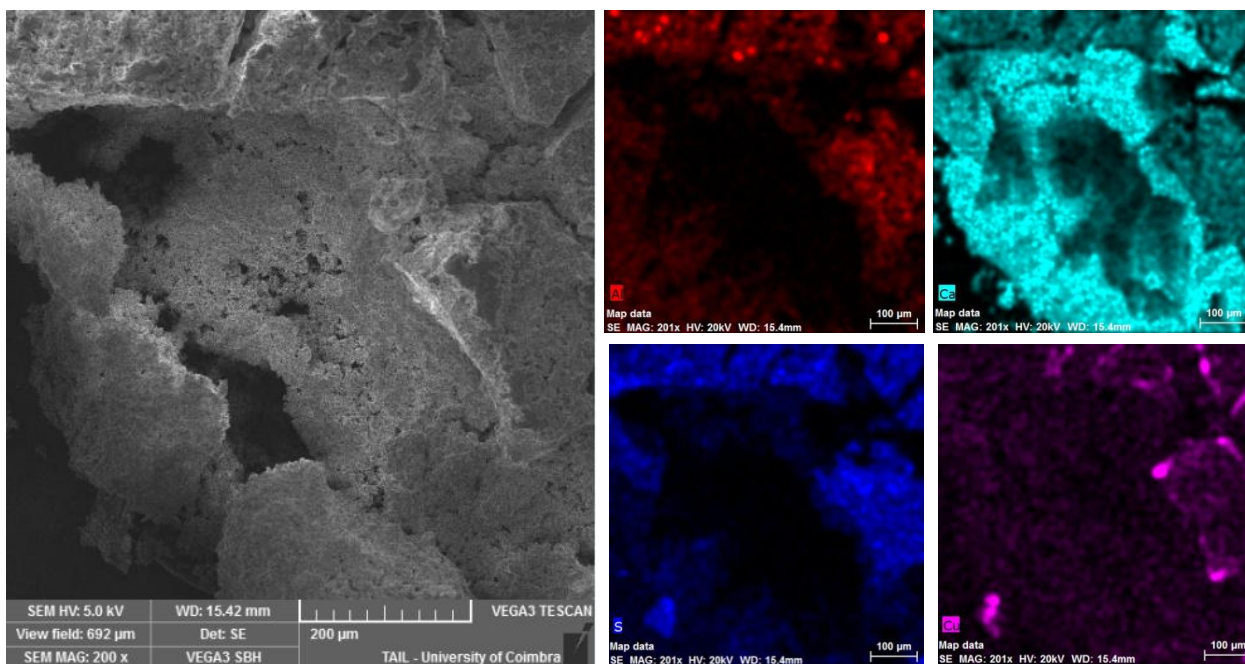


Figura 2.1 - Distribuição elemental espacial obtida no SEM da amostra TNRS\_45 do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel. Vermelho-Al; Azul claro-Ca; Azul escuro-S; Roxo-Cu

Esta é mais uma prova da complementaridade das técnicas. Na técnica de fluorescência de raios-X (XRF), na funcionalidade utilizada, a composição elemental adquirida contém informação das várias camadas de pintura da amostra, devido ao alto poder de penetração dos raios-X, não distinguindo as composições elementares das camadas, individualmente.

Existe ainda um outro critério que foi tido em conta na observação das amostras ao microscópio ótico: a coexistência de regiões cristalinas azuis e verdes numa mesma zona da amostra. Esse critério vai ao encontro do estudo da degradação dos pigmentos, mais propriamente, da degradação da azurite ( $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ), um carbonato de cobre, que se transforma num pigmento verde de composição química muito semelhante e mais estável em condições normais de pressão, denominado malaquite ( $Cu_2(OH)_2CO_3$ ). Este é um fenómeno muito frequente em pinturas de artistas que optavam pelo pigmento da azurite e, por isso, a coexistência do azul e verde nas amostras analisadas constitui um forte indício da utilização desse pigmento.

## 2.2 Fluorescência de Raios-X (XRF)

Aquando da descoberta dos raios-X em 1895, nada se sabia a respeito deste tipo de radiação eletromagnética. É por esse motivo que o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen [3] os batiza, atribuindo-lhe aquela incógnita. Desde então, os raios-X têm sido um dos principais focos de estudo dos físicos e as suas repercussões e aplicações desde cedo transcenderam o mundo da física teórica. Exemplo a citar é a teoria de dupla hélice da molécula de DNA de James Watson e Francis Crick que teve por base o estudo da difração de raios-X em cristais. [4]

Com o progressivo conhecimento acerca da radiação X foi possível construir equipamento capaz de tirar partido das suas características, nomeadamente quando em interação com a matéria. É o caso do espectrómetro de fluorescência de raios-X. Com este aparelho consegue-se fazer uma análise elementar de uma amostra graças à excitação dos seus átomos com raios-X de elevada energia e consequente emissão de raios-X característicos por parte da amostra. Após a introdução de várias melhorias inovadoras nos componentes deste aparelho ao longo do último século (composição do tubo de raios-X, metal do alvo, distância tubo-amostra, ausência de calor na excitação... ) [4], conseguiu-se um produto final de espectrómetro capaz de realizar análises completamente não destrutivas da amostra. Vejamos com mais pormenor este processo, bem como a composição do aparelho utilizado neste trabalho.

O aparelho de bancada fixo utilizado foi o High Sensitivity Fluorescent X-ray Analyser (HSFinder) SEA6000VX da Hitachi High-Tech Science Corporation® (Figura 2.2), que está localizado no TAIL (*Trace Analysis Imaging Laboratory*), no departamento de Física da Universidade de Coimbra.



*Figura 2.2 - Aparelho de bancada de fluorescência de raios-X utilizado- High Sensitivity Fluorescent X-ray Analyser (HSFinder) SEA6000VX da Hitachi High-Tech Science Corporation® (adaptado de [5])*

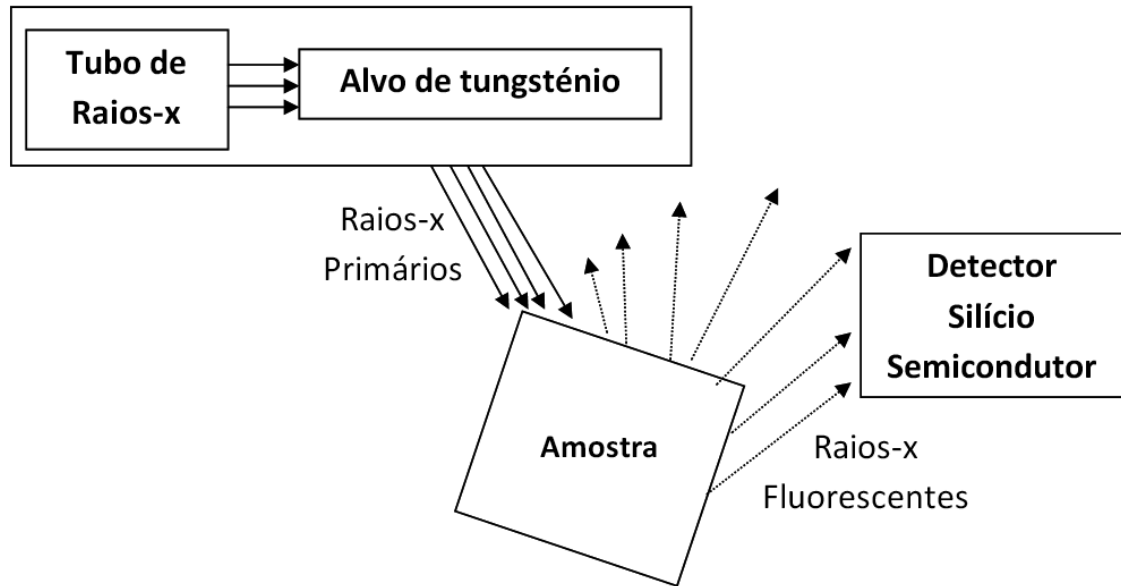


Figura 2.3 - Diagrama de blocos esquemático do XRF-EDS

Resumidamente, no tubo de raios-X, dá-se a aceleração de eletrões provenientes de um filamento de tungstênio sujeito a elevada diferença de potencial, fazendo-os embater no alvo também de tungstênio gerando raios-X que irão ao encontro da amostra (raios-X primários). A energia transferida por estes raios-X para os átomos que constituem a amostra em análise irá fazer com que os eletrões de camadas mais interiores desses mesmos átomos sejam ejetados para camadas mais superiores ou mesmo para fora do átomo criando no seu lugar um espaço vazio que será preenchido por um dos eletrões que se encontrava numa camada superior. Esta transição de um eletrão de nível superior para um nível inferior envolve libertação de energia sob a forma de radiação X (raios-X fluorescentes) própria e única para átomos de um dado elemento da tabela periódica. Assim torna-se possível o processo de identificação elementar por fluorescência de raios-X.

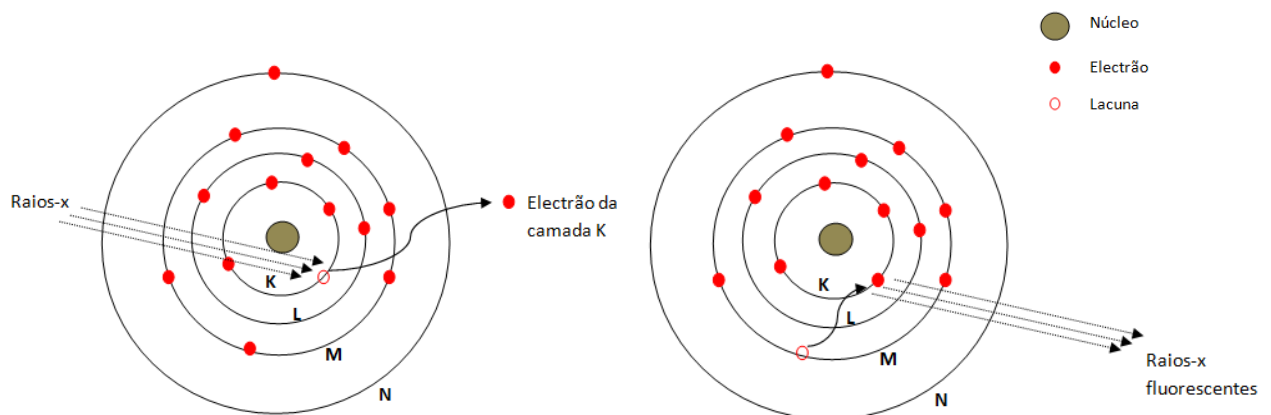


Figura 2.4 - Representação esquemática da geração de raios-X por fluorescência



O detetor, que é um semicondutor de silício, capta os raios-X secundários provenientes da amostra através da medida, um a um, dos pulsos de corrente que cada fóton de radiação X incidente provoca. A energia desses raios-X é encontrada medindo a altura do pulso da corrente, já que o valor num instante da corrente de um único pulso é proporcional à energia do fóton-X incidente que o origina.[6]

Os valores energéticos dos raios-X são característicos para cada elemento, logo, facilmente o software do computador consegue automaticamente identificar os elementos presentes na amostra em análise. No entanto, ao longo de todo este trabalho, essa opção automática foi descartada, na medida em que existem fatores frequentes a ter em conta que podem levar a uma identificação errada de certos elementos, tais como:

- Sobreposição de picos energéticos correspondentes a transições de diferentes elementos (Transição  $K_{\alpha}$  do Arsénio e  $L_{\alpha}$  do Chumbo, por exemplo);
- Identificação dos elementos que compõem o alvo (tungsténio), nomeadamente para baixos valores de diferença de potencial no tubo de raios-X que é quando os picos característicos do tungsténio são relevantes no espectro em comparação aos dos outros elementos;
- Formação de picos falaciosos associados a outros picos de grande intensidade devido à interação da radiação com os átomos que compõem o detetor (silício) - picos de escape. Esses picos serão encontrados nas zonas do espectro de valor 1.74 keV inferior ao valor do pico principal, já que é este o valor energético necessário para excitar os átomos de silício que compõem o detetor;
- Formação de picos duplos no espectro da amostra - fenómeno que ocorre quando existe uma elevada contagem de fótons raios-X para uma certa transição de um elemento de tal modo que a deteção de 2 desses fótons no mesmo instante se torna provável, dando origem a um outro pico, não real, com valor energético em dobro do original;

Assim, a análise qualitativa das amostras foi realizada identificando um por um os elementos da tabela periódica a que correspondiam os picos dos espectros obtidos para altas diferenças de potencial e baixas no tubo de raios-X (50 kV e 15 kV, respetivamente). A análise quantitativa realizou-se sempre após a análise qualitativa, tendo por objetivo determinar a composição da amostra, em peso percentual relativo (wt%), de cada elemento identificado.

## 2.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica de análise laboratorial que permite a observação a três dimensões de uma amostra, seja ela orgânica ou inorgânica, bem como a sua caracterização a um nível microscópico que vai desde os micrómetros até aos nanómetros. Para tal, irradia-se a amostra com um feixe de eletrões altamente energético, que, ao interagir com os átomos constituintes da amostra dão origem a eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, eletrões Auger e raios-X característicos que nos dão, por sua vez, diversas informações sobre a amostra, nomeadamente, quanto à topografia da sua superfície, composição elementar, condutividade elétrica...

O microscópio eletrónico de varrimento (*SEM*) é, principalmente, conhecido pela sua capacidade de conseguir imagens com grande resolução a três dimensões de estruturas microscópicas apesar de ter, como já foi dito, uma série de outras finalidades. Os eletrões retrodifundidos (*backscattered*) e os eletrões secundários estão na origem destas imagens, pois são estes os principais fenómenos que ocorrem à superfície da amostra aquando da interação com o feixe de eletrões (Figura 2.5). Essas imagens são conseguidas em três dimensões, graças a uma grande profundidade de campo do *SEM-EDS* em conjugação com o efeito sombra resultante do contraste dos eletrões secundários e retrodifundidos. [7]

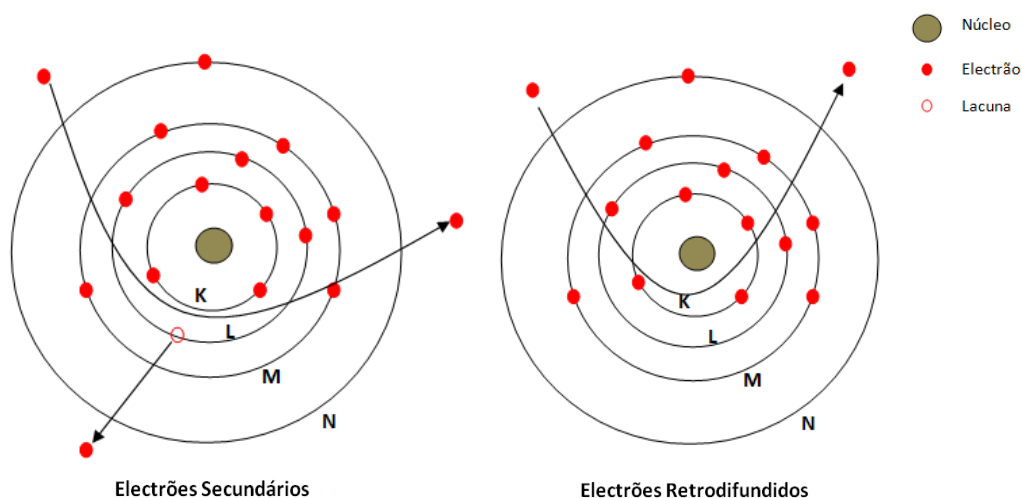


Figura 2.5 – Representação esquemática da geração de eletrões secundários e eletrões retrodifundidos

A técnica EDS consegue captar os raios-x característicos dos elementos da tabela periódica a partir do boro (número atómico 5), enquanto no XRF tal apenas é possível a partir do sódio (número atómico 11).

O microscópio eletrónico de varrimento utilizado foi o modelo Vega3 SBH SEM da Tescan®, também este localizado no departamento de Física da Universidade de Coimbra, no laboratório TAIL.

Para o desenvolvimento deste trabalho, tendo em vista os objetivos, as principais funcionalidades da técnica EDS, de que se tirou partido, foram:

- Captação de imagens da topografia da superfície da amostra;
- Identificação elementar;
- Distribuição espacial de concentração elementar na amostra;

Como foi dito anteriormente, a área máxima de análise no aparelho XRF é um quadrado de 0,2 mm de lado e, apesar de na grande maioria das vezes essa área ter sido suficiente para analisar os pigmentos azuis, houve situações em que o tamanho do cristal era demasiado reduzido para ser analisado em XRF, recorrendo-se, por isso, à microscopia eletrónica pelo SEM, através da qual se consegue uma ampliação até um milhão de vezes, sendo possível a análise desses pequenos cristais únicos azuis, normalmente em fundo branco da preparação.

Tanto as imagens da topografia da superfície como a informação da distribuição espacial de concentração de um elemento na amostra foram peças fulcrais para o estudo da composição elementar das várias camadas de pintura de algumas amostras.

Para situações em que existia área azul na amostra, suficiente para a sua análise na fluorescência de raios-X, (caso as análises qualitativas e quantitativas no XRF das zonas de pigmentação azul não fossem suficientemente esclarecedoras para determinar qual o pigmento azul usado pelo artista), a sua análise em EDS não traria grandes avanços pois trata-se também de uma análise elementar, sendo que a melhor opção complementar nestes casos seria a análise molecular da amostra da técnica de Micro-Raman.

Quando comparada à técnica de XRF a microscopia electrónica revela-se economicamente bem mais dispendiosa e bem mais morosa, uma vez que é necessário reunir condições muito próprias para a análise de uma amostra como um ambiente de vácuo, focagem de imagem apropriada e preparação da amostra para condução de carga. Embora no caso deste estudo a preparação com cobertura de material condutor não tenha sido necessária, os restantes factores foram suficientes para perceber que a técnica de XRF seria mais apropriada enquanto técnica de identificação preferencial para aqueles que eram os objetivos do estudo, remetendo a análise por EDS como uma análise complementar ao XRF quando necessário.

## 2.4 Espectroscopia Micro-Raman

O fenómeno de difusão da luz que está na base desta técnica foi observado experimentalmente pela primeira em 1928 por Chandrasekhara Ventaka Raman (C. V. Raman) [8], ficando por isso mesmo com a designação de difusão de Raman. Esta descoberta valeu o Nobel da Física a C. V. Raman em 1930.

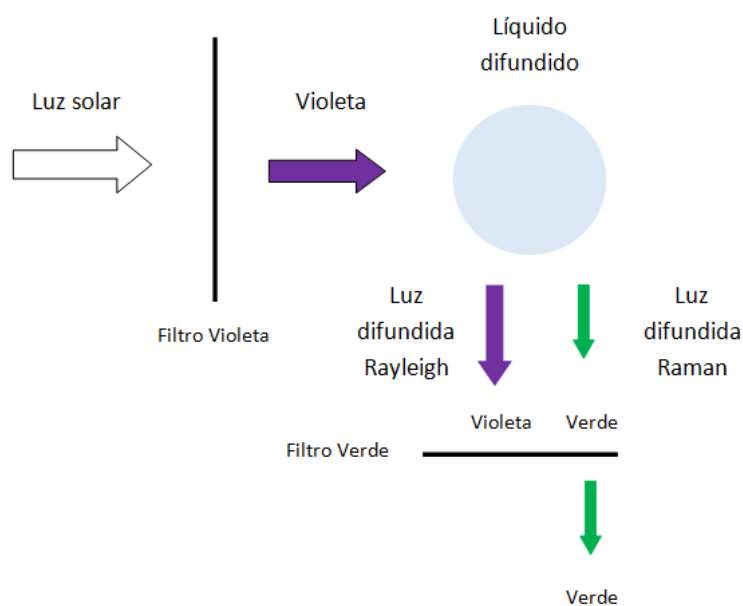
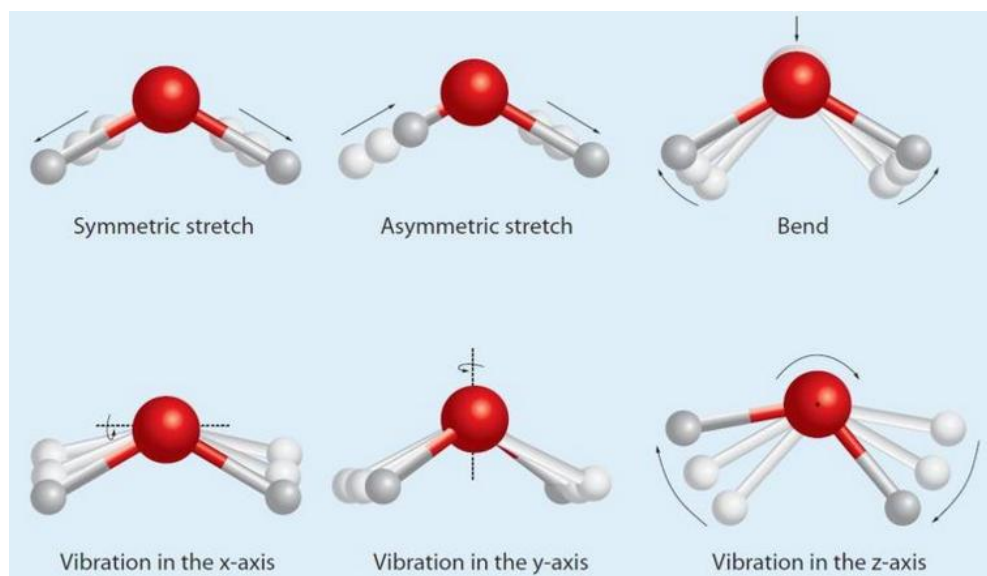


Figura 2.6 - Esquema da experiência que levou à descoberta do efeito Raman

Nesta experiência C. V. Raman, a par com o seu colega K. S. Krishnan, utilizou a luz solar focada por um telescópio como fonte de radiação. A luz violeta do espectro da luz solar é isolada por um filtro violeta e esta incide sobre a amostra líquida. Grande parte da luz que emerge do líquido é também violeta, resultado da já conhecida difusão de Rayleigh. No entanto, uma outra pequena parte da luz apresentava uma outra cor que Raman e Krishnan conseguiram isolar ao utilizar um filtro verde entre a amostra e o observador. É deste modo provado o efeito Raman. Após confirmar o fenómeno em dezenas de outros líquidos afirmou que “... este é um fenómeno cuja natureza universal tem de ser reconhecida”. [8]

Desde a sua descoberta, a técnica tem vindo sucessivamente a ser aperfeiçoada no campo da sensibilidade e na relação qualidade-custo, sendo que, na década de sessenta, com a chegada do laser, esta técnica ganhou imenso em termos de instrumentação, tornando-se bem mais recorrente, sendo hoje em dia utilizada numa grande variedade de ramos da ciência.

Sendo a espectroscopia Raman uma técnica de identificação molecular, revela-se imperioso o estudo do comportamento das moléculas para melhor a compreender. Será necessário considerar os seus movimentos de translação e rotação, bem como o sistema de movimentos relativos dos núcleos e eletrões que as constituem. Numa abordagem clássica, a molécula pode ser considerada como um conjunto de osciladores harmónicos acoplados e, aos movimentos deste conjunto, dá-se o nome de modos vibracionais, únicos para cada molécula. A análise destes irá, portanto, fornecer uma “impressão digital” da molécula pela qual pode ser identificada.



*Figura 2.7 – Modos vibracionais de uma molécula (adaptado de [9])*

Como já referido, hoje em dia a fonte de radiação usada nesta técnica é o laser monocromático. Quando o laser atinge a amostra em análise gera radiação com a mesma frequência da incidente (difusão de Rayleigh) ou com pequenas alterações na frequência (efeito Raman). O fenómeno da difusão de Rayleigh é irrelevante nesta técnica uma vez que aquilo que é relevante são essas pequenas variações na energia da luz difundida, relativamente à luz incidente e que são específicas para cada composto, podendo, por isso, levar à sua identificação.

A difusão de natureza inelástica dos fótons incidentes nas moléculas que compõe a amostra pode ser dividida em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. A difusão Stokes caracteriza-se pela excitação da molécula ao ser atingida por fótons quando se encontra no estado fundamental. Já a difusão anti-Stokes é um fenómeno muito mais raro, pois implica que a molécula esteja já num estado excitado aquando da colisão com o fóton incidente, elevando a molécula a um estado virtual (superior ao do caso Stokes) e, ao voltar ao seu estado fundamental, emite um fóton com maior energia que a do fóton incidente.

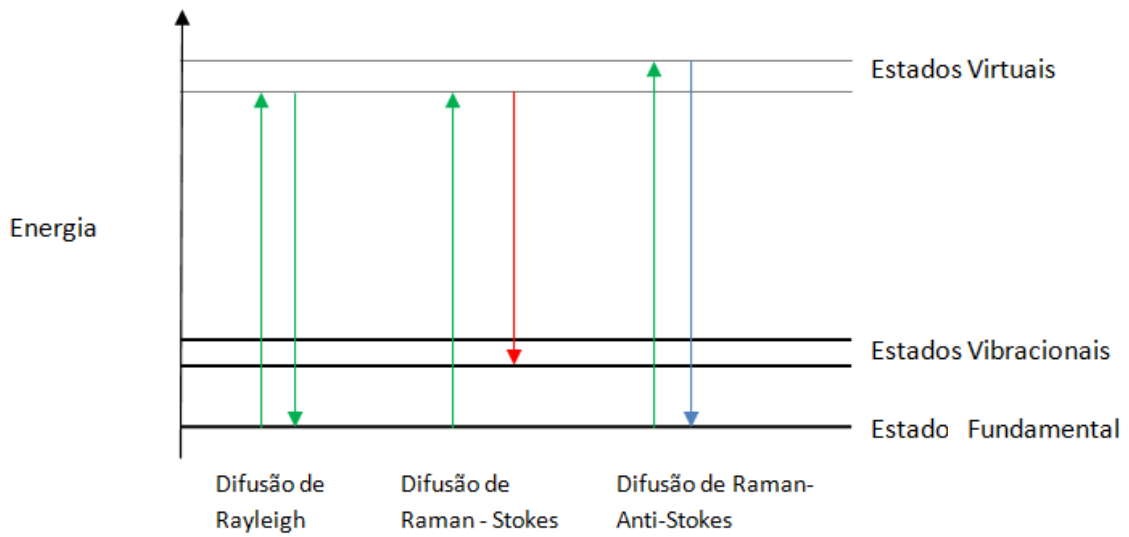


Figura 2.8 – Os três tipos de difusão envolvidos na espectroscopia Raman

O equipamento de espectroscopia Micro-Raman utilizado pertence ao departamento de Química da Universidade de Coimbra, Jobin-Yvon® T64000 Laser Ar<sup>+</sup>,  $\lambda_{ext} = 514 \text{ nm}$ , com detetor de CCD arrefecido a azoto líquido.

## 2.5 Difração em Pó de Raios-X (XRD)

No final do ano de 1911, o físico alemão Paul Peter Ewald [10], apresenta na sua tese de doutoramento uma teoria onde os cristais podem servir de redes de difração à passagem de radiação eletromagnética na zona visível do espectro. No entanto, não obteve resultados, pois o comprimento de onda da radiação visível é muito superior à distância entre as partículas que compõe a rede cristalina do sólido. A solução seria encontrada logo no ano seguinte por Max Von Laue [11] ao perceber que era necessária uma radiação de menor comprimento de onda para poder interagir com as partículas organizadas dum cristal – os raios-X. Assim, Von Laue desenvolveu um trabalho onde fazia incidir um feixe de raios-X num cristal de sulfato de cobre para obter um padrão de difração numa placa fotográfica. No final, obteve uma placa com pontos muito bem definidos mostrando círculos concêntricos, sendo o centro coincidente com o feixe incidente. No desenvolvimento deste trabalho, Von Laue criou uma lei que relaciona o ângulo de difusão com o tamanho dos espaçamentos e orientação da célula unitária no cristal, que lhe valeu o Nobel da Física a 1914. [11]

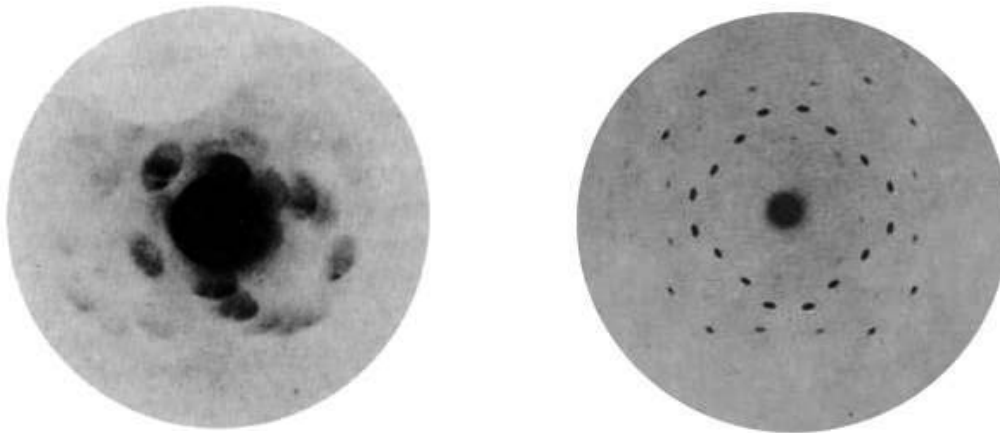


Figura 2.9 – Padrões de difração de raios-X obtidos por Von Laue usando: cristal de sulfato de cobre (esquerda); cristal do mineral de blenda ou esfarlerita (direita) (adaptado de [12])

Após as revelações feitas por Von Laue esta foi uma área com grande interesse para os físicos da altura e logo nos anos de 1912 e 1913, o físico William Lawrence Bragg [13], em colaboração com o seu pai William Henry Bragg [13], desenvolve a *Lei de Bragg*, que é fundamental ainda nos dias de hoje para o estudo de cristais utilizando difração de raios-X:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Sendo  $d$  a distância entre os planos atômicos,  $\theta$  o ângulo de incidência em relação ao plano considerado,  $n$  um número inteiro natural que representa a ordem de reflexão e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente.

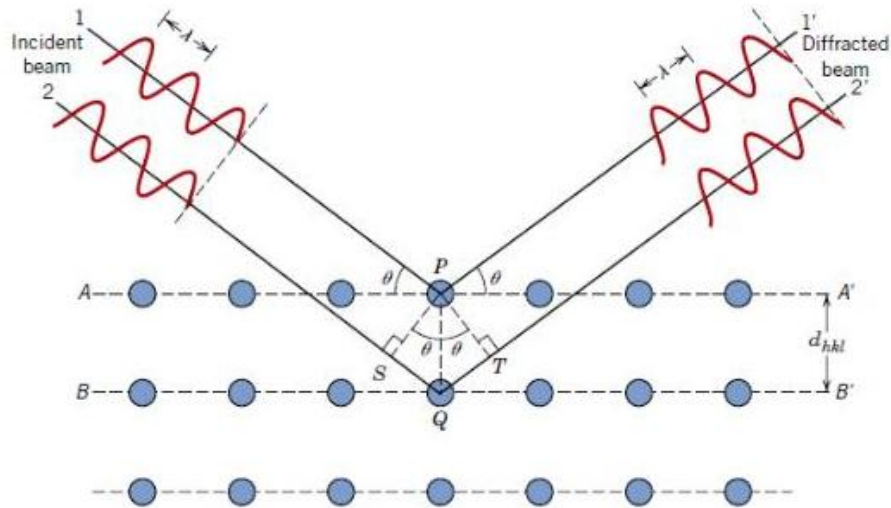


Figura 2.10 – Representação esquemática da Lei de Bragg (adaptado de [14])

Na técnica de difração por raios-X existem, essencialmente, duas formas de executar a análise: difração em pó ou difração de monocristal. Em ambas faz-se normalmente incidir um feixe de raios-X monocromático seja num cristal único ou numa série de cristais.

Enquanto que no caso da difração de monocristal, o cristal é montado e orientado de maneira específica, já no caso da difração em pó temos um conjunto de cristais com orientações aleatórias. Assim, ao invés de se obterem pontos no filme/alvo da difração como acontece no caso do cristal único, a difração em pó vai originar um padrão de difração no alvo de anéis bem definidos. Esses anéis vão ser o resultado da interseção dos cones de raios difratados com o alvo. [15]

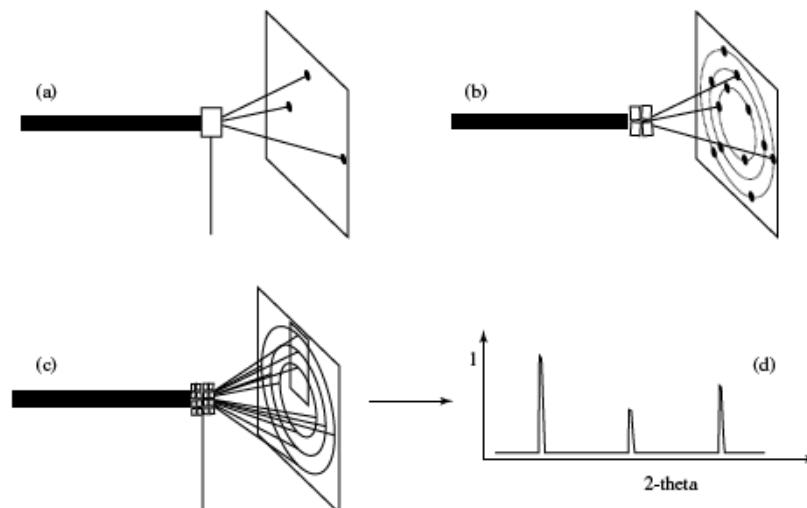
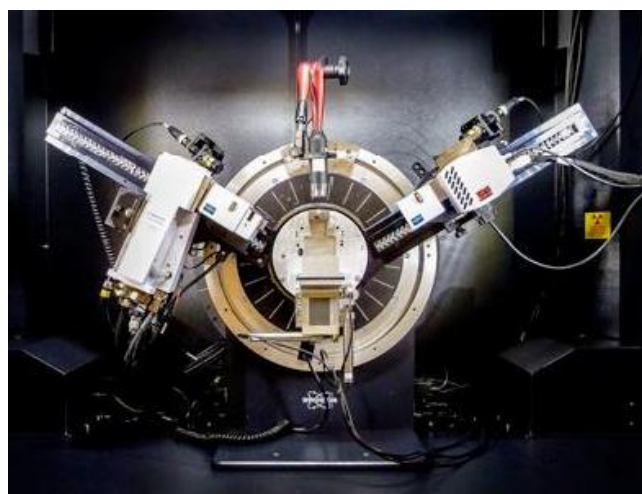


Figura 2.11 – (a) Difração de monocristal orientado;(b) Difração de 4 cristais com diferentes orientações;(c) Difração de cadeia de cristais orientados aleatoriamente; (d) Difratómetro que relaciona intensidade  $I$  com ângulo  $2\theta$  resultado da secção retangular mostrada em (c) (adaptado de [15])



Neste trabalho utilizou-se o equipamento de difração de raios-X D8 Advance da Bruker® que está localizado no TAIL, no departamento de Física da Universidade de Coimbra.



*Figura 2.12 - Aparelho utilizado na técnica de difração em pó de raios-X - D8 Advance da Bruker® (adaptado de [16])*

A técnica de difração de raios-X revelou-se fulcral neste trabalho, onde se estudou o comportamento de pigmentos face à variação da temperatura enquanto fator isolado, isto é, sem alterar valores de pressão ou humidade que afetariam também a composição do pigmento.

A ideia do trabalho consistiu em submeter os pigmentos puros da Kremer® a uma determinada temperatura, analisando-os de seguida no difractor de raios-X, para averiguar se o difratograma de cada pigmento continuava igual ao inicial, isto é, se o pigmento não demonstrava alterações na sua composição química após ter sido submetido àquela temperatura ou se o difratograma apresentava outros picos que indicariam alguma transformação no pigmento.

O estudo da degradação dos pigmentos com a temperatura realizou-se em duas fases, muito semelhantes. Na primeira fase (fase I), depositou-se cada pigmento, com grãos de tamanho muito reduzido, sobre uma lamela, utilizando uma cola refratária como base. Cada uma dessas amostras foi analisada por XRD antes de serem todas, ao mesmo tempo, submetidas ao primeiro tratamento para uma temperatura de 50°C. O meio utilizado para fazer esse tratamento foi por um forno elétrico de câmara MLM1200 da Termolab®. Partindo da temperatura ambiente e com uma evolução de 2°C/min até aos 50°C mantiveram-se os

pigmentos durante 15 horas no forno. Uma vez terminado esse período recolheram-se as lamelas e uma a uma foram analisadas novamente via XRD. Este processo repetiu-se para as temperaturas de 100°, 150°C e 200°C nesta primeira fase do procedimento.

Uma vez obtidos todos esses difratogramas fez-se a distinção entre dois tipos de pigmentos: aqueles que apresentaram um difratograma sempre muito semelhante no final de cada tratamento ao difratograma inicial (pigmentos estáveis nesta gama de temperaturas) e aqueles que em algum ou alguns desses tratamentos demonstraram diferenças nos difratogramas, sugerindo algum tipo de decomposição.

A segunda fase (fase II) deste procedimento incidiu apenas sobre os pigmentos que revelaram modificações na sua composição química, tendo em vista uma maior restrição do intervalo de temperaturas para o qual essas modificações tomam lugar. Repetiram-se, novamente a partir da temperatura ambiente, os tratamentos de temperatura, agora para intervalos de temperatura de 10 em 10°C em vez de 50°C em 50°C. Na fase II deste procedimento quis-se eliminar o elemento da cola refratária para se assegurar que o difratograma obtido é apenas proveniente do pigmento. Assim, optou-se por depositar o pigmento em pequenos cadinhos de material resistente a altas temperaturas. Utilizou-se novamente o mesmo equipamento para executar os tratamentos de temperatura, com uma evolução de 2°C/min e o período de cada tratamento variou entre as 15h e 100h, dependendo da disponibilidade do equipamento. No entanto, todos os valores nesse intervalo são considerados suficientes para atingir os objetivos.

Após cada tratamento deixou-se que a temperatura no forno regressasse perto da temperatura ambiente de um modo lento e gradual, prevenindo assim quaisquer alterações devido a um arrefecimento repentino por parte dos pigmentos. Assim, as alterações que foram estudadas por XRD são alterações irreversíveis com a temperatura e foi nelas que este estudo se debruçou. De outro modo, com este arrefecimento gradual caso fossem reversíveis voltariam ao estado inicial.



## Capítulo 3.

# Degradação de pigmentos com a temperatura

### 3.1 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos por XRD relativamente ao foco central desta dissertação que é o modo de degradação dos pigmentos com a temperatura. Para além das mudanças da composição química dos pigmentos perceptíveis através dos difratogramas obtidos, foi explorada a razão da mudança de cor de alguns pigmentos visível após tratamentos com a temperatura.

A tabela 3.1 apresenta os pigmentos que demonstraram alterações nos seus difratogramas após cada tratamento, comparativamente com o difratograma do tratamento anterior ou, no caso do tratamento até 50°C, com o difratograma do pigmento obtido à temperatura ambiente. Dito isto, é de referir que se utilizou toda a gama disponível de pigmentos puros Kremer® (azuis, pretos, brancos, verdes, vermelhos e amarelos).

*Tabela 3.1 - Estabilidade dos pigmentos após cada tratamento na fase I do procedimento.  
Legenda: × - Difratograma não mostrou alterações relativamente ao anterior; • - Difratograma mostrou alterações relativamente ao anterior.*

Pigmento	50°C	100°C	150°C	200°C	Cor	Fase II
<b>Azul da Prússia</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Azurite</b>	×	×	×	×	<b>Altera</b>	<b>Sim</b>
<b>Azul Ultramarino</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Branco de Titânio</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Calcite</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Branco de Chumbo</b>	×	×	×	•	<b>Altera</b>	<b>Sim</b>
<b>Gesso</b>	×	•	×	×	Mantém	<b>Sim</b>
<b>Óxido de Zinco</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Verdigris</b>	×	•	•	×	<b>Altera</b>	<b>Sim</b>
<b>Malaquite</b>	×	×	×	×	<b>Altera</b>	<b>Sim</b>
<b>Hematite</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Magnetite</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Laranja de óxido de ferro</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Massicot</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Amarelo de estanho e chumbo</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Amarelo de óxido de ferro</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Vermelho de Cinábrio</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Vermelho de Chumbo</b>	×	×	×	×	Mantém	
<b>Cola</b>	×	×	×	×	Mantém	

### 3.1.1 Pigmentos estáveis

A maioria dos pigmentos analisados por difração de raios-X revelaram-se estáveis para valores de temperatura entre a temperatura ambiente e os 200°C, na medida em que os difratogramas obtidos após cada tratamento com uma nova temperatura eram sempre muito semelhantes ao original, isto é, ao difratograma do pigmento para a temperatura ambiente. As únicas alterações que se verificaram nestes pigmentos foram o aumento e/ou diminuição da intensidade e da largura a meia altura dos picos.

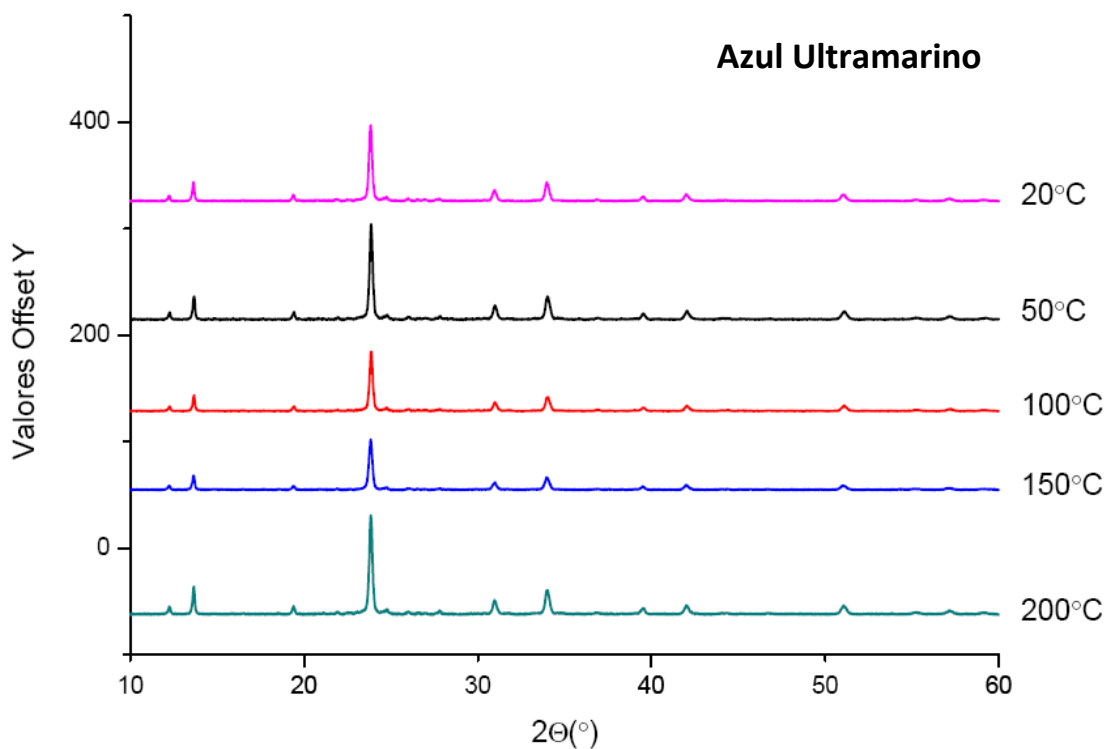


Figura 3.1 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos para o azul ultramarino

O pigmento azul ultramarino é um dos pigmentos cujos difratogramas se revelaram muito idênticos do início ao fim dos tratamentos com a temperatura na fase I do procedimento. Não existe alargamento da largura de picos que poderia justificar a perda de cristalinidade do pigmento e consequente mudança da sua cor. No entanto tal não acontece e, de facto, a cor do pigmento observada permanece inalterada do início ao fim dos tratamentos com a temperatura na fase I do procedimento.

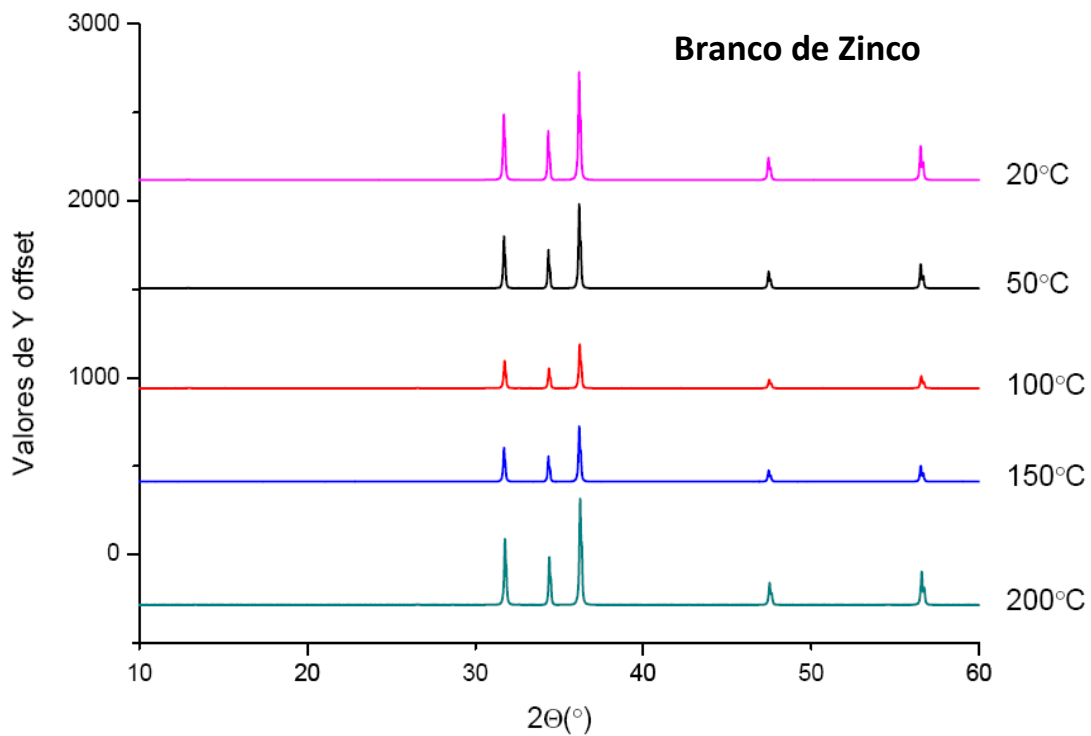


Figura 3.2 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos para o branco de zinco

O branco de zinco enquanto pigmento terá surgido a 1781 em França através de processos de oxidação do zinco. A partir daí este pigmento ganhou grande importância para os artistas e passou a competir com o branco de chumbo em grande parte porque, ao contrário do branco de chumbo, não escurecia na presença de gases sulfúricos. [17]

Após a análise por difração de raios-X a este pigmento, e ao longo dos diversos tratamentos com temperatura, observou-se que os difratogramas do óxido de zinco permaneceram extremamente constantes, como se percebe, aliás, da observação da Figura 3.2, levando a classificar também este pigmento como estável para estas condições de temperatura.

### 3.1.2 Pigmentos com alterações significativas

Dos dezoito pigmentos analisados foram poucos aqueles cujos difratogramas apresentaram alterações consideráveis. Contudo, para esses casos, nomeadamente do branco de chumbo, gesso e verdigris exploraram-se as transformações químicas ou rearranjos estruturais que explicavam as diferenças observadas nos difratogramas. Em adição a estas alterações o branco de chumbo altera a sua cor para um branco amarelado, sendo esta uma razão adicional para uma análise mais aprofundada deste pigmento. Para além das alterações patentes nos difratogramas desses pigmentos foram ainda analisados os pigmentos da azurite e malaquite nesta fase II do procedimento. As mudanças de cor destes pigmentos, nomeadamente o escurecimento dos mesmos e simultânea estabilidade dos difratogramas, suscitou interesse nas causas que estarão por detrás dessa alteração cromática destes dois pigmentos.

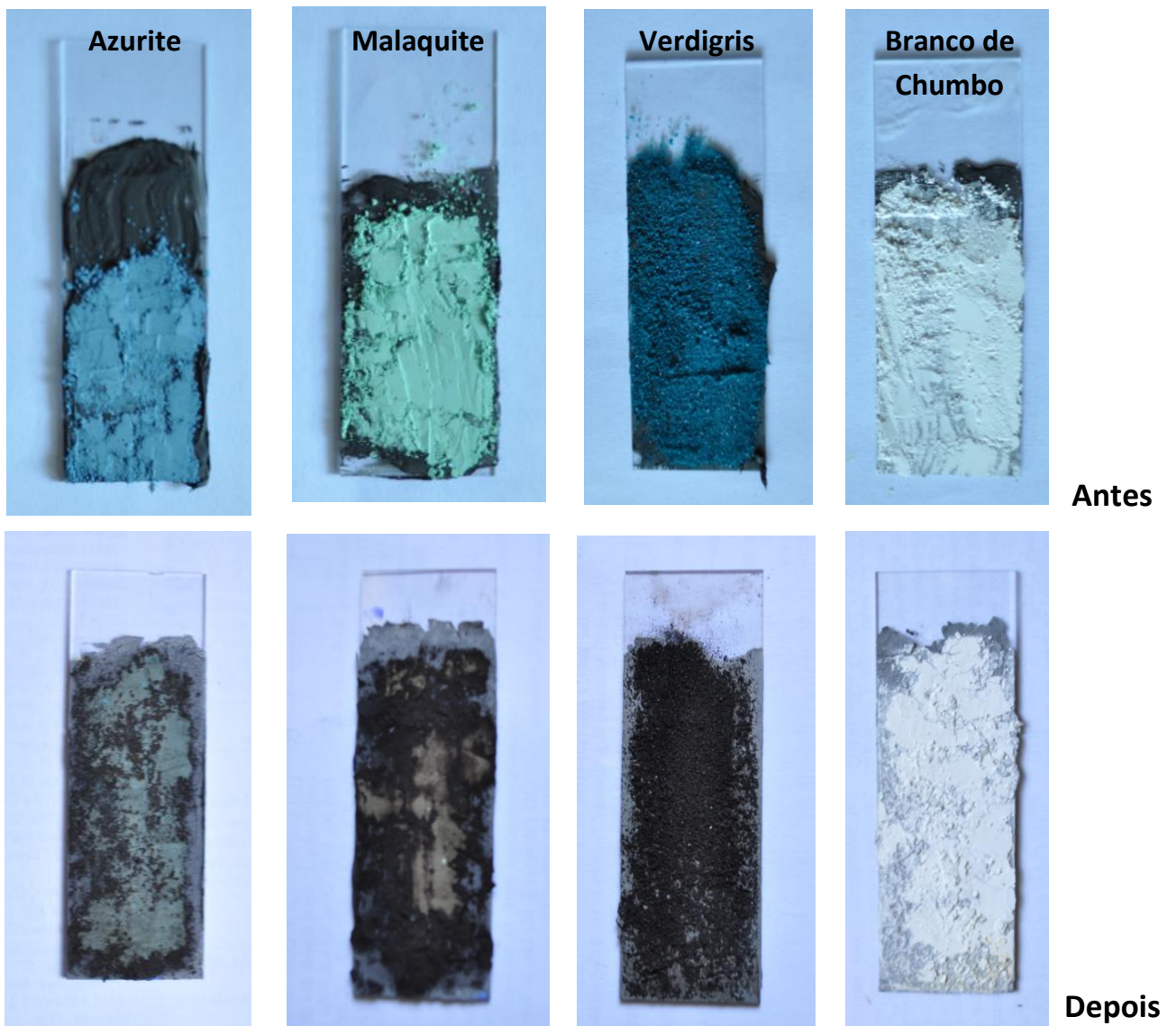


Figura 3.3 - Pigmentos da azurite, malaquite, verdigris e branco de chumbo antes e após os tratamentos com a temperatura na fase I do procedimento

### 3.1.2.1 Branco de Chumbo

O branco de chumbo é um carbonato básico de chumbo –  $(2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2)$  que existe naturalmente na natureza como mineral. Nesse contexto tem o nome de hidrocerussite, uma versão hidratada da cerussite. Este pigmento é considerado o mais importante dos pigmentos brancos utilizados em toda a história da arte, mas cuja popularidade se foi perdendo com o progressivo conhecimento do seu carácter extremamente tóxico.[18]

A descoloração deste pigmento ao longo do tempo, por vezes referida como escurecimento, é uma característica largamente conhecida e estudada. Apesar de este fenómeno ser atribuído à reação com sulfureto de hidrogénio, existente na atmosfera ( $H_2S$ ), é sabido que outros fatores contribuem para esta degradação, tal como a proximidade, na pintura, de pigmentos em que o enxofre integra a sua composição. Será também interessante e pertinente perceber quais os efeitos da temperatura neste pigmento. [19]

Vejamos os difratogramas obtidos para o pigmento branco de chumbo na fase I de medições por difração de raios-X.

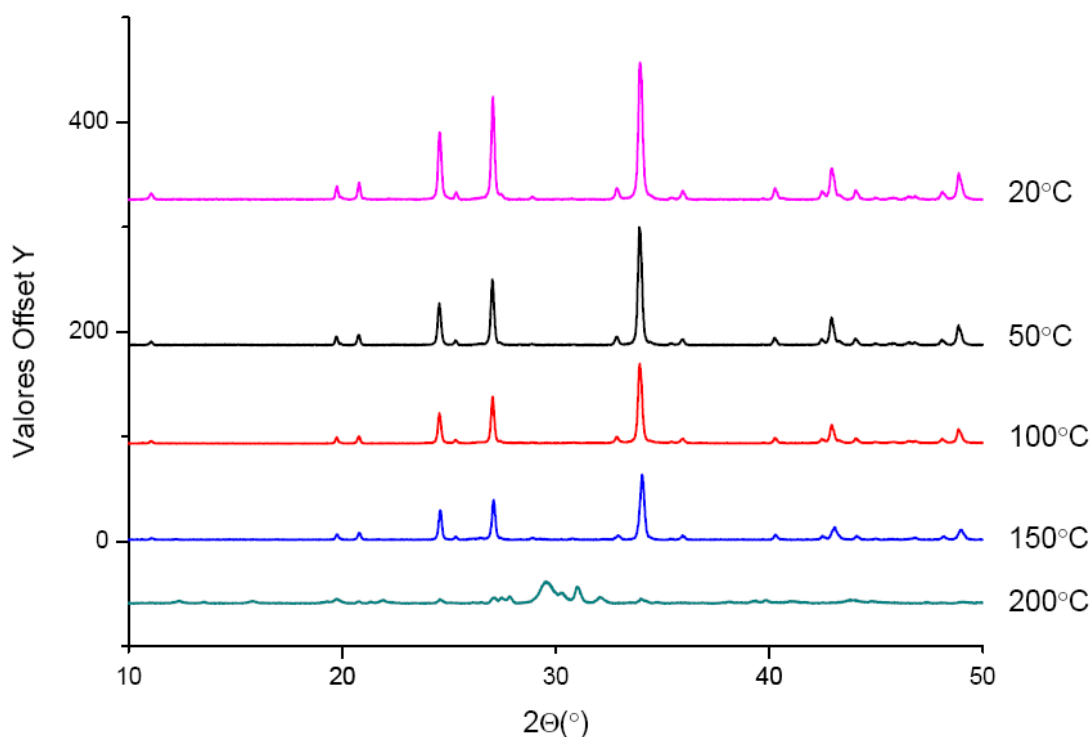


Figura 3.4 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para o branco de chumbo



A partir da observação destes difratogramas poderá concluir-se facilmente que até 150°C a composição química do pigmento não se altera, sendo que após o tratamento seguinte (até 200°C) já se denotam alterações na composição do pigmento, dado estarmos perante um difratograma completamente distinto do anterior.

Considerou-se, no entanto, que 50°C seria um passo demasiado abrangente para um estudo conclusivo acerca das alterações ocorrentes na composição do pigmento. Assim, realizaram-se cinco novos tratamentos com temperaturas até: 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C na fase II deste procedimento, agora com o pigmento em pó depositado num pequeno recipiente (cadinho) sem qualquer composto aglutinante.

Vejamos então esses difratogramas obtidos:

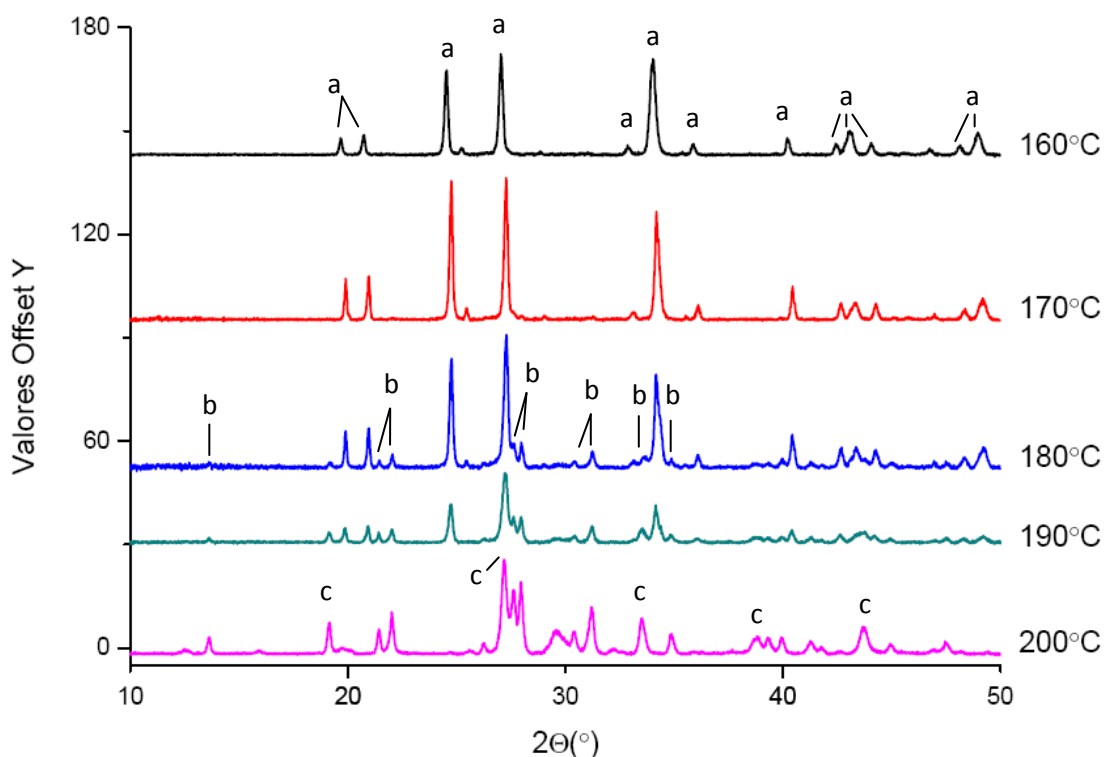
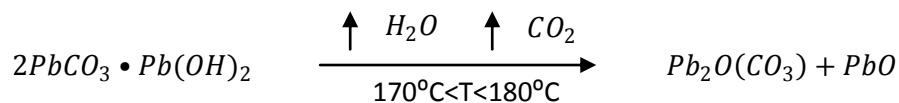


Figura 3.5 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para o branco de chumbo num intervalo de temperaturas mais restrito; (a)-Hidrocerussite; (b)-Shannonite; (c)-Óxido de carbonato de chumbo

Na figura 3.5 estão assinalados os picos característicos da hidrocerussite (a) e resultado do tratamento até 180°C surgem novos picos que são atribuídos ao composto de shannonite ( $Pb_2(CO_3)O$ ) de estrutura ortorrômbica. Após o último tratamento, para além dos picos da shannonite são também encontrados picos relativos ao óxido de carbonato de chumbo ( $Pb_3C_2O_7$ ), um composto muito semelhante ao carbonato de chumbo da cerussite ( $PbCO_3$ ).

A equação química que traduz essa decomposição é representada do seguinte modo [20]:



De facto, a desidratação (perda de moléculas de água) e perda de moléculas de dióxido de carbono por parte da hidrocerussite, nestas temperaturas, dá origem ao novo composto de shannonite. Esta modificação é, portanto, atribuída a um aumento da temperatura a que o pigmento está sujeito alguns no intervalo  $[170^\circ\text{C}, 180^\circ\text{C}]$ . Ainda nesse difratograma é bem visível toda a gama de picos característicos da hidrocerussite.

Contudo, nos difratogramas obtidos após os seguintes tratamentos é notória a continuidade desta transformação uma vez que os picos da shannonite ganham intensidade e definição. Este ganho traduz um aumento de cristalinidade deste composto, ao mesmo tempo que se denota o abatimento dos picos referentes à hidrocerussite, de um modo gradual, até ao seu total desaparecimento, logo após o tratamento de  $200^\circ\text{C}$ , como aliás é demonstrado de forma específica na seguinte figura.

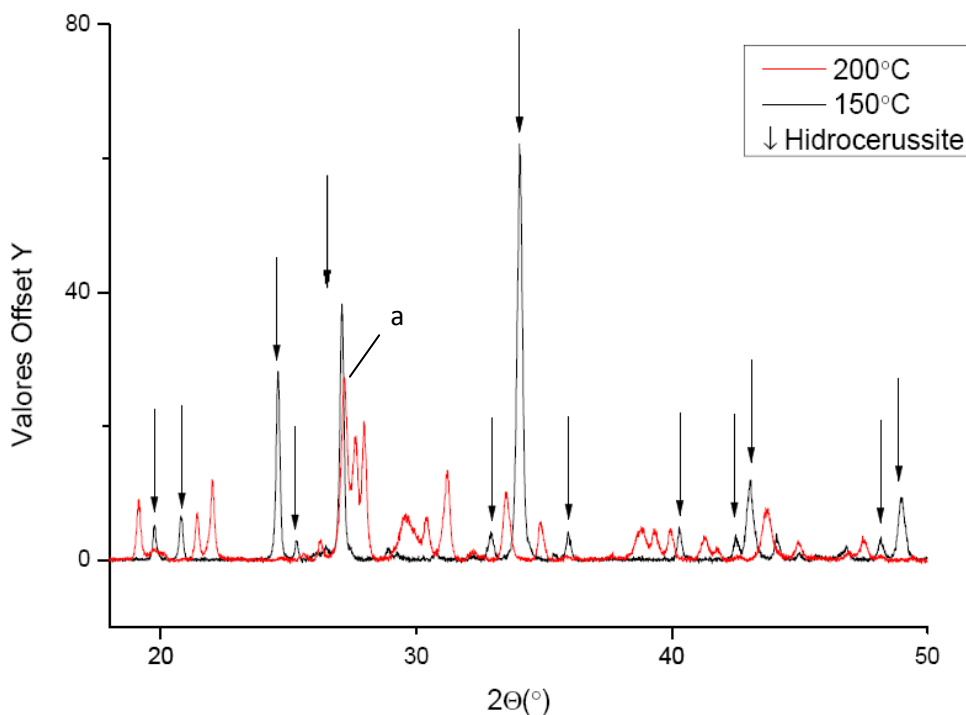


Figura 3.6- Representação do desaparecimento dos picos de hidrocerussite após tratamento de  $200^\circ\text{C}$  do pigmento de branco de chumbo; (a)-Único pico referente à hidrocerussite

De todos os picos característicos da hidrocerussite, após o tratamento a 200°C, permanece apenas o pico situado para o valor de  $2\theta = 27,3^\circ$ , assinalado na figura 3.6 pela letra *a*. A presença deste pico não prova, no entanto, a existência de hidrocerussite, sendo muito mais provável ser efeito de outros compostos de carbonatos de óxido de chumbo ao invés da hidrocerussite, uma vez que todos os outros picos referentes a esta desapareceram totalmente.

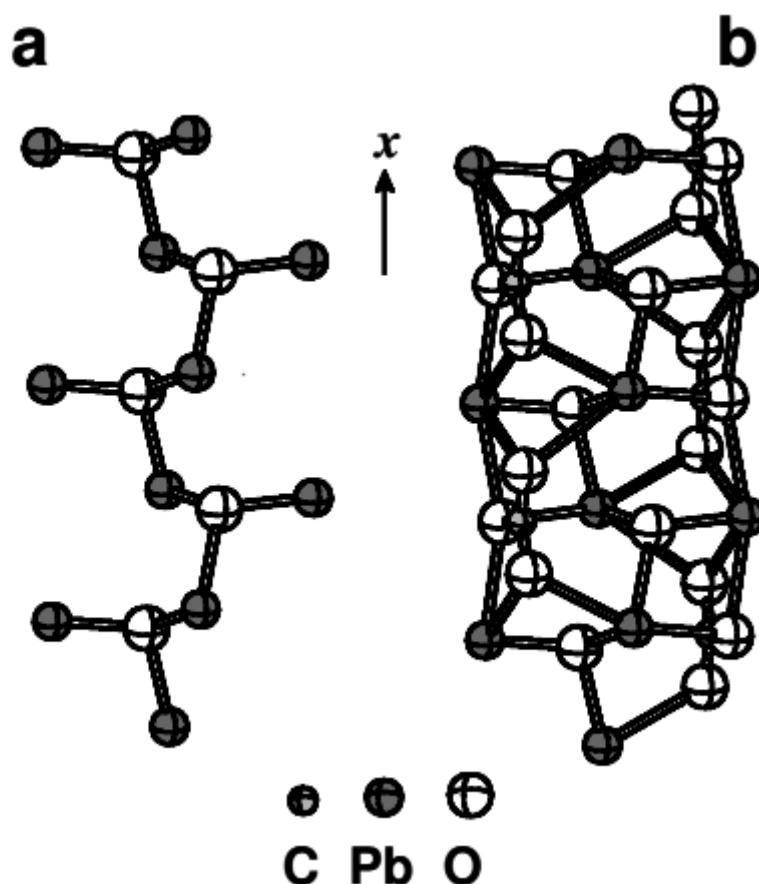


Figura 3.7 - Representação da estrutura molecular da shannonite ( $Pb_2O(CO_3)$ ); (a)- Cadeia de óxido de chumbo ( $OPb_2$ ); (b)-Cadeia de carbonato de óxido de chumbo por adição da cadeias de carbonato ( $CO_3$ ) às de óxido de chumbo (adaptado de [21])

Pannetier *et al* [22] investigaram a decomposição térmica da hidrocerussite em atmosfera de dióxido de carbono por técnicas de análise gravimétrica, difração de raios-X em pó e análise térmica diferencial, tendo constatado a desidratação da hidrocerussite a 170°C formando um composto intermédio -  $2PbCO_3 \cdot PbO$ . Embora as condições do meio envolvente em que foi realizada essa experiência tenham sido diferentes daquelas levadas a cabo neste estudo, nomeadamente na composição da atmosfera é de salientar uma concordância nos resultados obtidos para os valores de temperatura a que é activada a reação de desidratação da hidrocerussite.

### 3.1.2.2 Gesso

O pigmento branco de gesso, tal como a maioria dos outros pigmentos brancos é normalmente usado em pintura numa primeira camada preparatória para depois pintar com uma outra cor. Este pigmento era o mais utilizado de entre pigmentos brancos no Antigo Egipto e é considerado como um pigmento apropriado para aglutinantes aquosos, mas não oleosos.

O processo de formação do mineral que dá origem a este pigmento é, para o contexto deste estudo, muito interessante. A rocha de gesso é uma rocha sedimentar com origem na deposição de sedimentos na profundidade de águas salgadas que com o aumento da pressão de sedimentos mais recentes formam um mineral de sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ) - a anidrita, a versão desidratada do gesso. Obtém-se o gesso quando o mineral de anidrita é sujeito a um processo de hidratação. Consoante as características deste processo, diferentes tipos de rocha de gesso são criados, denotando diferentes propriedades. [23]

Vejamos os difratogramas obtidos para o pigmento de gesso após todos os tratamentos com a temperatura até aos 200°C na fase I das medições:

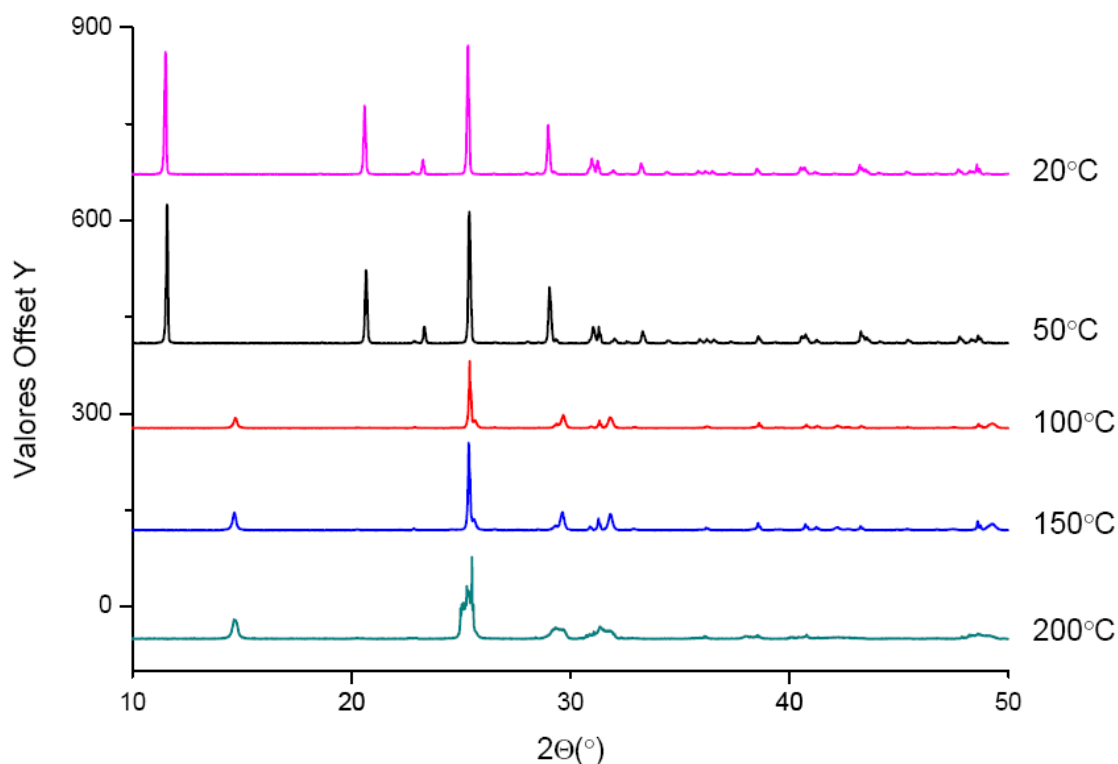


Figura 3.8 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para o pigmento branco de gesso

É notório que existe uma grande alteração no difratograma do pigmento de gesso entre os tratamentos de temperatura a 50°C e 100°C, tendo sido feitas para esse mesmo intervalo de temperaturas novas análises na fase II do procedimento. De notar na figura 3.8 que os primeiros dois difratogramas são muito semelhantes, indicando uma estabilidade do pigmento face a um aumento da temperatura até 50°C. Os difratogramas após tratamento até 150°C e 200°C revelaram-se também muito idênticos ao obtido após 100°C. Daí que uma análise mais extensiva de qualquer um destes intervalos de temperatura, na fase II do procedimento, não seria relevante ao objetivo proposto. No entanto, é de realçar a existência de pequenas alterações no último difratograma, nomeadamente da perda de definição dos picos, levando à aglomeração daqueles que se encontram mais próximos, formando “bossas”. Este é um indicativo da perda de cristalinidade do pigmento, que não se alterando ou decompondo em outros compostos, torna-se numa estrutura de menor organização atômica e indica que com um crescente aumento da temperatura se pode tornar totalmente amorfa, perdendo toda a sua identidade face a uma análise por difração raios-X, por exemplo.

Vejamos os difratogramas obtidos para o pigmento de gesso após todos os tratamentos com a temperatura dos 50°C até aos 100°C, na fase II do procedimento:

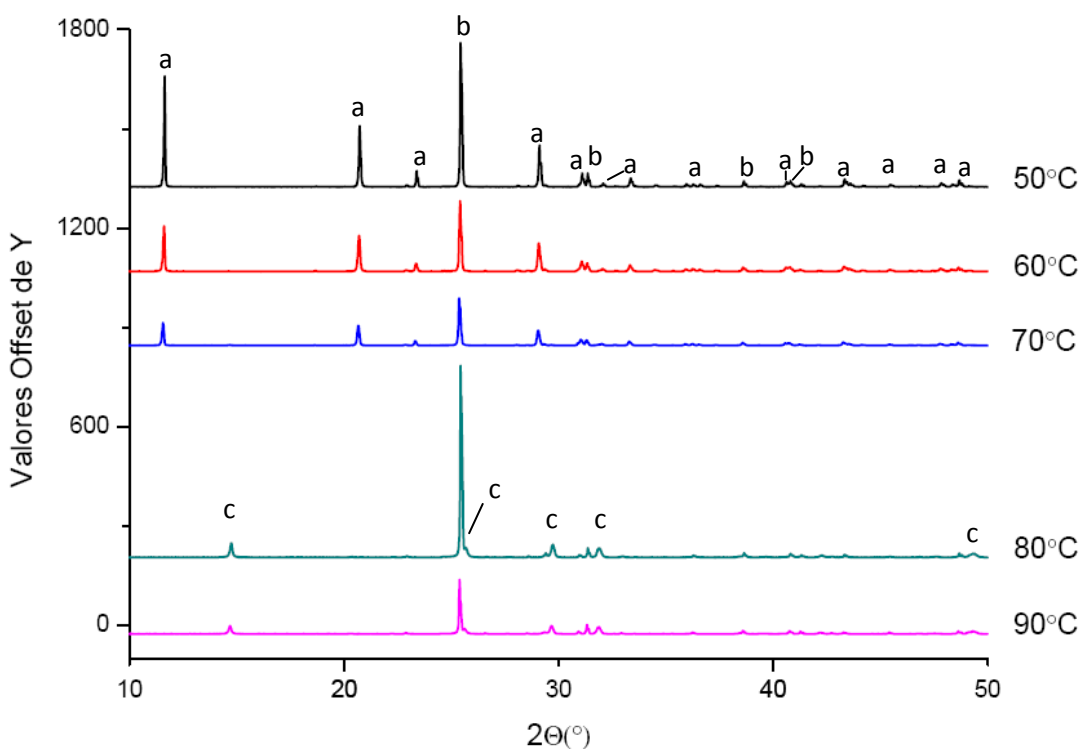


Figura 3.9-Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para o pigmento branco de gesso; (a)-Gesso; (b)-Anidrita; (c)-Bassanite

O difratograma do pigmento de gesso mantém-se com os mesmos picos desde a temperatura ambiente (20°C) até aos 70°C, logo, a identificação realizada após o tratamento de 50°C, como se pode observar na figura 3.9, é válida para todo esse intervalo de temperaturas. A tabela que se segue apresenta a legenda dessa figura, bem como os intervalos de temperatura em que foram indenticados os compostos pela técnica de difração de raios-X.

Tabela 3.2 – Identificação dos compostos do pigmento branco de gesso por difração de raios-X

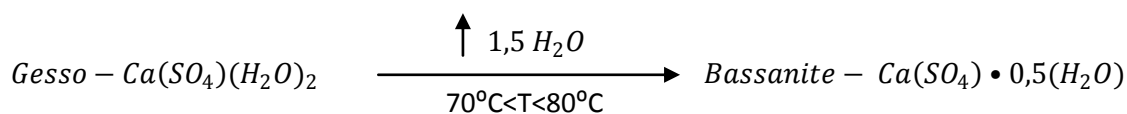
Nome do composto	Fórmula química	Legenda figura 3.9	Intervalo de temperaturas (°C)
<b>Gesso</b>	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$	a	]20-70]
<b>Anidrita</b>	$Ca(SO_4)$	b	]20-200+[
<b>Bassanite</b>	$Ca(SO_4) \cdot 0.5(H_2O)$	c	[70-200+[

Facilmente se depreende que estes compostos se devem a reações de desidratação do gesso, sendo a anidrita um resultado de uma perda total de moléculas de água por parte do gesso e a bassanite resultado de uma perda parcial.

As mudanças de fase do gesso-bassanite-anidrita são já bem conhecidas no mundo da cristalografia, tendo sido estudadas por diversas vezes, quer para altas pressões [24], quer em termos de estudo cristalográfico dos produtos de hidratação e desidratação do gesso a baixas temperaturas [25]. Depreende-se que esses estudos são interessantes sob diversos pontos de vista, designadamente se compararmos os resultados daí resultantes com os obtidos no presente trabalho.

As moléculas de água são extremamente interativas com os grupos de óxido de cálcio ( $CaO$ ) e de sulfato ( $SO_4$ ) sendo também fulcrais nos arranjos da estrutura cristalina do gesso. Logo, os processos de hidratação e desidratação, isto é, as mudanças de fase do gesso estão associadas a modificações estruturais. [26]

A anidrita foi identificada, ao longo das medições realizadas após cada tratamento, desde a temperatura ambiente até aos 200°C. Logo, mesmo à temperatura ambiente, o pigmento de gesso não é composto somente por gesso, mas também pela sua versão desidratada – anidrita. A única alteração significativa no difratograma do pigmento, deu-se para o intervalo de temperaturas [70°C,80°C], onde se observou o desaparecimento total dos picos característicos do gesso e o aparecimento dos picos de bassanite, que até essas temperaturas nunca tinham surgido. Tendo os picos da anidrita existido tanto antes como depois deste tratamento, é considerado que a transformação existente é do gesso para bassanite, tal como é traduzido pela seguinte equação química:



A dedução de que a anidrita detetada nos difratogramas não intervém nesta transformação está de acordo com os resultados em estudos prévios que tinham por foco as transições de fase do gesso a baixas temperaturas.

As transições de fase do gesso são muito dependentes das condições experimentais, de tal modo que, em muitos estudos, a transição anterior do gesso em bassanite é obtida entre os 100°C e os 150°C, ao passo que em outros estudos já é obtida para temperaturas mais baixas, como foi, aliás, o nosso caso.

Angela Calia *et al* [1] sugere a seguinte sequência de fases do gesso:

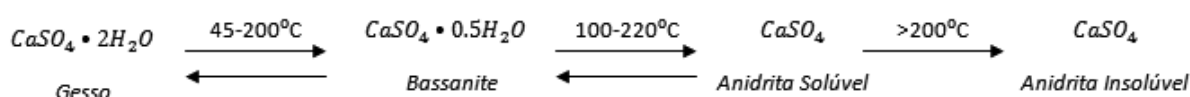


Figura 3.10 - Principais mudanças de fase de  $\text{CaSO}_4$  (adaptado de [1])

Esta sequência coincide com o que foi discutido no nosso trabalho quanto à transformação do gesso em bassanite, sendo que para este estudo se considerou um intervalo bem mais abrangente, enquanto no nosso se conseguiu reduzir a um intervalo de 10°C.

Veja-se que existe reciprocidade entre as duas primeiras transições de fase, isto é, aquando do arrefecimento da bassanite, esta pode, novamente em contacto com moléculas de água, hidratar, dando novamente origem ao gesso.

Para temperaturas superiores a 200°C é formada anidrita insolúvel, processo que é irreversível. Ora, sabendo que tal ocorre também na natureza, de onde é extraído o minério que depois de determinado tratamento dá origem ao pigmento de gesso, entende-se que tenha sido identificada anidrita à temperatura ambiente.

Com efeito, dentro dos valores de temperaturas do nosso trabalho ([20°C,200°C]) a anidrita insolúvel não sofre quaisquer alterações, seja por desidratação (já está na fase totalmente desidratada), seja de hidratação já que, como se depreende da figura 3.10, é um processo irreversível. Esta situação explica o aparecimento constante dos picos próprios de anidrita em todos os difratogramas obtidos.

### 3.1.2.3 Verdigris

Verdigris é o nome vulgarmente atribuído ao pigmento de origem mineral de acetato básico de cobre (II) de fórmula -  $[Cu(CH_3COO)_2]_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ , que pode variar nas quantidades de moléculas de  $Cu(CH_3COO)_2$ ,  $Cu(OH)_2$  e  $H_2O$  existentes na sua composição. Estas pequenas variações dão origem a modificações na geometria do cobre (II), que por sua vez explica a diferença de tonalidades de cores entre esses compostos, ligeiramente diferentes do verde ao azul. [27]

Tabela 3.3 – Cores típicas dos compostos de acetato de cobre(II) conhecidos do pigmento Verdigris(tabela adaptada de [28])

Fórmula do Acetato de Cobre (II)	Cor do pigmento
$[Cu(CH_3COO)_2]_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$	Azul
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$	Azul
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot [Cu(OH)_2]_2$	Azul
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot [Cu(OH)_2]_3 \cdot 2H_2O$	Verde

A produção deste pigmento pode acontecer sinteticamente, através da corrosão propositada do cobre ou ligas de cobre por reação com ácido orgânico (acético ou fórmico) ou naturalmente por degradação em antiguidades do cobre ou ligas de bronze. Uma das formas de produção sintética do verdigris era feita em zonas vinícolas, misturando as cascas e restos de uvas espremidas com pedaços de cobre e submetendo essa mistura a um processo de fermentação. Neste processo é formado o ácido acético que em contacto com o cobre dá origem a um precipitado sólido azul/azul esverdeado a que se chama verdigris. [28]

Este pigmento conheceu grande uso na Idade Média, Renascimento e período Barroco, sendo por várias vezes referido em obras literárias da época, caindo em desuso posteriormente. Na Europa os artistas utilizaram este pigmento desde o século XIII até ao século XIX, sendo aliás o pigmento verde exclusivo nos primórdios da pintura em Itália, Alemanha e Holanda, já que nenhum outro pigmento verde (malaquite ou verde terra) ou combinação de azuis e amarelos concedia a tonalidade verde puro do verdigris. Este pigmento caiu em desuso devido não só ao desinteresse num verde assim tão vistoso na pintura, mas também ao aparecimento de um pigmento ainda mais vivo – o verde esmeralda. [29]

Em termos da identificação deste pigmento em obras de pintura, torna-se difícil distingui-lo do verde da malaquite, já que ambos possuem cobre.



Tal como para os outros pigmentos, vejamos os resultados obtidos após a fase I das análises dos pigmentos com tratamento de temperatura por difração de raios-X.

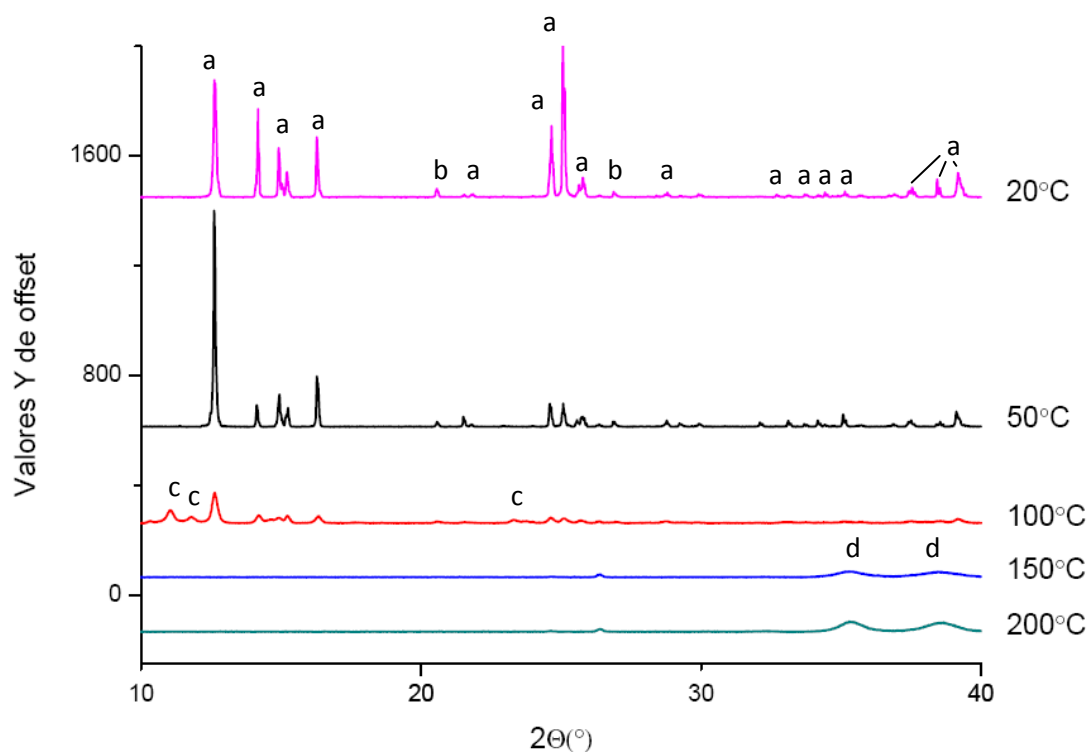


Figura 3.11 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para o pigmento verdigris; (a)-Acetato de cobre hidratado; (b)- Cola usada como base; (c)-Acetato de cobre; (d)- Tenorite

Da observação dos difratogramas obtidos ficou claro que o verdigris sofre alterações irreversíveis de 50°C a 100°C bem como de 100°C a 150°C. De facto, até 50°C, notam-se apenas diferenças no tamanho dos picos relativamente ao difratograma obtido à temperatura ambiente, mas os picos são os mesmos, sugerindo que a estrutura do pigmento se manteve inalterável. Também isso acontece nos dois últimos tratamentos, até 150°C e até 200°C, onde aliás é evidente a quase total ausência de picos. Encontra-se na tabela seguinte a legenda da figura 3.11 com a identificação dos compostos e intervalo de temperaturas para os quais estes compostos surgiram. Intervalos que seriam encurtados na fase II de medições.

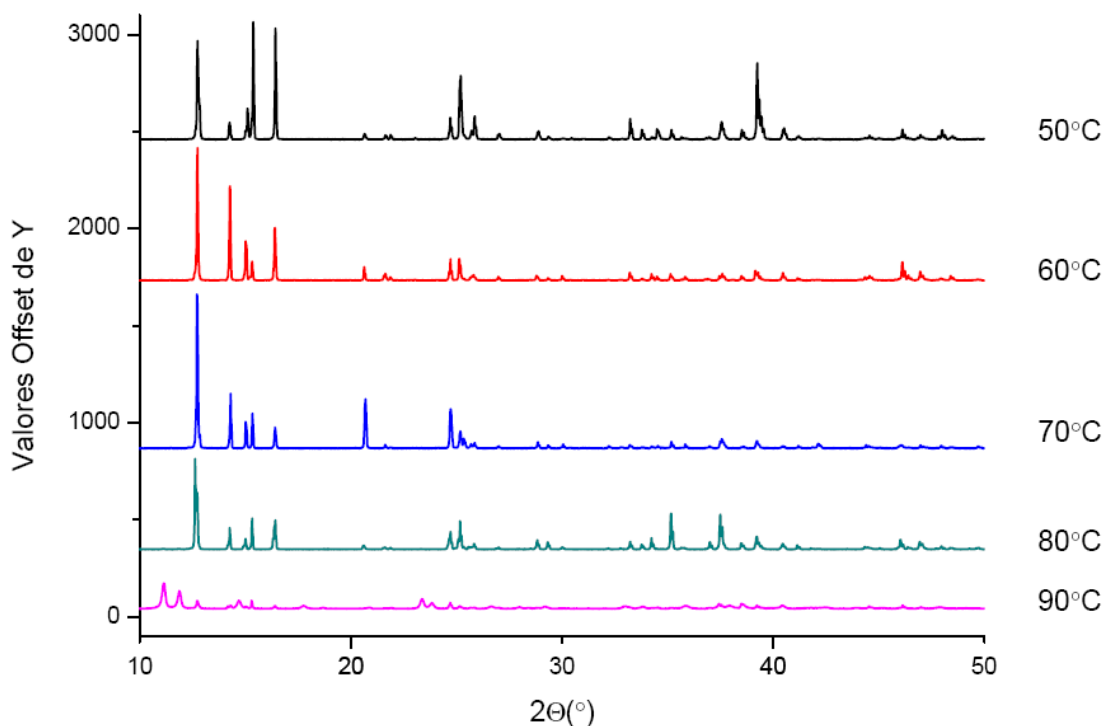
Nos primeiros difratogramas são identificados alguns picos que são referentes aos compostos da cola usada como base entre o pigmento e a lamela na fase I do procedimento. Tal terá acontecido por não se ter coberto totalmente de pigmento a área de incidência do feixe de raios-X, permitindo que este embatesse na camada da cola. No entanto, esses picos foram devidamente identificados, não tendo por isso qualquer influência nos resultados obtidos.

Tabela 3.4 – Legenda da figura 3.11 dos compostos identificados do verdigris entre determinados intervalos de temperatura por análise XRD. \*Picos referentes à cola usada como base.

Nome do composto	Letra assinalada na figura 3.11	Intervalo de temperatura (°C)
Acetato de cobre hidratado	a	]20-150[
Cola*	b	[20-200+[
Acetato de cobre	c	]50-150[
Tenorite	d	[150-200+[

As alterações verificadas após identificação dos compostos estão de acordo com aquilo que já foi observado até aqui para outros pigmentos. Primeiramente, temos mais uma vez a reação de desidratação do composto, nomeadamente do acetato de cobre que perde as suas moléculas de água para uma temperatura algures no intervalo de 50 a 100°C e passa de acetato de cobre hidratado, como é apelidado pelo software de reconhecimento de difratogramas utilizado na técnica XRD, para apenas acetato de cobre. Seguidamente, para temperaturas superiores a 150°C, o acetato de cobre dá lugar à tenorite ( $CuO$ ), óxido de cobre, resultante da formação e consequente perda de produtos voláteis por oxidação, nomeadamente o dióxido de carbono, acetona, ácido acético e etanal, restando os produtos sólidos de  $Cu$ ,  $Cu_2O$  e  $CuO$ , onde , também por oxidação, os dois primeiros dão origem ao terceiro, a tenorite ( $CuO$ ). [30]

De seguida analisam-se os difratogramas obtidos após a fase II do procedimento deste estudo para o pigmento verdigris, tendo em vista um olhar mais pormenorizado sobre as alterações *supra* descritas, tal como uma determinação mais concisa das temperaturas para as quais essas alterações são desencadeadas.



*Figura 3.12 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para a decomposição por desidratação do verdigris*

Torna-se evidente, após a análise da figura 3.12, que a transição de fase do acetato de cobre (II) hidratado para acetato de cobre (II), nas condições em que foi realizado este estudo, se situa algures no intervalo de temperaturas ]80;90]. A razão pela qual o intervalo é aberto em 80°C reside no facto de ter sido esse o valor de temperatura para o qual o pigmento esteve exposto mais tempo durante o tratamento anterior, já que é feito um aquecimento de 2°C/min e o pigmento está no forno de 20 a 100h sendo que demora cerca de 30 minutos a atingir os 80°C, considerando que é introduzido à temperatura ambiente. Logo, não sendo visível nesse difratograma qualquer transformação, parte-se do princípio que será sempre acima dos 80°C que esta acontece.

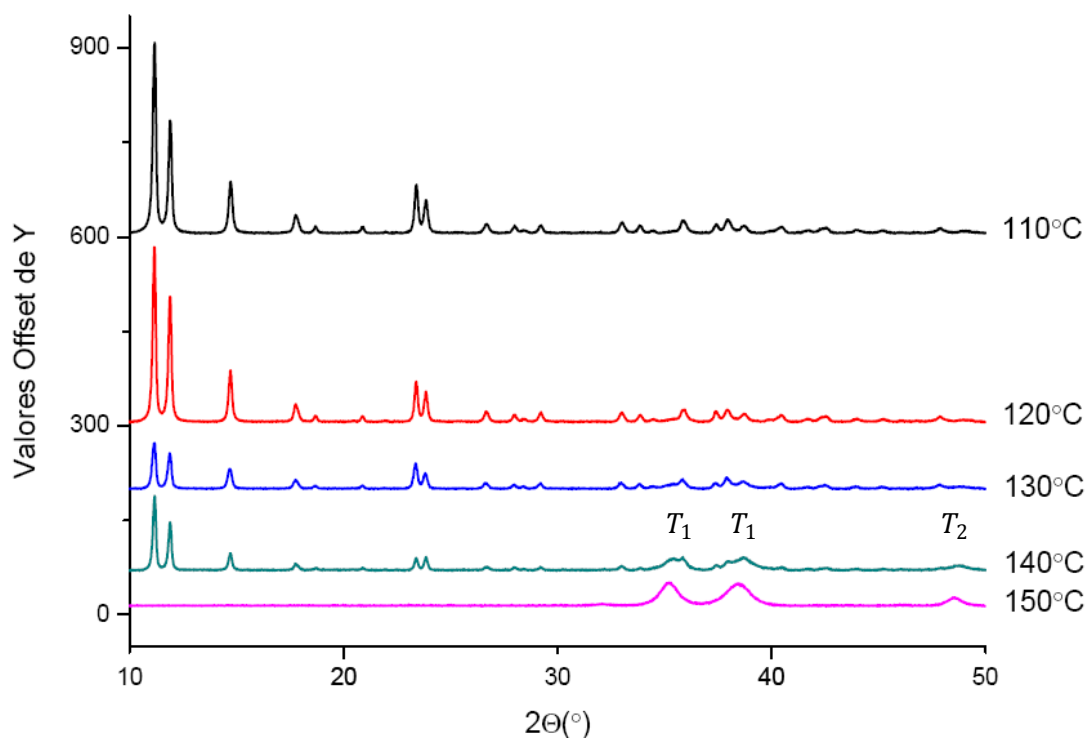


Figura 3.13 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase II para a decomposição do acetato de cobre (II) em tenorite; ( $T_1$  e  $T_2$ )-Tenorite

Após a análise dos difratogramas presentes na figura anterior é possível perceber que dos 100°C até aos 130°C o pigmento mantém a sua estrutura cristalina estável. É no difratograma obtido após o tratamento até 140°C que se denotam as transições. Neste difratograma são ainda bem visíveis os picos característicos do acetato de cobre (II), mas também começam a ganhar forma dois picos de elevada banda de largura a meia altura, característicos da tenorite ( $T_1$ ). Surge ainda neste âmbito outro pico característico da tenorite para o valor de  $2\theta = 48.7^\circ$  ( $T_2$ ). É então no intervalo ]130,140]°C que surge o produto de reação de óxido de cobre – Tenorite ( $CuO$ ). Finalmente, no último tratamento dá-se a transição total de acetato de cobre (II) para tenorite, visto que os picos desta ganham notoriedade e definição e desaparecem todos aqueles que são característicos do acetato de cobre (II).

### 3.1.2.4 Azurite e Malaquite

Os pigmentos da azurite e malaquite foram considerados pigmentos também instáveis para esta gama de temperaturas, apesar dos seus difratogramas terem permanecido constantes ao longo dos tratamentos. Tanto o pigmento da azurite como o de malaquite alteraram a sua cor no decorrer dos tratamentos, algo que foi visível tanto na fase I como na fase II do procedimento.

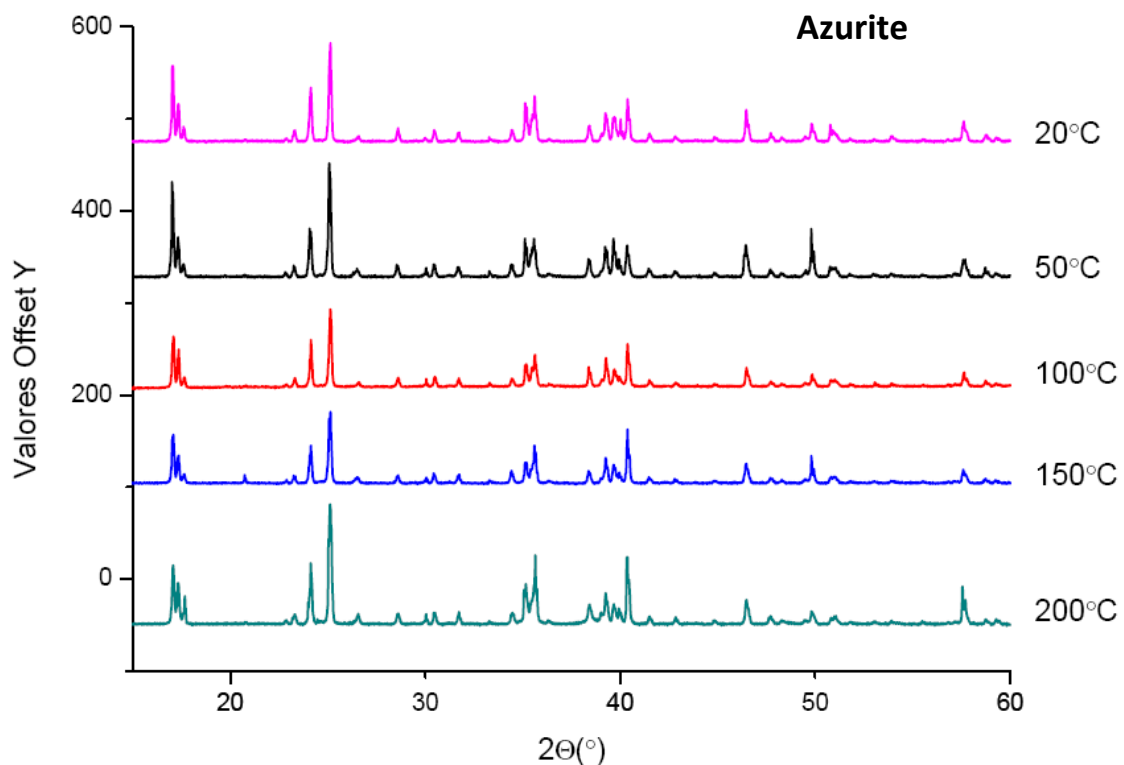


Figura 3.14 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para a decomposição do pigmento da azurite

Apesar da estrutura do pigmento da azurite não ter sofrido alterações ao longo dos tratamentos com a temperatura, a cor do pigmento foi-se claramente alterando do seu azul vivo original para um azul bem mais escuro. Esta mudança de cor poderá estar relacionada com o factor cristalinidade do pigmento, isto é, com o grau de organização dos átomos na estrutura cristalina do pigmento. A cristalinidade foi analisada pela determinação da largura a meia altura de um dos picos principais do difratograma da azurite ao longo das medições XRD. Para esta determinação normalizaram-se os cinco difratogramas de modo a um dos picos principais ter de intensidade de valor 100 em unidades arbitrárias em todos eles. Foi então

calculado o valor da largura a meia altura para o uma de intensidade de 50, encontrando-se os resultados expostos na tabela 3.5.

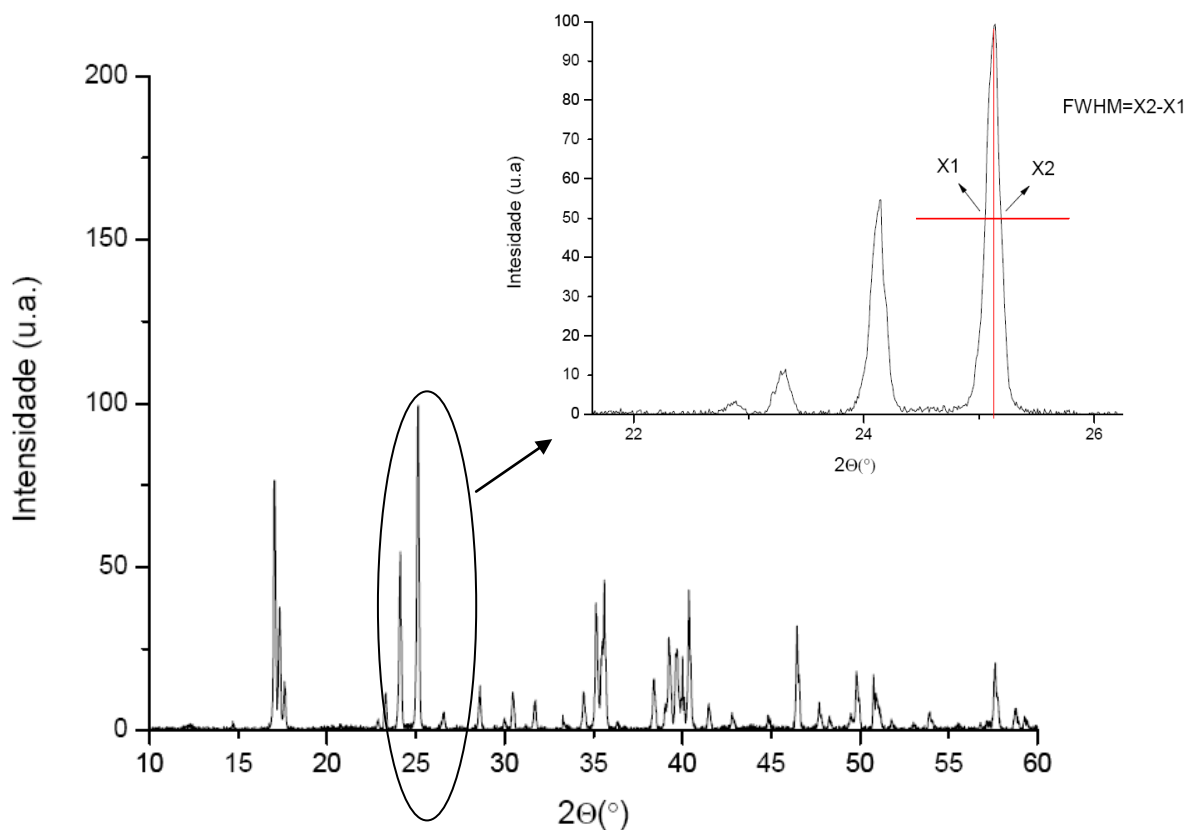


Figura 3.15 - Representação esquemática da determinação da largura a meia altura do pico a  $2\theta=25,14^\circ$  nos difratogramas do pigmento da azurite

Tabela 3.5 – Resultados obtidos da largura a meia altura do pico correspondente a  $2\theta=25,14^\circ$  nos cinco difratogramas obtidos para o pigmento de azurite

Temperatura do tratamento	FWHM do pico referido
20°C	0,136 °
50°C	0,139 °
100°C	0,150 °
150°C	0,151 °
200°C	0,192 °

O valor da largura a meia altura deste pico específico do difratograma da azurite, que se pensa que representará o que acontece na generalidade do difratograma, mostra de facto um pequeno aumento progressivo ao longo dos tratamentos com temperaturas até 200°C. Comparando o último difratograma com o primeiro conclui-se que existe, para este pico, um

aumento de 41% do valor da largura a meia altura. Este é um valor significativo e, por isso, poder-se-á fazer um paralelo entre esta perda de cristalinidade que sofre o pigmento com a sua mudança de cor.

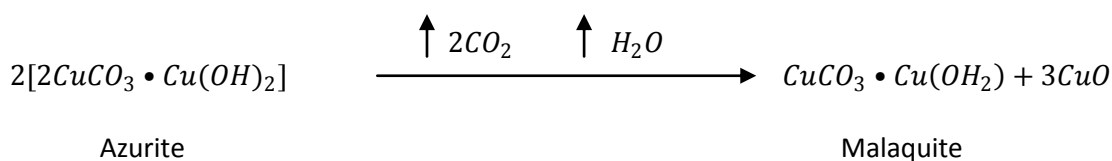
Na equação de Scherrer [31] reside a explicação teórica que permite fazer o raciocínio anterior ao relacionar a largura a meia altura com o tamanho do cristalito, por vezes referido também como grão ou até cristal:

$$FWHM(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$$

Sendo  $K$  um factor adimensional relacionado com a forma do cristalito,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-X,  $L$  o tamanho do cristalito e, claro,  $\theta$  o ângulo de Bragg.

Assim facilmente se depreende que um alargamento da largura a meia altura dos picos do difratograma de um policristal, como são estes pigmentos, será reflexo da diminuição do tamanho dos grãos que o formam. Ora para fenómenos como a absorção e reflexão da luz na região do visível o tamanho do cristal é um factor muito importante para a cor que se observa. Por exemplo, o azul ultramarino natural apenas tinha a sua cor viva, tão apreciada, quando os grãos que o compunham eram de tamanho razoavelmente grande, ao passo que se fossem moídos de maneira a ficarem mais pequenos a sua cor ganhava uma tonalidade cinzenta, nada apreciada pelos artistas.

Sabe-se da literatura que a azurite está sujeita a dois processos de degradação dando origem a um pigmento de cor preta e noutro processo a um pigmento de cor verde. A degradação da azurite que dá origem a um pigmento de cor esverdeada dá-se devido à oxidação do pigmento. O produto desta decomposição é a malaquite, um pigmento que pode ser também encontrado naturalmente na forma mineral. A oxidação é um processo constante, daí as inúmeras referências a esta degradação lenta em obras de pintura antigas. [32],[33]



Os produtos voláteis que são perdidos são representados com setas na equação por essa mesma razão, sendo o caso do dióxido de carbono e vapor de água. A malaquite é de facto o carbonato de cobre mais comum de entre estes dois tipos. A principal razão prende-se com as condições de pH de baixo valor necessárias para a formação de azurite. No caso de obras de pintura em pedra calcária, como são abordadas aliás neste estudo, o escorrimento de águas por entre os poros da pedra calcária vai reduzir substancialmente o pH desse ambiente, favorecendo a formação da malaquite.[34]

A degradação da azurite num composto mais escuro atribui-se à sua degradação para óxido de cobre ou tenorite. Como referido, na fase I do procedimento notou-se um escurecimento progressivo até aos 200°C do pigmento da azurite. No entanto, a sua estrutura não demonstrou quaisquer alterações para esse intervalo de temperaturas. Por isso, na fase II do procedimento decidiu-se prolongar um pouco esse intervalo até aos 250°C.

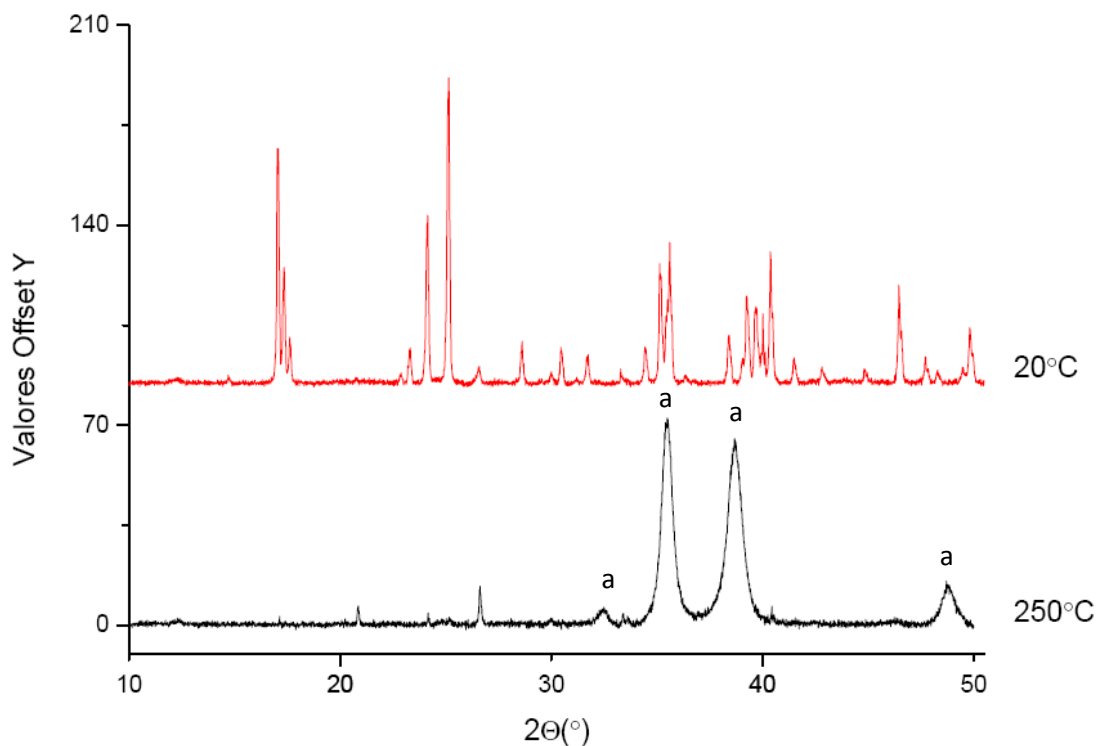
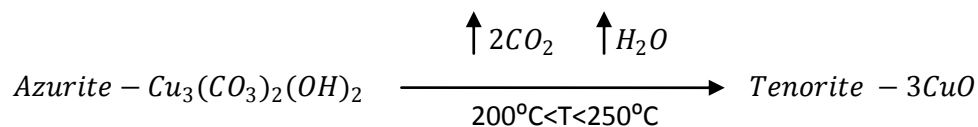


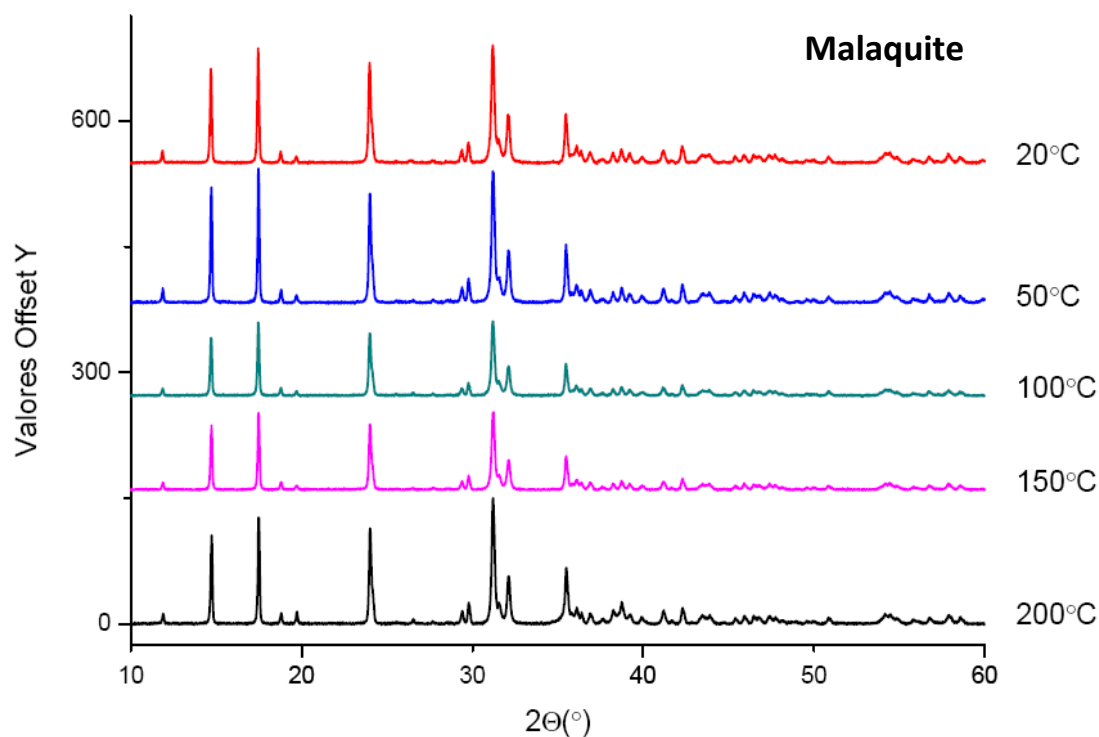
Figura 3.16 - Comparação entre o difratograma do pigmento de azurite obtido na fase I para a temperatura ambiente e na fase II para a temperatura de 250°C; (a)-Tenorite

Após o tratamento a 250°C, o pigmento mostrou grandes variações na sua estrutura sendo agora composto quase na sua totalidade por tenorite, óxido de cobre. Foi utilizado para comparação o difratograma obtido para a temperatura ambiente, mas poderia ter sido qualquer outro da fase I do procedimento, já que para todas as medições estes foram sempre idênticos.





Veja-se agora uma análise semelhante para o pigmento da malaquite.



*Figura 3.17 - Representação em cascata dos difratogramas obtidos na fase I para a decomposição do pigmento da malaquite*

Os pigmentos de malaquite e azurite são apresentados juntos nesta parte do trabalho, pois, para além de apresentarem ambas cores diferentes após os tratamentos das suas cores originais, quis-se explorar quais os factores que influenciam as conhecidas transições em pinturas entre estes dois carbonatos de cobre.

Muito à semelhança do que foi observado para o pigmento da azurite, também o pigmento verde de malaquite foi escurecendo ao longo dos tratamentos na fase I do procedimento. No entanto, os difratogramas revelaram também que até aos 200°C este pigmento mantém a sua estrutura cristalina praticamente inalterada. Daí ter-se optado na fase II do procedimento por realizar um novo tratamento até 250°C do pigmento da malaquite, agora depositado num cadinho.

De um modo semelhante ao estudo que se fez para a azurite, de modo a averiguar uma possível perda da cristalinidade do pigmento, também para a malaquite se realizaram esses cálculos. Os resultados estão apresentados na tabela 3.6 e revelaram que para o pigmento da malaquite existiu, ao longo dos tratamentos um aumento da largura dos picos, embora muito menos acentuado daquele que foi registado para a azurite.

Tabela 3.6– Resultados obtidos da largura a meia altura do pico correspondente a  $2\theta=17,47^\circ$  nos cinco difratogramas obtidos para o pigmento de malaquite

Temperatura do tratamento	FWHM do pico referido
20°C	0,122 °
50°C	0,124 °
100°C	0,127 °
150°C	0,127 °
200°C	0,129 °

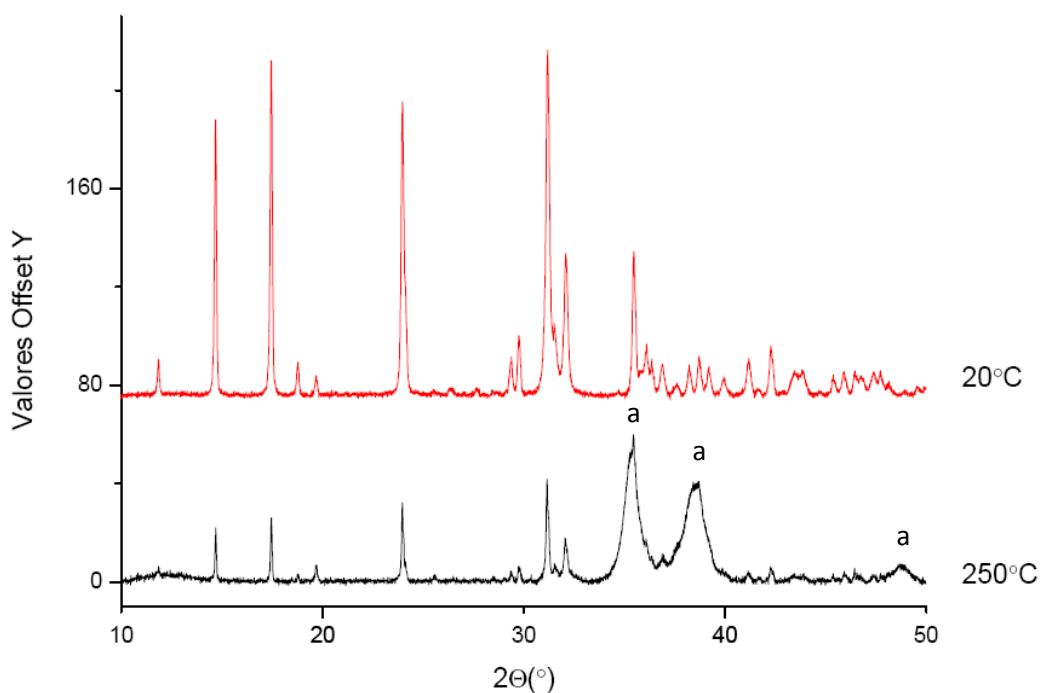


Figura 3.18 - Comparação entre o difratograma do pigmento de malaquite obtido na fase I para a temperatura ambiente e na fase II para a temperatura de 250°C; (a)-Tenorite

Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos da azurite, existindo uma clara mudança da composição do pigmento para o composto de tenorite. No difratograma obtido após o tratamento de 250°C da malaquite são ainda claros muitos dos picos identificados como malaquite, algo que foi menos perceptível para o pigmento da azurite para o mesmo tratamento.



## **Capítulo 4.**

# **Identificação de pigmentos azuis em obras de arte**

### **4.1 Obras de arte**

Foram seleccionadas cinco obras de arte criadas em pedra calcária (pedra de Ançã), localizadas em Coimbra, para a análise das suas camadas de pintura, nomeadamente das camadas azuis com o intuito de identificar os pigmentos azuis utilizados pelos artistas explorando as capacidades das técnicas já referidas.

*Tabela 4.1 - Lista das obras cujas pinturas foram analisadas, bem como breve descrição das mesmas*

<b>Obra</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Autor da obra</b>	<b>Data</b>	<b>Localização</b>
<b>Túmulo da Rainha Santa Isabel</b>	TRS	Mestre Pêro	Séc. XIV	Mosteiro de Santa Clara-a-Nova
<b>Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel</b>	TNRS	Mestre Pêro	Séc. XIV	Mosteiro de Santa Clara-a-Nova
<b>Retábulo do Corpo de Deus</b>	RCD	João Afonso	Séc. XV	Museu Machado Castro
<b>Torre de Almedina</b>	TA	João de Ruão	Séc. XVI	Baixa de Coimbra
<b>Lactácio Virgem com o Menino</b>	LSBV	João de Ruão	Séc. XVI	Museu Machado Castro

Na tabela anterior são indicadas as obras cujas pinturas foram analisadas. As datas presentes na tabela referem-se à criação da obra e presumível primeira pintura, sendo que, em alguns casos, a pintura que hoje exhibe é fruto de uma repintura bem posterior à primeira. É o caso do túmulo da Rainha Santa Isabel. Sabe-se que, desde a sua criação no século XIV por Mestre Pêro, foi alvo de algumas repinturas ao longo dos séculos. Aliás, nas análises feitas às amostras desta obra são visíveis múltiplas camadas de pintura com cores bem variadas para a mesma zona. Assim, a data de criação da obra não é indicativo de que também a pintura hoje visível tenha a mesma datação, razão pela qual devem tais factos ser tidos em conta aquando da identificação dos pigmentos nela presentes.

## 4.2 Pigmentos azuis

Tabela 4.2 - Pigmentos azuis usados na pintura e suas origens. \*O pigmento é mineral ou é indicada a primeira data de que há registo que tenha sido produzido.

Pigmento	Nome químico	Fórmula química	Origem*
Azurite	Carbonato básico de cobre (II)	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Mineral
Lazurite(Ultramarino)	Aluminossilicato de sódio ou cálcio com enxofre	$(Na)_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$	Mineral/1828
Verdigris	Acetato básico de cobre(II)	$Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$	Mineral
Azul da Prússia	Hexacianoferrroso(II) de Ferro(III)	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14 - 16H_2O$	1704
Azul Egípcio	Silica de cálcio e cobre (II)	$CaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$	Cerca de 3100 A.C.
Azul Manganês	Sulfato de manganato(V) de bário	$Ba(MnO_4)_2 + BaSO_4$	1907
Azul Ceruliano	Estanato de cobalto (II)	$CoO \cdot nSnO_2$	1821
Fluorite	Fluorito de cálcio	$CaF_2$	Mineral
Esmalte	Silicato de cobalto(II)	$CoO \cdot nSiO_2(+K_2O + Al_2O_3)$	Cerca de 1500

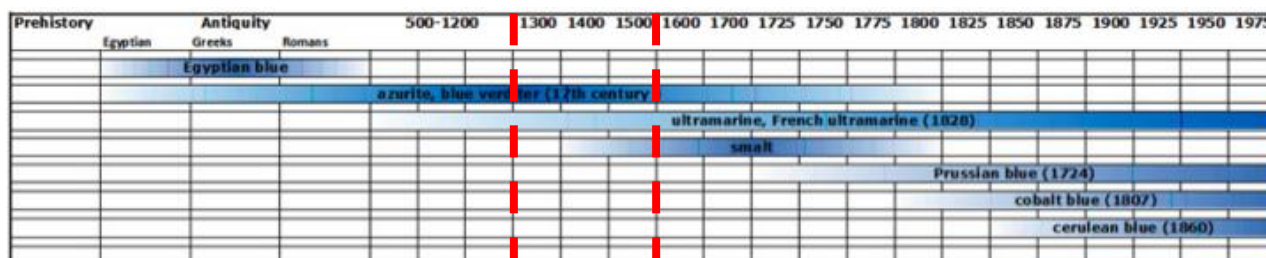


Figura 4.1 – Pigmentos azuis ao longo dos tempos. Linhas tracejadas vermelhas indicam intervalo das épocas da criação das obras em análise

Em adição aos pigmentos azuis descritos na tabela 4.2 existem ainda outros, embora extremamente raros ou recentes de tal modo que para este estudo são irrelevantes. Mais uma vez convém referir que algumas obras sofreram repinturas nos séculos posteriores à sua criação, pelo que os pigmentos que podem ser identificados nas amostras não se cingem àqueles que estão dentro da região delineada pelo tracejado vermelho da figura 4.1.

Apesar da grande diversidade de pigmentos azuis existentes nas épocas em que foram realizadas as obras alvo de estudo neste trabalho, apenas alguns eram usados pelos artistas,

devido a fatores como a disponibilidade dos pigmentos, preferência pessoal do artista, custo dos pigmentos e, obviamente, a data de origem do pigmento caso não fosse mineral.

É sabido que na Europa na época do Renascimento (final séc. XIV até final séc. XVII), época a que correspondem estas obras, os pigmentos azuis usados eram: a Azurite, o Esmalte, o azul ultramarino e o azul da Prússia. [35]

## 4.2.1 Azurite

Fórmula química -  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

O pigmento extraído do mineral da azurite, que se dá pelo mesmo nome, é considerado o pigmento azul mais importante e popular da Europa durante as idades médias. Este é o único dos pigmentos azuis que contém cobre a par do verdigris, no entanto, o verdigris raramente era utilizado como azul, sendo a versão verde deste pigmento a mais utilizada pelos artistas.

A presença de cobre na composição da azurite será um critério fulcral para a sua identificação nas técnicas de identificação elementar, nomeadamente no XRF e SEM-EDS. Os outros elementos que compõem a azurite estão também presentes noutros pigmentos azuis, não constituindo por isso um critério esclarecedor de identificação. Aliás, os restantes elementos da azurite não são sequer detetados pelo XRF, devido ao seu baixo número atómico – o hidrogénio, carbono e oxigénio. Contudo, não será totalmente seguro afirmar, ao detetar a existência de cobre numa qualquer destas amostras azuis, que se trata de azurite uma vez que existe sempre a possibilidade do cobre poder ter outra proveniência, como por exemplo, duma camada de pintura anterior à analisada. Daí a necessidade de complementar a análise XRF da mesma amostra com as outras técnicas, de modo a obter uma conclusão mais sólida.

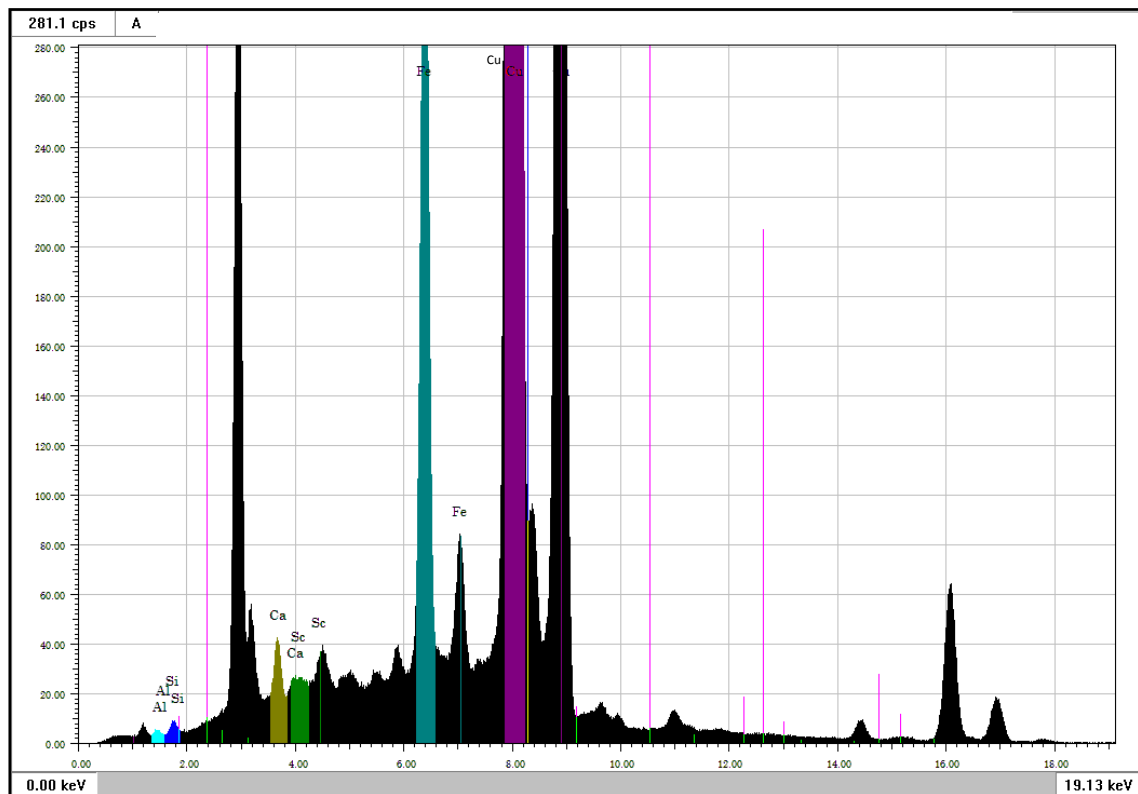


Figura 4.2– Espectro de fluorescência de raios-X obtido para o pigmento azurite

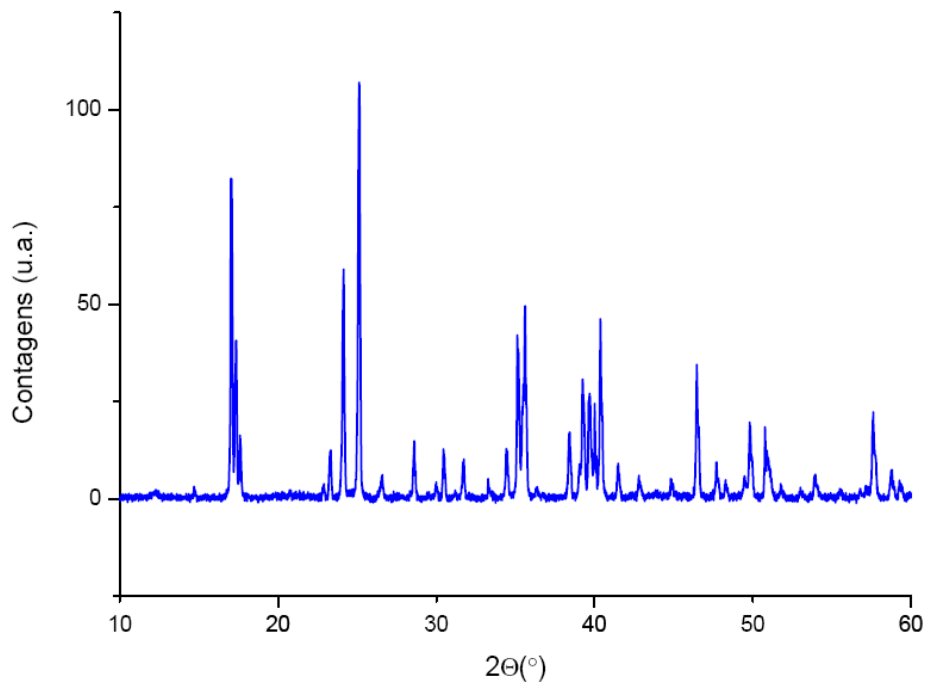


Figura 4.3– Difratoograma do pigmento azurite obtido via XRD

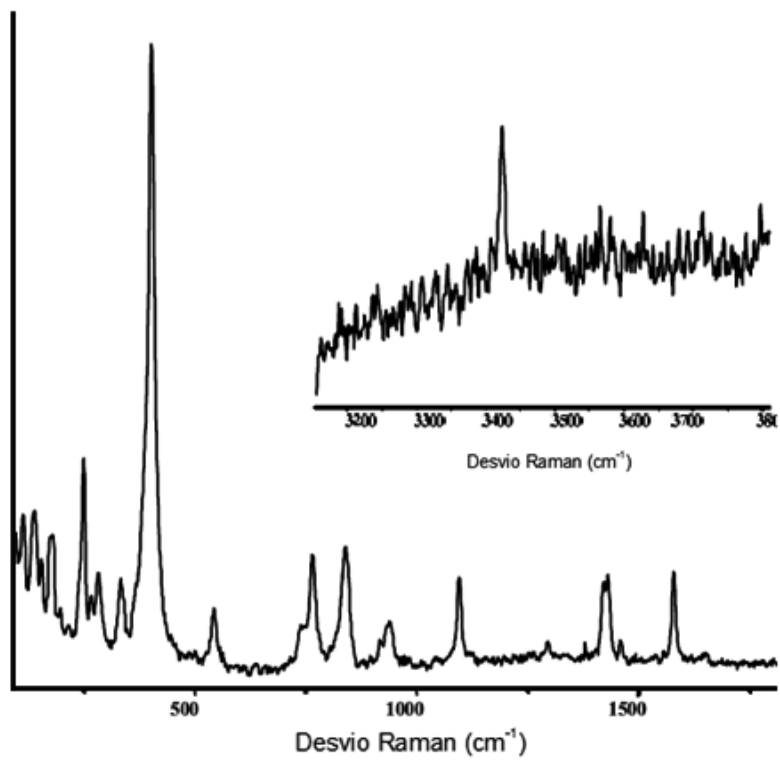


Figura 4.4 – Espectro Raman de referência para a azurite (adaptado de [36])



## 4.2.2 Esmalte

Fórmula química- $CoO \cdot NSiO_2(+K_2O + Al_2O_3)$

Esmalte é um pigmento de vidro azul composto por aluminossilicatos, carbonato de potássio e óxido de cobalto. Foi descrito pela primeira vez em 1584 por Borghini [37]. Na pintura Europeia, apesar de ser um azul menos intenso este pigmento surge como substituto do azul ultramarino natural, que era bastante mais caro.

Na composição do esmalte encontramos então o elemento cobalto, extremamente venenoso e uma das principais razões para o desuso deste pigmento. No processo de identificação dos pigmentos, tal como o cobre está para a azurite, o cobalto está para o esmalte e esse será um possível indicador da presença do pigmento de esmalte, caso seja feita a identificação do cobalto na técnica XRF e/ou SEM, para as amostras de pigmentos azuis das obras referidas. Os restantes elementos que compõem a estrutura deste composto são resultado da sua componente de vidro, nomeadamente silício, alumínio e potássio. O aparecimento dos picos característicos destes elementos via análise por XRF e/ou SEM será um complemento necessário à hipótese de existência do esmalte caso também exista cobalto e não tanto um critério de desempate entre outros azuis por si só, pois o azul ultramarino é também um aluminossilicato.

### 4.2.3 Azul ultramarino (Lápis-Lazúli)

Fórmula química- $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$

O pigmento azul ultramarino tem origem natural e provém da rocha lápis-lazúli. Durante muitos séculos essa rocha provinha apenas do Afeganistão, daí o seu nome de ultramarino – território situado para além do mar. O lápis-lazúli é uma rocha composta por vários minerais e a obtenção do pigmento azul apenas é conseguida através de um complexo método de separação do mineral azul chamado lazurite de todos os outros (calcite, pirite...), de modo a obter, após a sua trituração, apenas a cor azul e não outras misturas. Em conjugação com esses fatores, a cor azul que o ultramarino apresentava era considerada a mais estável e intensa na gama de azuis disponíveis. Levando tudo isto em consideração, facilmente se percebe a razão pela qual na época do Renascimento este pigmento era mais caro que o ouro. A sua utilização era maioritariamente feita por artistas Italianos, pois era pelos portos de Itália que o pigmento entrava na Europa.[38]

Apenas nos fins do século XVIII e inícios do século XIX, com o desaparecimento da azurite e a intensa procura pelo azul ultramarino, surge o ultramarino sintético. Em obras executadas a partir do século XIX, a utilização do pigmento ultramarino sintético atinge enormes proporções.

As obras analisadas neste estudo são anteriores ao aparecimento do ultramarino sintético (1828) e o ultramarino natural, pelas razões já mencionadas, era extremamente raro em Portugal. No entanto, pensa-se que a escola fundada por João de Ruão terá efetuado contratos de montantes elevados e feito encomendas com patrocínio de pessoas abastadas, pelo que teria sido possível o uso deste pigmento nos seus trabalhos.

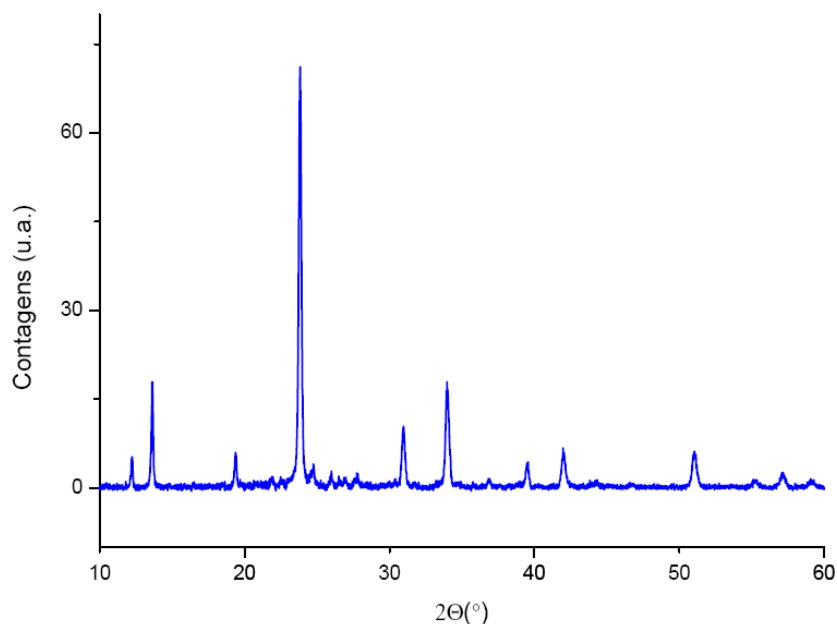


Figura 4.5 - Difratograma do pigmento azul ultramarino obtido via XRD

## 4.2.4 Azul da Prússia

Fórmula química- $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14 - 16H_2O$

O pigmento de azul da Prússia, de origem artificial, surge por acidente pelas mãos de Diesbach [39], produtor de pigmentos e tintas, em Berlim em 1704, ao efetuar experiências com óxidos de ferro. A sua produção para uso em pintura começa, no entanto, apenas vinte anos mais tarde e a sua aceitação por parte dos pintores foi instantânea, sendo usado a partir de então.

À data da execução de qualquer uma das cinco obras, em foco neste trabalho, este pigmento não havia sido ainda criado, pelo que, apenas fruto de uma repintura posterior será explicável encontrar indícios de azul da Prússia nestas obras.

Nas técnicas de identificação elementar, nomeadamente , técnica mais utilizada no presente trabalho, a identificação deste pigmento é mais dificultada pelo facto do ferro, só existente neste pigmento azul e capaz de ser detetado pelo XRF, poder também ter uma grande possibilidade de origem num pigmento de outra cor, como num pigmento de óxido de ferro que tenha sido usado numa camada de pintura anterior.

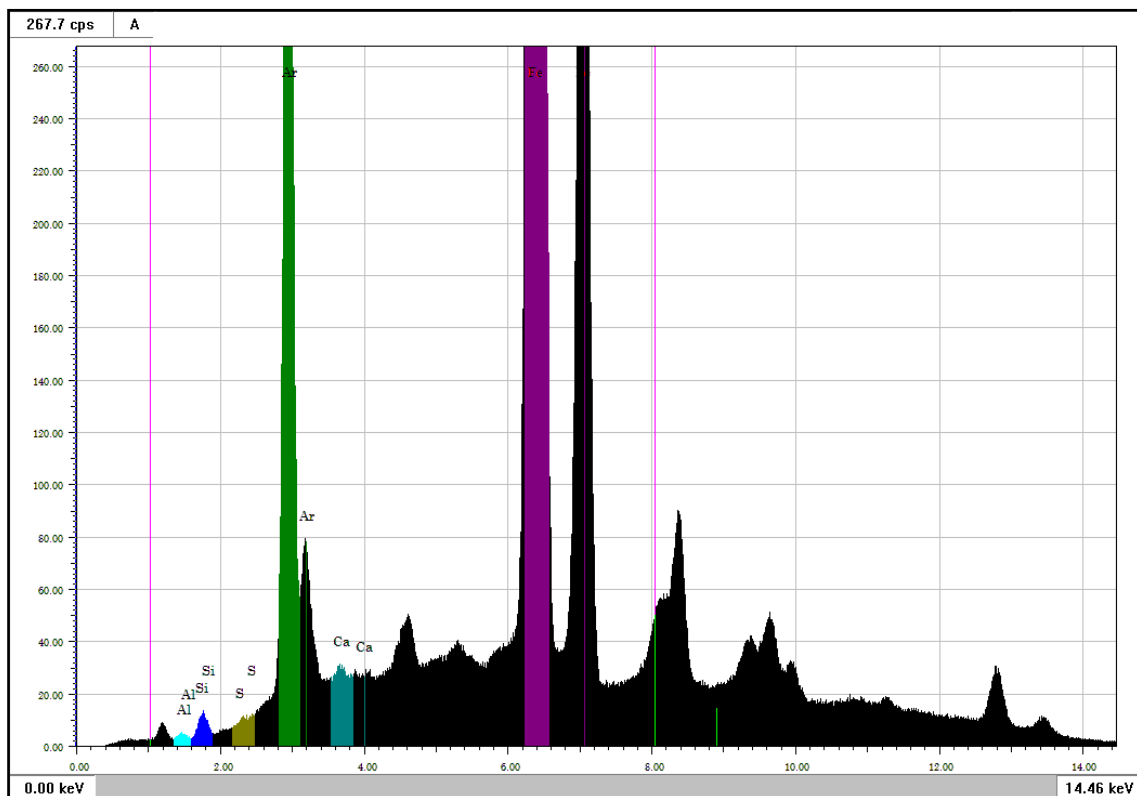


Figura 4.6– Espectro de fluorescência raios-X obtido para o pigmento azul da Prússia

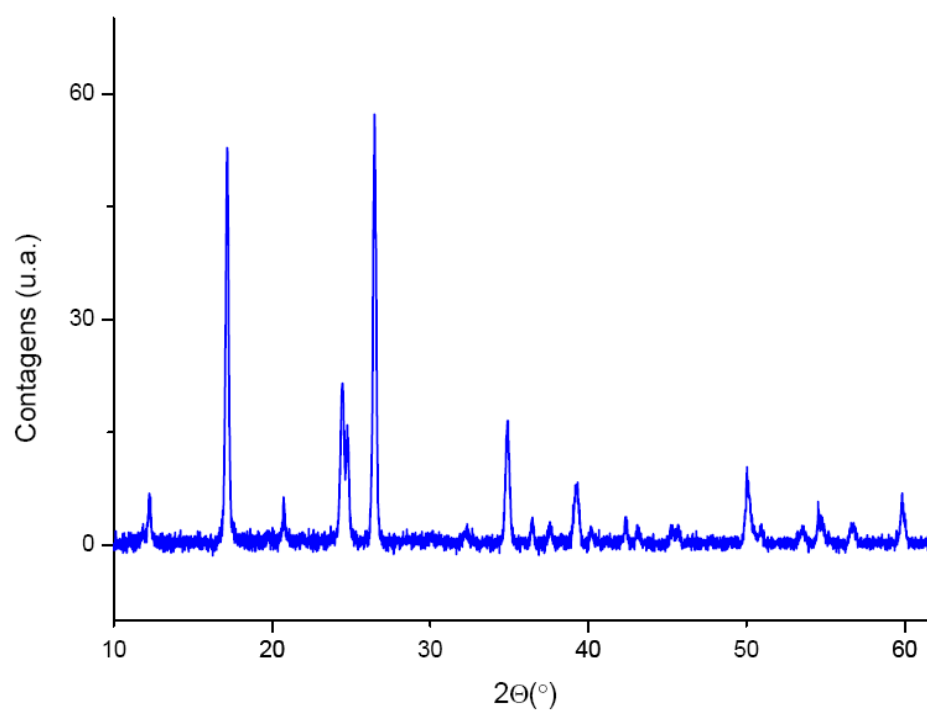


Figura 4.7 – Difratoograma do pigmento azul da Prússia obtido via XRD

### 4.3 Resultados e Discussão

Nos termos em que foi exposto no Capítulo 2, o procedimento nesta fase passou por analisar as amostras, via XRF (qualitativa e quantitativamente), tendo essa análise sido complementada com as outras técnicas, dependendo das dúvidas que fossem surgindo e das características da amostra.

Cada uma das amostras analisadas é composta por mais do que apenas o pigmento azul, logo convém saber distinguir que elementos terão grande probabilidade de pertencer, de facto, à composição do pigmento azul utilizado na pintura dos elementos que terão outras proveniências, nomeadamente:

- Pedra calcária que é o material em que foram esculpidas estas obras e pintadas;
- Contaminações da obra por fatores externos ao longo dos séculos (humidade, deposição de elementos pesados...);
- Estratos preparatórios da pintura – na grande maioria das vezes de branco de chumbo;
- Outros estratos de pintura adjacentes referentes a outras épocas da história da obra;

Sabe-se que a pedra utilizada em todas estas obras foi a pedra calcária de Ançã, um tipo de pedra imensamente utilizada na escultura portuguesa desde o tempo romano. O calcário é uma rocha sedimentar com grande quantidade de minerais de carbonato de cálcio e tendo também em linha de conta o alto poder de penetração dos raios-X, será extremamente previsível encontrar cálcio nas análises XRF a estas amostras, em maior quantidade quanto menor for a espessura das camadas de pintura da amostra. Ora veja-se um exemplo de análise quantitativa a um pedaço branco da parte oposta à face pintada de azul de uma amostra retirada do interior da Torre de Almedina, que será um pedaço de pedra calcária.

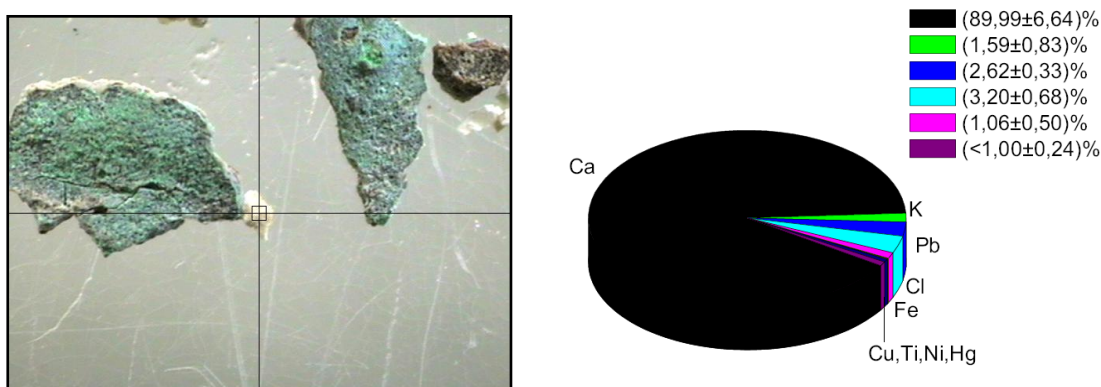


Figura 4.8 – Análise quantitativa XRF de pedaço de pedra de Ançã usada na obra de escultura do interior da Torre de Almedina

A percentagem relativa do cálcio em comparação com os restantes elementos neste pedaço de pedra é muito superior, o que vai ao encontro daquilo que se esperava e que será então a explicação mais razoável para a identificação de cálcio na maioria das amostras analisadas por esta técnica. Depois, em menor percentagem, surgem os elementos de chumbo, potássio, cloro e ferro. Estes elementos encontrados na pedra calcária advêm sobretudo de contaminações ao longo dos anos de metais pesados que depois se depositam na pedra.

Dito isto, caso sejam identificados nas medições quantitativas de XRF das amostras azuis, tanto o chumbo, como o cloro, não serão tidos em conta como possíveis compostos do pigmento azul utilizado, pois nenhum deles faz parte da composição dos pigmentos azuis conhecidos (tabela 3.2), sendo a sua origem atribuída então ao que foi explicado. Aliás, no caso do chumbo, espera-se que seja encontrada uma alta percentagem nessas medições, já que também é, na grande maioria das vezes, usado como preparação para a pintura o pigmento branco de chumbo.

Já o ferro e potássio não poderão *a priori* ser descartados do leque de elementos identificados na face azul duma amostra, pois estes são encontrados nos pigmentos azul da Prússia e esmalte, respetivamente. Assim, esta análise terá de ser mais cuidadosa, não se podendo desde logo considerar que os elementos do ferro e potássio têm origem em fatores de contaminação da pedra calcária ou atribuindo-os a outros estratos de pintura que não a camada azul.

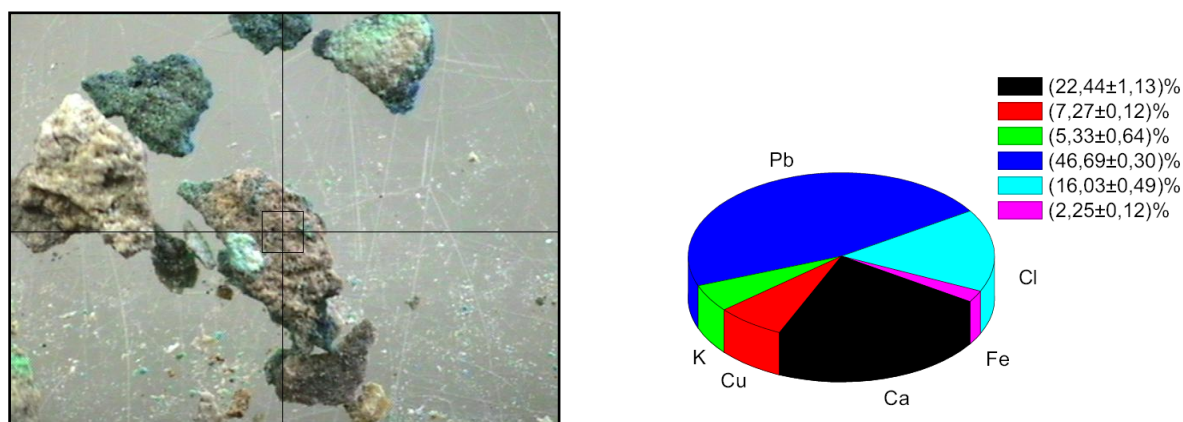


Figura 4.9 – Análise quantitativa XRF do verso da amostra azul TA\_8

O verso desta amostra é essencialmente uma mistura entre a pedra calcária e a preparação branca na qual assenta a pintura azul que, considerando a grande percentagem de chumbo obtida, se considera que será mesmo à base do branco de chumbo. A identificação do cobre será resultado, porventura, da azurite que está na face oposta, hipótese que se verificaria nas análises às amostras da Torre de Almedina e cujos resultados são mostrados seguidamente. Também as percentagens referentes aos outros elementos: cloro, ferro, potássio e cálcio vão ao encontro daquelas que foram as razões apontadas para a origem de cada um deles.

### 4.3.1 Torre de Almedina

A Torre de Almedina terá sido construída a mando do conde Sesnando Davides [40], após a conquista de Coimbra em 1064. Após a sua construção muitas foram as reformas e remodelações feitas neste marco da cidade de Coimbra, tendo uma delas sido no século XVI, pela mão de João de Ruão e sua oficina. A obra consistiu na escultura do brasão português e da Virgem com o Menino em suas mãos na parte interior do arco da Torre de Almedina.

Tabela 4.3 - Amostras azuis retiradas da pintura da Torre de Almedina e respetivas localizações na obra.

Amostra	Zona na obra	Número de camadas de pintura
TA_3	Escudo	Uma - Azul sobre preparação branca
TA_7	Armas da cidade	
TA_8	Armas da cidade	
TA_12	Virgem com menino	

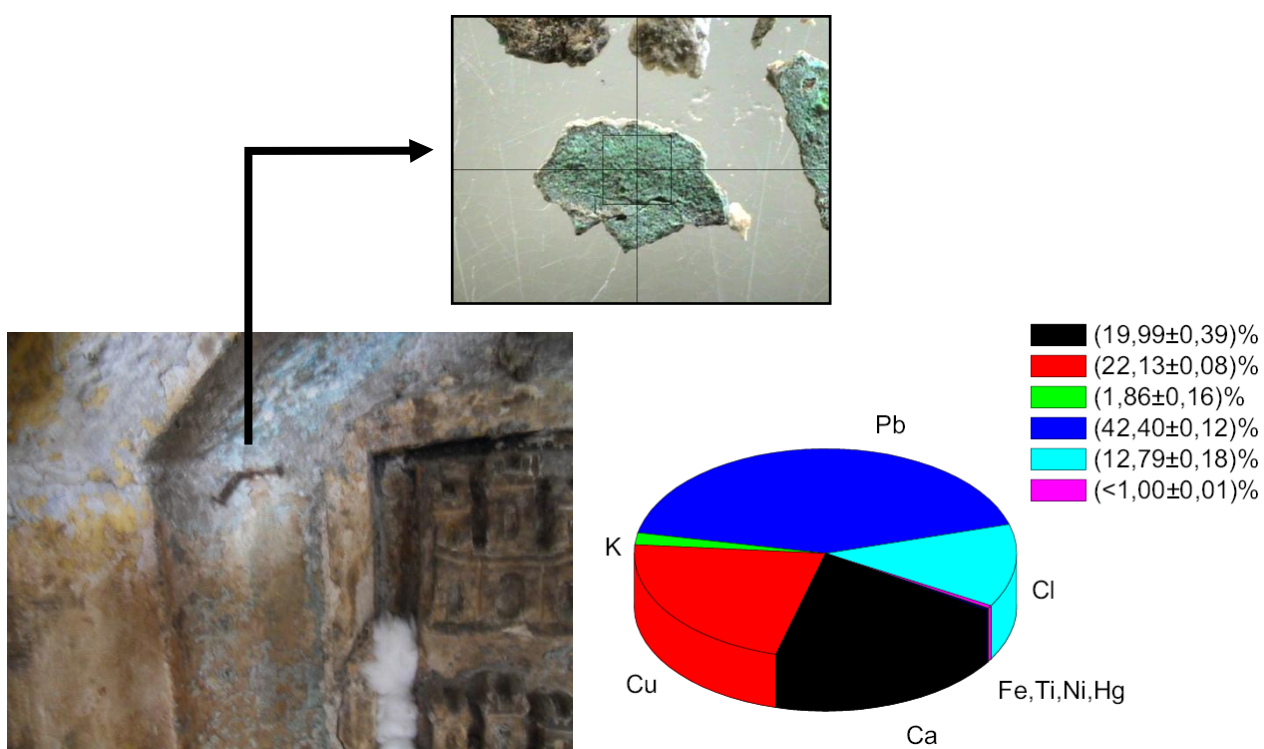


Figura 4.10 - Local de onde foi retirada a amostra TA\_3 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada

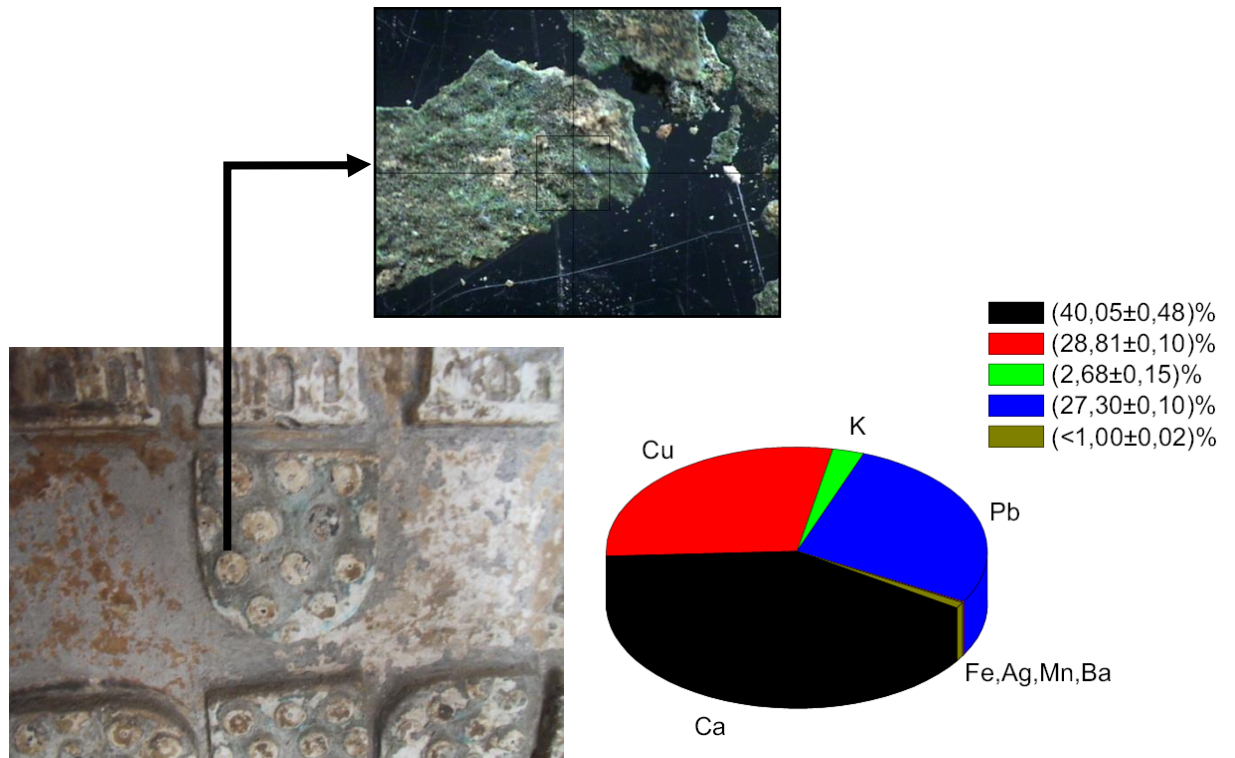


Figura 4.11 - Local de onde foi retirada a amostra TA\_7 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada

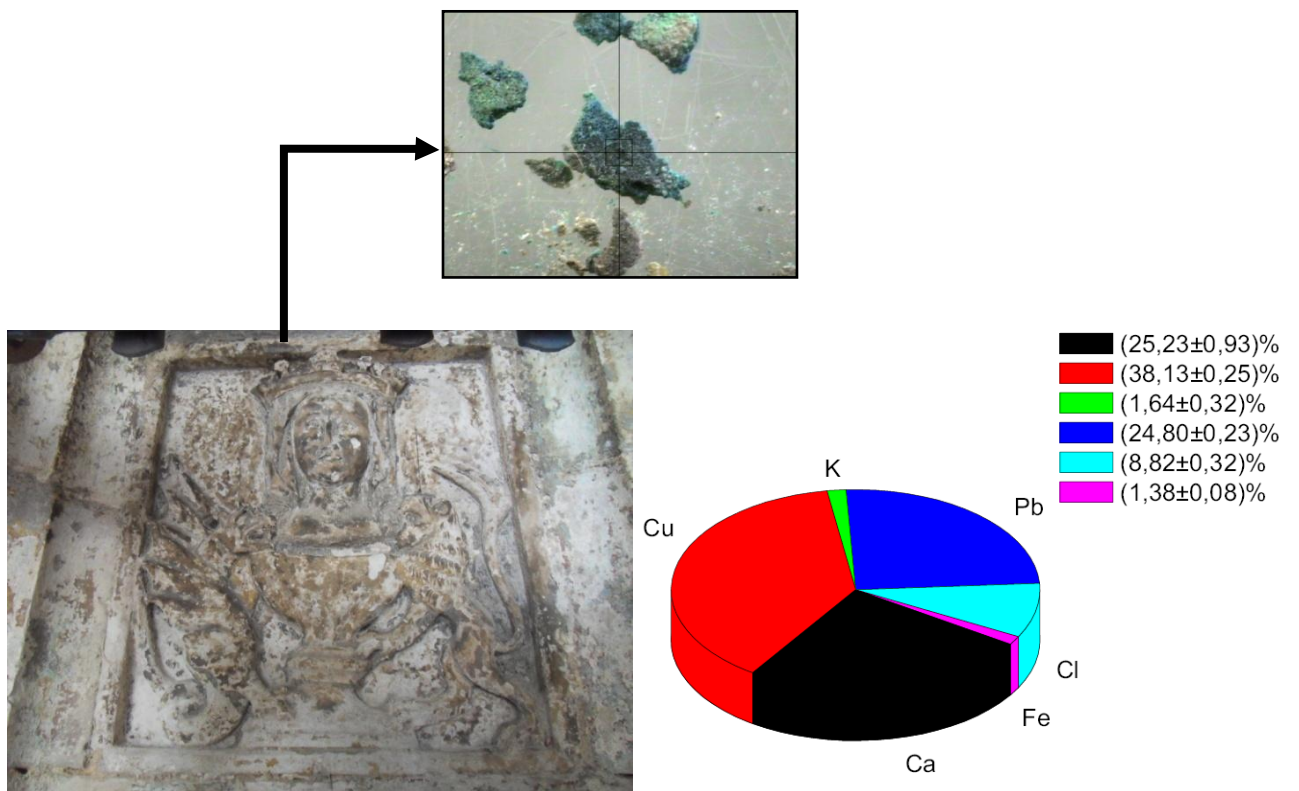


Figura 4.12 - Local de onde foi retirada a amostra TA\_8 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada



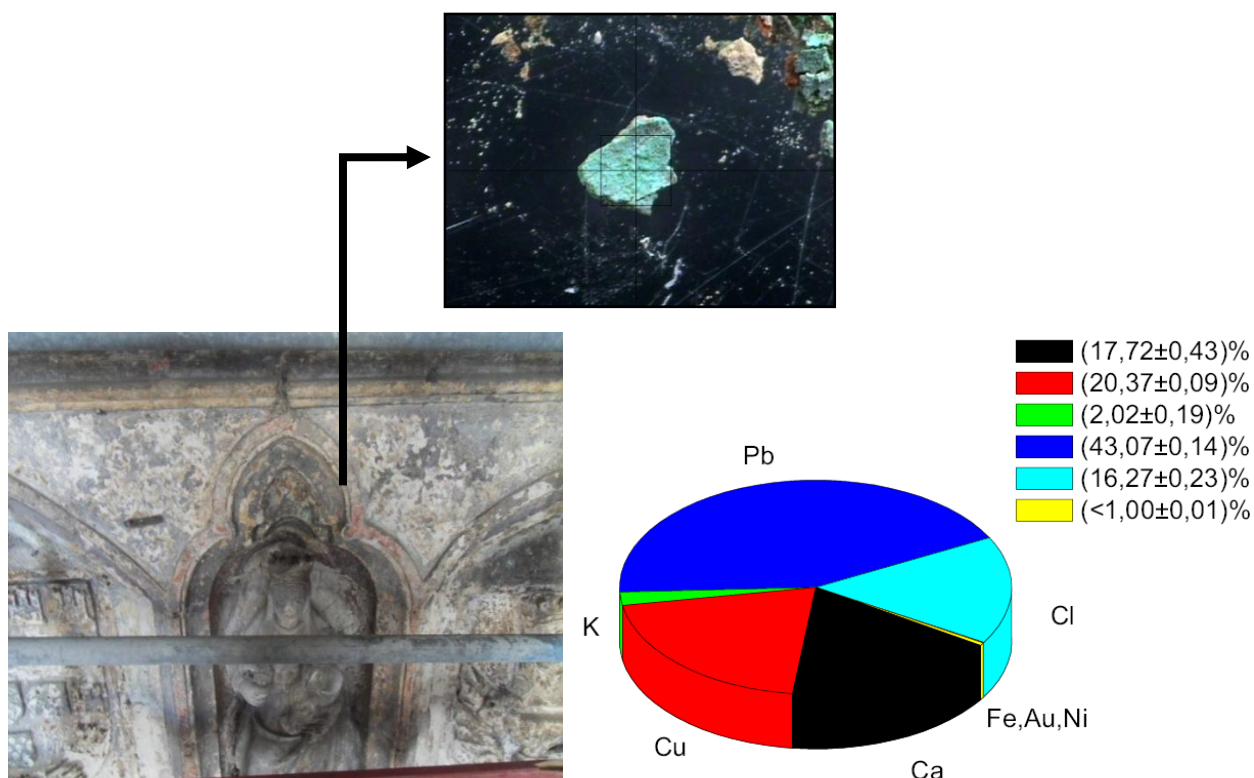


Figura 4.13 - Local de onde foi retirada a amostra TA\_12 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF efetuada

Os resultados da análise quantitativa, por parâmetros fundamentais, pela técnica XRF, das quatro amostras azuis da Torre de Almedina foram bastante semelhantes. O cálcio, chumbo e cobre foram sempre apontados como elementos predominantes nestas amostras com percentagens relativas acima dos 20%. As origens do cálcio e chumbo foram já determinadas, pelo que se aponta para o uso de um pigmento com cobre na sua composição – a azurite.

Apesar da análise por XRF fortemente indiciar que o pigmento azul usado terá sido o pigmento de azurite quis-se complementar essa hipótese com outras técnicas. Assim recorrendo à espectroscopia Micro-Raman foi analisada a amostra TA\_8. A escolha da amostra foi aleatória visto que todas as amostras analisadas via XRF revelaram conteúdos elementares muito semelhantes e todas tinham uma área de análise suficiente para o que a técnica requer.

M. Bouchard *et al* [36] publicaram em 2002 um artigo com 45 espectros Raman de minerais ligados ao ramos da história da arte e arqueologia. Serve-se deste artigo como base de dados para comparar o espectro Raman obtido da amostra TA\_8 com aqueles referenciados como espectros de minerais azuis.

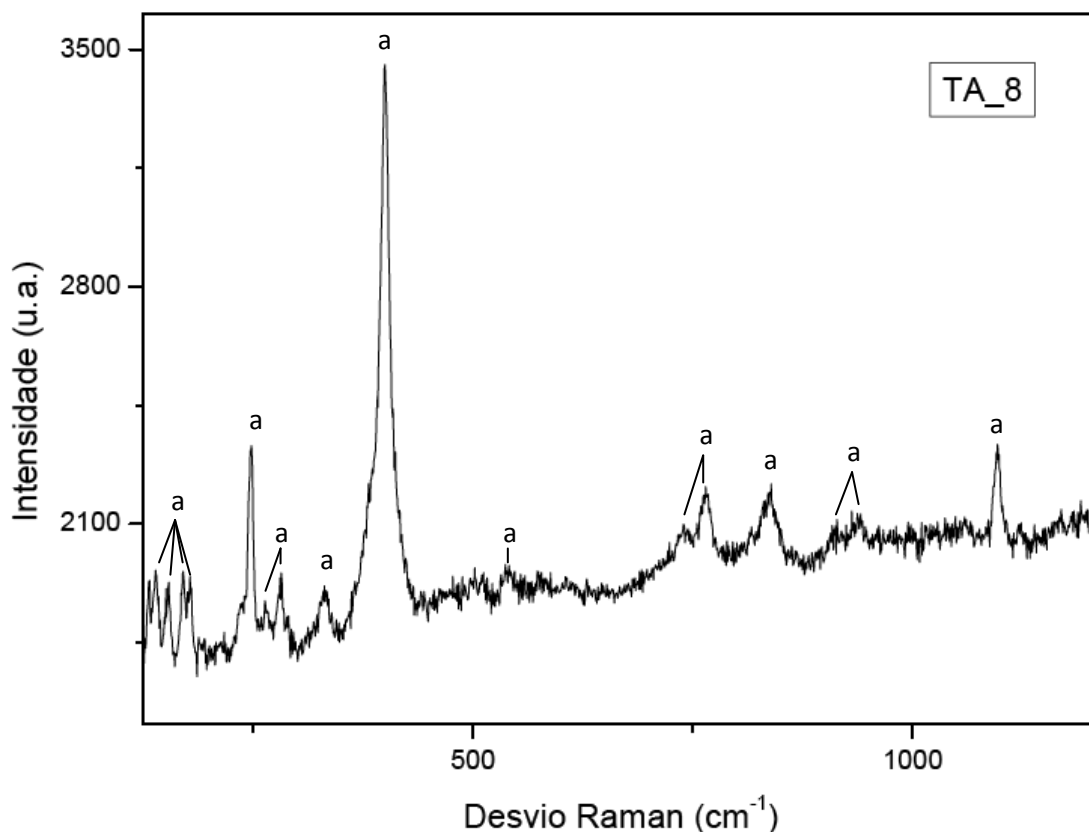


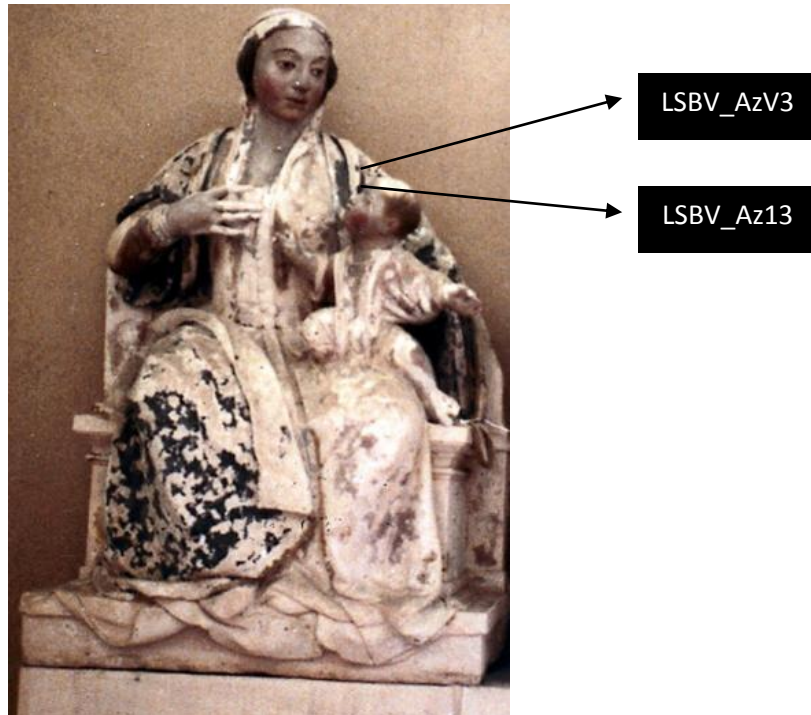
Figura 4.14 - Espectro Raman obtido por análise à amostra TA\_8; (a)-picos característicos da azurite (Figura 4.4)

Da comparação do espectro usado como referência da figura 4.4 com aquele que foi obtido para esta amostra pela espectroscopia Micro-Raman é evidente que existe azurite na amostra analisada.

Os resultados obtidos por esta técnica vêm reforçar a hipótese já indicada após análise por XRF de que o pigmento azul utilizado na pintura do interior da Torre de Almedina terá sido o pigmento de azurite. Mais uma vez se realça a complementaridade das técnicas, pois XRF e Micro-Raman são técnicas bem distintas naquelas que são os princípios físicos que as fundamentam e chegar a uma mesma conclusão permite uma grande fiabilidade na hipótese criada.

### 4.3.2 *Lactactio da Virgem com o Menino*

Esta peça encontra-se em exibição no Museu Nacional Machado de Castro, em Coimbra. Será da autoria de João de Ruão, algures no século XVI e foi esculpida, tal como a maioria das obras deste autor, em pedra de Ançã.



*Figura 4.15 - Lactactio da Virgem com o Menino e representação do local de onde foram retiradas as amostras azuis que serão analisadas (Obra catalogada 849;E100 do MNMC)*

Desta peça foram apenas analisadas duas amostras azuis – Az13 e AzV3. Em termos de estratigrafia, tal como as abreviaturas indicam a amostra Az13, demonstra apenas uma camada de pintura (azul), tal como a amostra AzV3 que apresenta por entre a pigmentação azul pequenos pontos a vermelho que serão resquícios dos pigmentos vermelhos usados noutras camadas de pintura. Realmente, a maior parte da obra apresenta amostras de cor azul e vermelha.

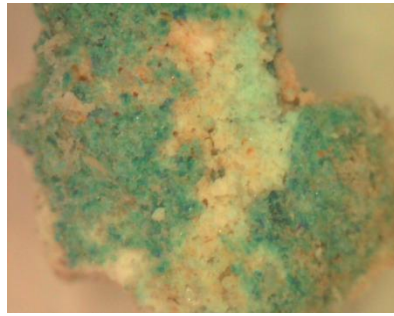


Figura 4.16 - Amostra LSBV\_AzV3

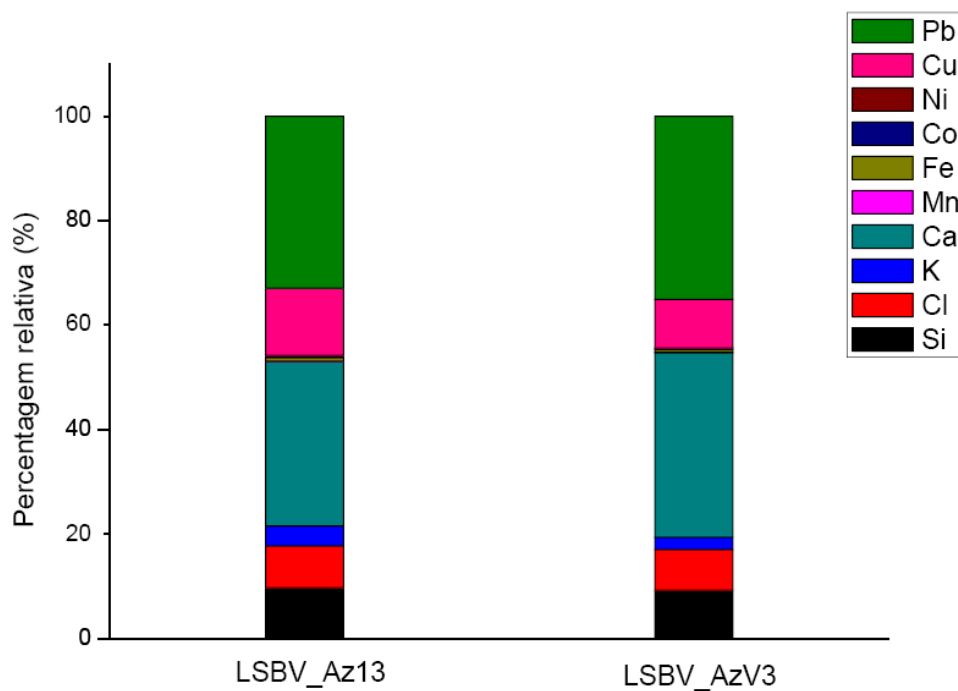


Figura 4.17 - Resultados quantitativos obtidos para as amostras azuis analisadas em XRF do Lactacio de Virgem com o Menino

A disposição dos resultados sob a forma de colunas sobrepostas com dimensão proporcional à sua percentagem relativa na amostra, tal como se apresenta na figura 4.17, facilita a comparação entre os resultados obtidos para ambas as amostras. Os resultados são bastantes semelhantes, tendo sido identificados exatamente os mesmo elementos em ambas as amostras, na análise qualitativa XRF, seguindo-se a análise quantitativa onde diferem apenas por pequenas flutuações nas percentagens relativas de cada elemento. No entanto, tal como se vê na figura 4.15, as amostras foram retiradas de locais muito próximos na amostra, sendo natural esta semelhança de resultados. Para uma maior certificação de qual o pigmento usado na obra, dever-se-iam ter recolhido e analisado amostras azuis mais distanciadas entre si na

obra. Contudo, parte-se do pressuposto que o artista utilizou o mesmo pigmento azul em toda a obra, algo que era extremamente raro não acontecer para uma mesma cor.

Em ambas as amostras os elementos mais predominantes são: o chumbo, cobre, cálcio, cloro, potássio e silício. Mais uma vez, é de salientar a percentagem de cobre nestas amostras azuis, o que indicia a presença do pigmento azul de azurite. A proveniência atribuída a todos os outros elementos neste tipo de obras foi já abordada e mantém-se para esta obra, à exceção do silício, que surge aqui numa quantidade relativa apreciável. Recorrendo a análises por XRD realizadas previamente num trabalho de Nuno Gonçalves [41] na elaboração da sua tese de mestrado, são analisadas amostras azuis desta obra retiradas também do manto da virgem. Segundo a sua análise o composto identificado por XRD no manto azul foi a lazurite, indicando portanto que o silício encontrado nas amostras será proveniente do uso do pigmento de azul ultramarino. Fica então a dúvida da proveniência da percentagem de cobre detetada, sendo uma possível, mas improvável justificação, a contaminação de dourados existentes noutras partes da obra, isto é, de liga composto de ouro, prata e cobre.

### 4.3.3 Retábulo do Corpo de Deus

Esta obra data de 1442 e é da autoria do escultor João Afonso [42]. Encontra-se hoje em dia em exposição no Museu Nacional Machado de Castro, em Coimbra. É um retábulo esculpido sobre pedra calcária de Ançã, formado por uma única peça retangular que serve de fundo à escultura a meio relevo de dois anjos ajoelhados segurando o cálice eucarístico, sobreposto pela hóstia com Cristo crucificado.

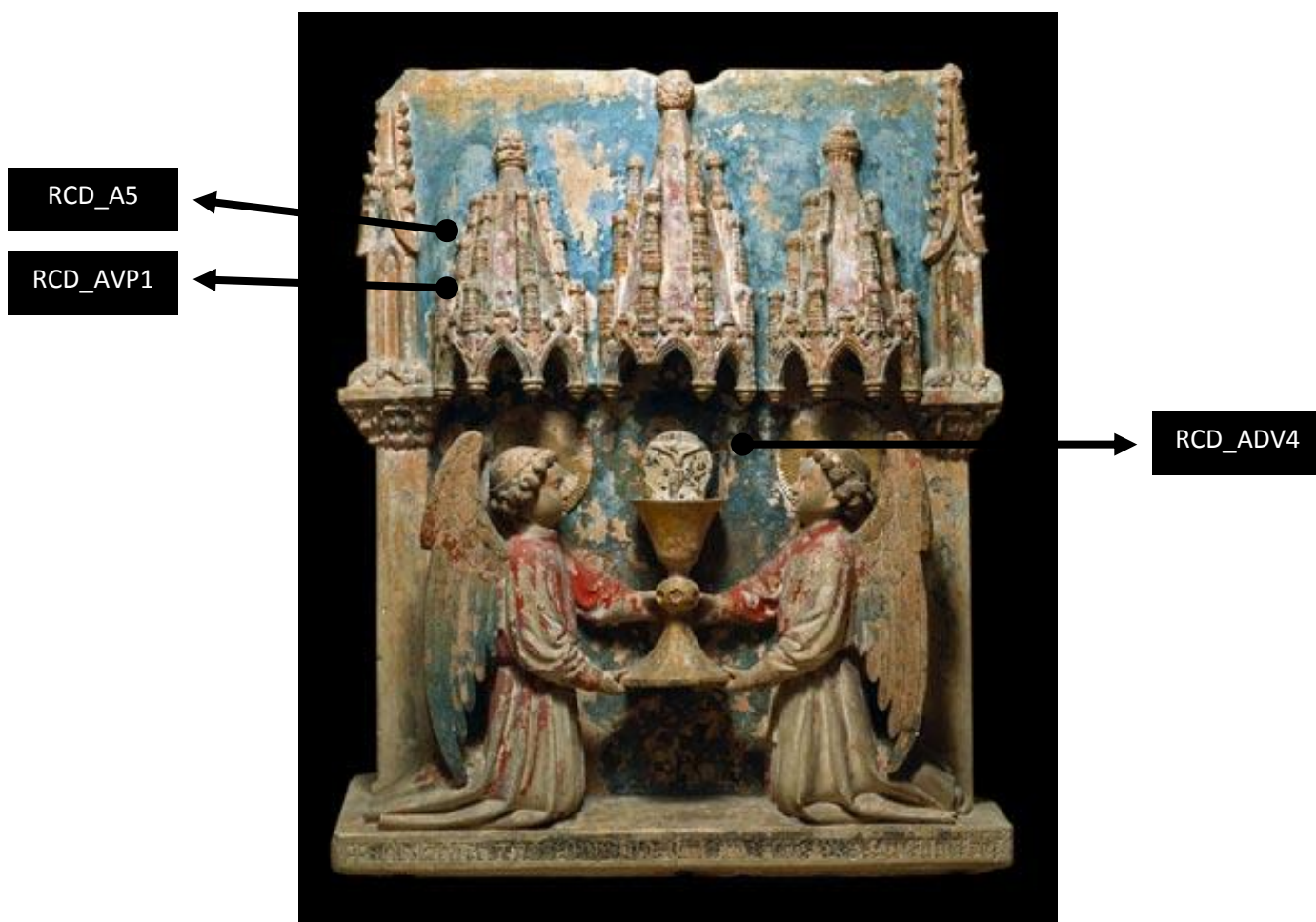


Figura 4.18 - Retábulo de Corpo de Deus e representação do local da obra de onde se retiraram as amostras azuis (Obra catalogada 4023 do MNMC)

A estratigrafia das amostras é descrita na própria designação das abreviaturas de cada uma delas. Assim, a amostra A5 tem apenas uma camada de azul, a amostra AVP1 é composta pela camada à superfície azul, mas por debaixo denota uma vermelha com zonas pretas e a ADV4 demonstra para além da camada superficial azul uma camada intermédia dourada e uma mais profunda de cor vermelha.

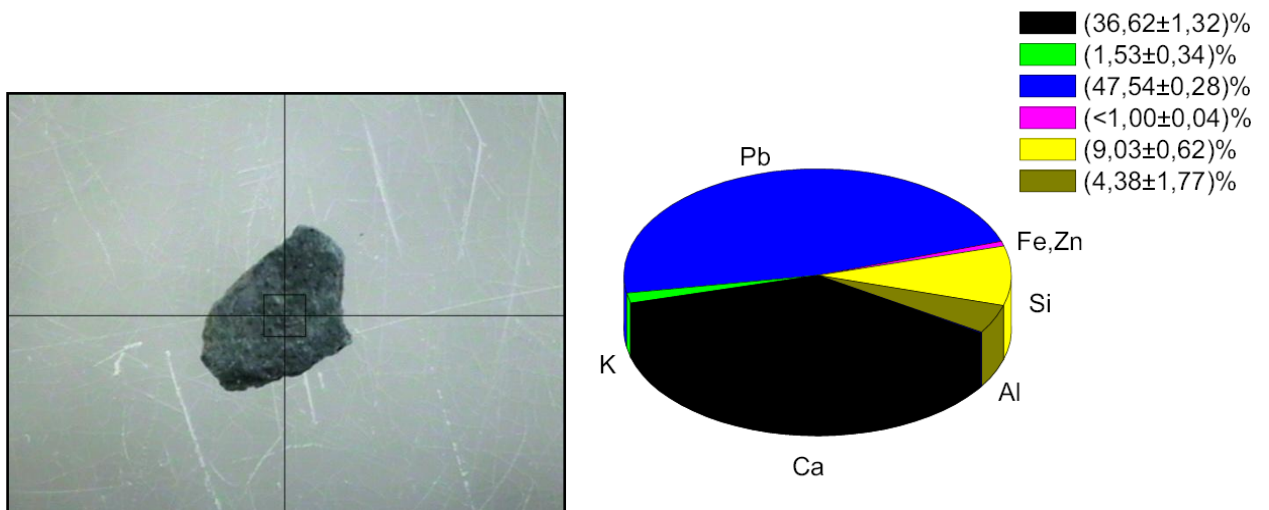


Figura 4.19 - Amostra RCD\_A5 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF

A análise dos resultados desta amostra é simplificada pelo facto de esta apresentar apenas uma camada de pintura, anulando a hipótese de identificação de elementos provenientes de outras camadas de pintura extemporâneas à analisada.

Desprezando os elementos identificados em quantidades inferiores a um ponto percentual e sabendo já as prováveis origens do cálcio e chumbo, o pigmento azul presente nesta amostra poderá ter na sua composição química alumínio, silício e/ou potássio. Contudo, apesar de existirem pigmentos com potássio na sua composição, caso do esmalte, a percentagem de potássio obtida para a amostra RCD\_A5 é muito semelhante àquelas que foram obtidas nas análises do início deste capítulo onde essa parcela de potássio foi atribuída a contaminações da pedra ao longo do tempo. Assim, sobra o alumínio e o silício, indiciando que o pigmento azul usado poderá ser o ultramarino ou o esmalte. O esmalte é um silicato de cobalto e não houve qualquer identificação do elemento cobalto na amostra, pelo que se aponta para o uso do pigmento de azul ultramarino.

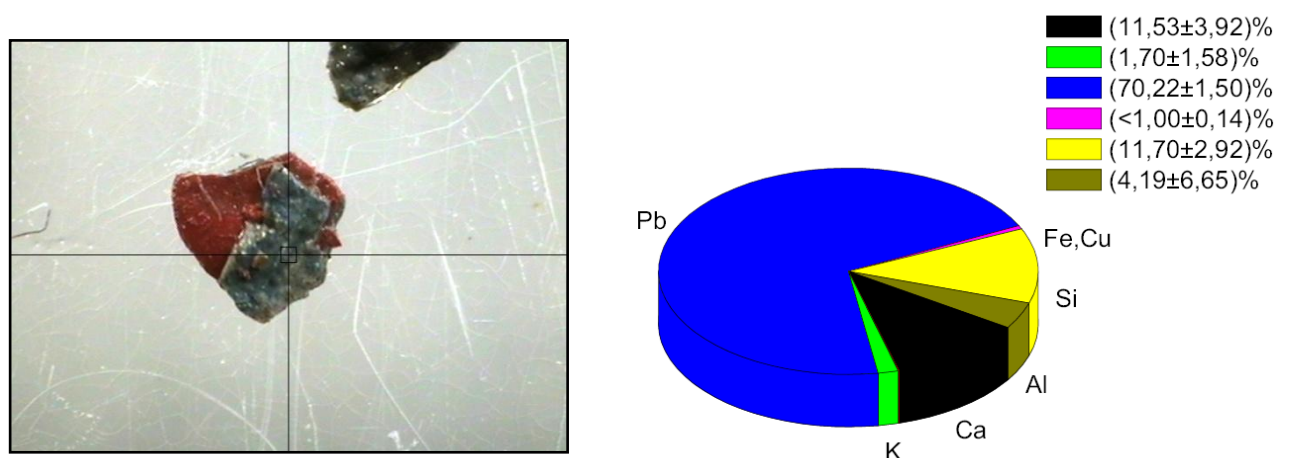


Figura 4.20 - Amostra RCD\_AVP1 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF

Os resultados obtidos revelam uma grande percentagem de chumbo na amostra AVP1. A juntar aos fatores anteriormente observados para a provável origem do chumbo em obras deste tipo, acresce, neste caso particular, o facto da camada azul analisada ser antecedida por uma outra vermelha, que, dados os resultados, deverá ser um vermelho de chumbo ( $Pb_3O_4$ ). As restantes percentagens relativas constatadas vão ao encontro daquilo que foi obtido para a amostra anterior RCD\_A5. De notar os elevados valores para os erros obtidos, que se devem à escolha da pequena área quadrada de análise da amostra, diminuindo as contagens e portanto a certeza da análise.

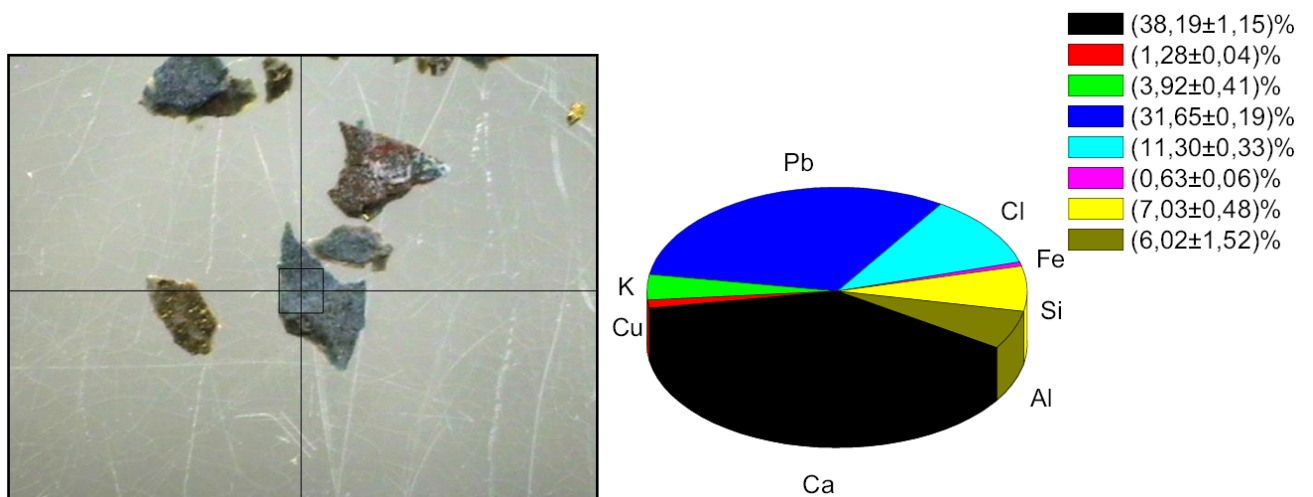


Figura 4.21 - Amostra RCD\_ADV4 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF

Finalmente, os dados obtidos da análise à amostra ADV4 são semelhantes aos que foram obtidos nas outras amostras azuis retiradas desta obra, com especial referência para a percentagem acima do ponto percentual do cobre que poderia ser indício de azurite. Contudo, este pequeno aumento da percentagem de cobre é atribuído à existência da camada dourada na estratigrafia desta amostra cuja liga metálica poderá ter cobre na sua mistura.



### 4.3.4 Túmulo da Rainha Santa Isabel

O túmulo original da Rainha Santa Isabel, que hoje se encontra no Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, juntamente com o túmulo da neta da Rainha Santa são as obras mais ricas em diversidade de pigmentos e estratigrafia que foram analisadas neste estudo.

A criação desta obra remonta ao século XIV e é atribuída ao Mestre Pêro [43], escultor aragonês. Esta peça foi esculpida numa pedra calcária única e desde a sua criação sofreu imensas repinturas, que explicam a multi-estratigrafia das amostras recolhidas do túmulo com cores muito variadas.



*Figura 4.22 - Túmulo original da Rainha Santa Isabel*

Primeiramente, realizou-se a análise qualitativa por XRF ao verso de uma amostra azul de modo a confirmar a informação de que a pedra esculpida é de facto calcário, bem como outras informações adicionais que dessa análise pudessem surgir.

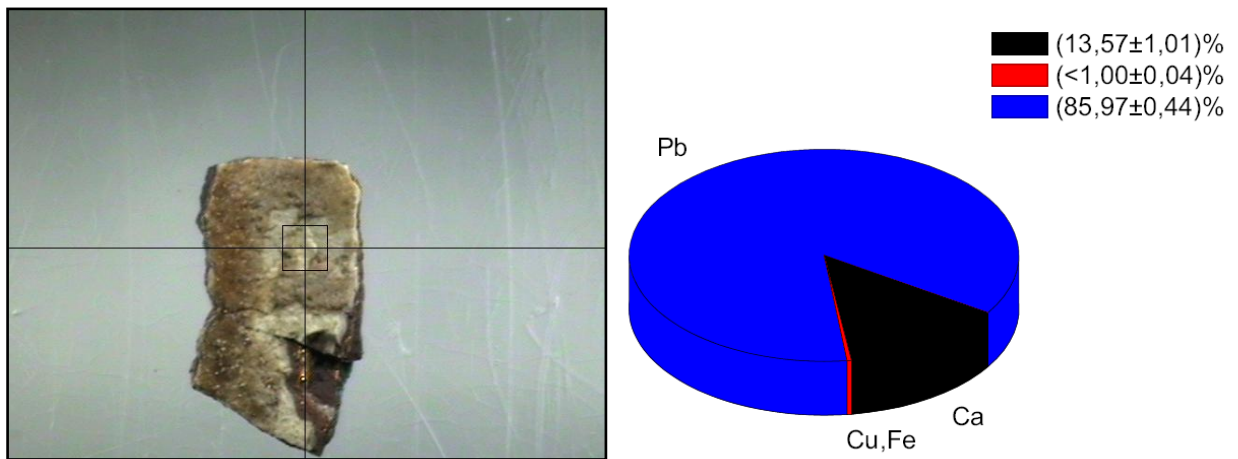


Figura 4.23 - Verso da amostra TRS\_66 e resultados em gráfico circular da análise quantitativa XRF feita à amostra

Os resultados obtidos suportam que a pedra utilizada para construir o túmulo da Rainha Santa foi pedra calcária. O facto da percentagem de chumbo ser tão elevada indicia que nas seguintes análises às amostras azuis do túmulo o elemento chumbo será também identificado e quantificado em percentagens consideráveis.



Figura 4.24 - Face lateral esquerda do túmulo da Rainha Santa de onde foi retirada a amostra TRS\_21

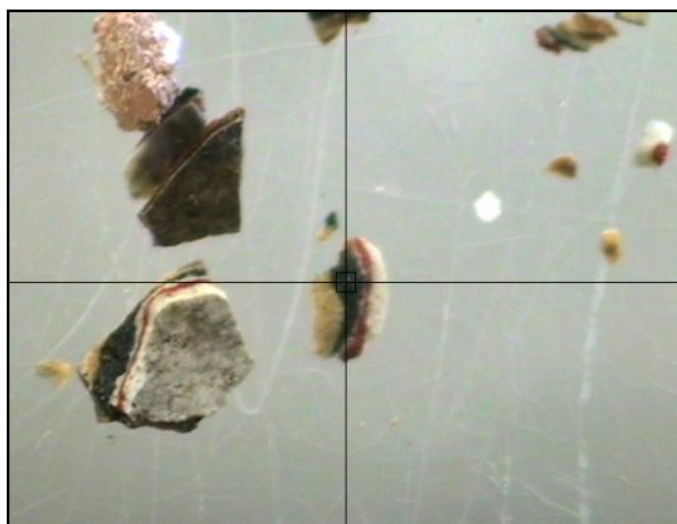


Figura 4.25 - Amostra TRS\_21 analisada em XRF, nomeadamente a sua camada azul

Tabela 4.4 - Resultados da análise quantitativa à camada azul da amostra TRS\_21 por XRF

Elemento	Percentagem relativa de peso (wt%)
Si	11,27±3,26
Cl	4,46±3,12
S	5,72±6,20
K	1,49±1,10
Ca	2,62±1,39
Fe	1,33±0,24
<b>Cu</b>	<b>53,19± 1,01</b>
Ba	1,09 ±0,47
Pb	18,25± 0,78

Esta amostra revela 4 estratos, como se observa na figura 4.25, sendo a mais recente a camada branca já que é esta a cor que se apresenta hoje em dia naquela zona do túmulo (figura 4.24). Assim, o primeiro estrato será apenas pedra calcária, com uma cor amarelada, seguidamente a camada azul, o que indica pertencer à pintura original e ainda outra repintura a vermelho antes da repintura que originou a camada branca atual.

Para o presente estudo foi alvo de especial interesse a análise da camada azul, de modo a identificar o pigmento azul utilizado. Neste caso, a análise XRF quantitativa foi bastante esclarecedora uma vez que a grande percentagem relativa de cobre obtida não deixa margem para dúvida quanto ao facto de o pigmento usado nesta camada ter sido a azurite.



Figura 4.26 - Face frontal do túmulo da Rainha Santa de onde foi retirada a amostra TRS\_59

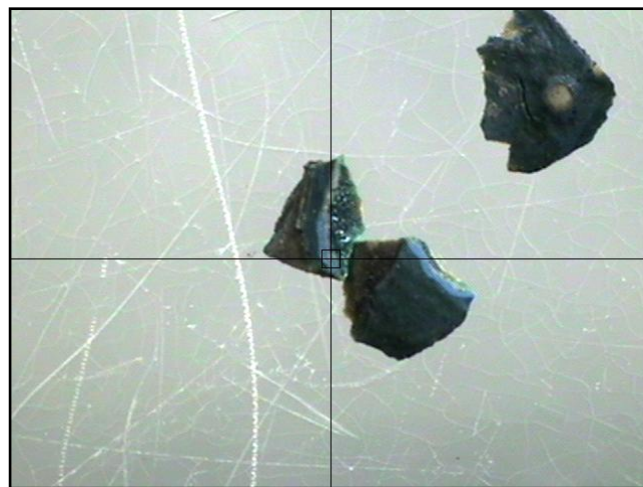


Figura 4.27 - Amostra TRS\_59 analisada em XRF

A estratigrafia nesta amostra é um pouco difícil de determinar já que parecem existir diferentes camadas de pintura, mas todas de cores muito semelhantes, em tons de azul claro, azul-escuro e verde-escuro. Analisou-se aquela que é a cor atual daquela figura do túmulo (figura 4.26), o azul mais claro.

Tabela 4.5 - Amostra TRS\_59 analisada em XRF, nomeadamente a sua camada azul clara

Elemento	Percentagem relativa de peso (wt%)
Cl	5,00±1,41
K	1,55±1,33
Ca	7,75±2,61
Fe	0,77±0,28
<b>Cu</b>	<b>20,17± 0,75</b>
Pb	64,76± 1,45

Mais uma vez, a quantidade elevada de cobre detetada indicia que o azul usado nesta fase de pintura foi a azurite. Além disso, não são identificados outros elementos que pudessem indicar a presença de um outro pigmento azul, como o cobalto (azul de cobalto) ou a combinação de alumínio e silício (ultramarino). Assim, considera-se, com grande grau de certeza, que também este azul é proveniente do pigmento azul da azurite.



TRS\_166

Figura 4.28 - Face lateral direita do túmulo da Rainha Santa e localização de onde foi retirada amostra TRS\_166 analisada em XRF

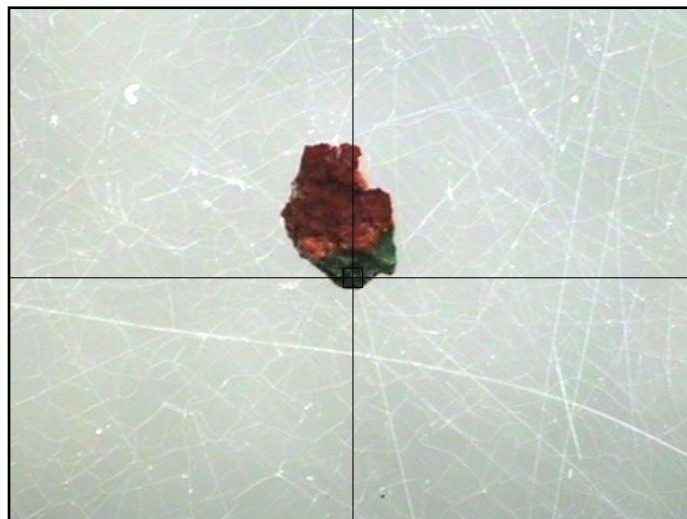


Figura 4.29 - Amostra TRS\_166 analisada em XRF, nomeadamente a sua camada azul

Esta amostra foi retirada da parte traseira da estrutura vermelha sobre a qual descansa a cabeça da Rainha, esculpida no topo do túmulo. Apesar de hoje apresentar a cor vermelha, como se pode facilmente constatar pela figura 4.28, pode também observar-se a sobreposição de cores e concluir que outrora esta parte foi pintada primeiro de azul, depois verde e finalmente vermelho.

Recorrendo à menor área possível de análise por XRF ( $0,2 \times 0,2 \text{ mm}^2$ ), uma vez que a parte da camada azul que se conseguia visualizar era muito pequena, obtiveram-se os seguintes resultados quantitativos em percentagem de peso relativa:

Tabela 4.6 - Amostra TRS\_166 analisada em XRF

Elemento	Percentagem relativa de peso (wt%)
Ca	6,10±1,95
Fe	1,17±0,27
<b>Cu</b>	<b>76,13± 1,52</b>
Ba	2,36±0,92
Pb	14,24± 0,97

Nesta amostra a percentagem relativa do cobre é muito elevada (76,13%), em parte devido ao pigmento de azurite usado nesta camada, mas esta percentagem mais elevada que o normal poderá ser resultado do facto da camada superior à azul que foi analisada ser verde de malaquite, pigmento também composto essencialmente por cobre, aliás, é um pigmento que deriva da azurite. Em suma, analisaram-se amostras de vários pontos distanciados entre si nesta obra e o resultado foi que, em todos os casos, o pigmento azul utilizado terá sido o de azurite.

Apesar dos resultados obtidos por XRF serem bastante constantes e unanimemente apontarem para o uso de azurite como pigmento azul na obra quis-se confrontar essa hipótese com a técnica de espectroscopia Micro-Raman.

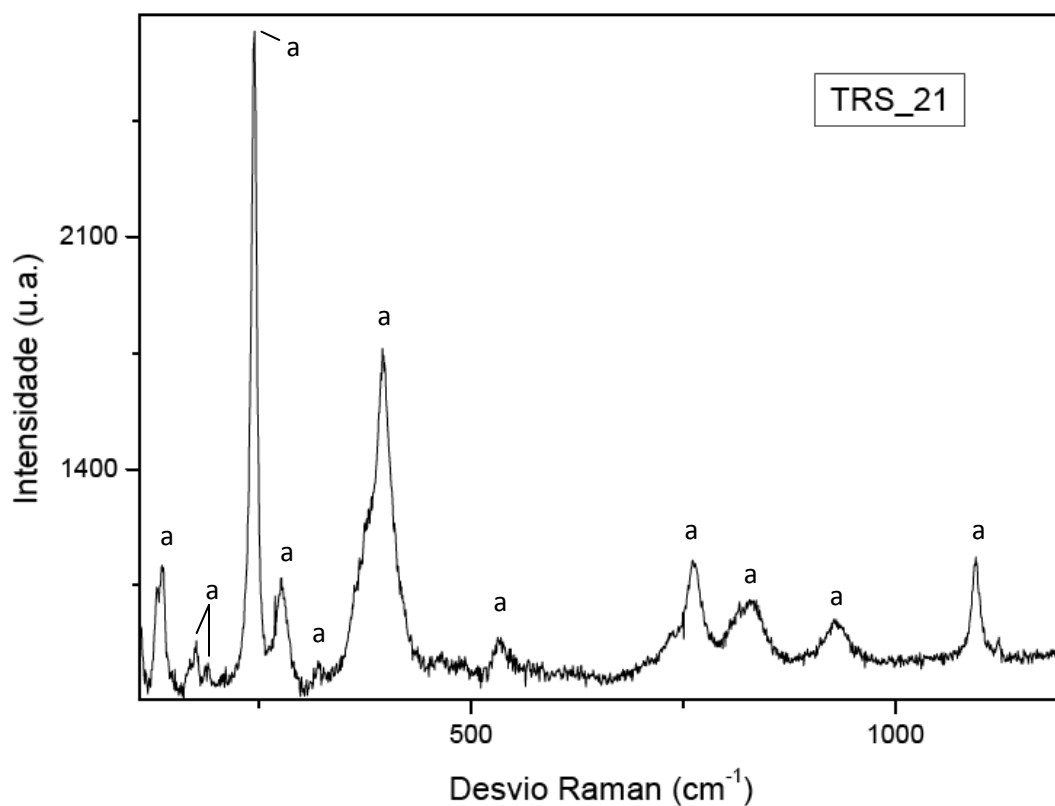


Figura 4.30 - Espectro Raman obtido por análise à amostra TRS\_21. (a) -picos característicos da azurite (Figura 4.4)

O espectro Raman obtido para a área azul analisada da amostra TRS\_21 é claramente identificada como azurite quando este é comparado ao espectro da azurite existente na base de dados utilizada.

Da globalidade de resultados obtidos através destas técnicas pode-se afirmar com um grau de certeza elevado que o pigmento azul utilizado nas pinturas azuis analisadas do túmulo original da Rainha Santa Isabel terá sido o pigmento de azurite.

### 4.3.5 Túmulo da Neta da Rainha Santa Isabel

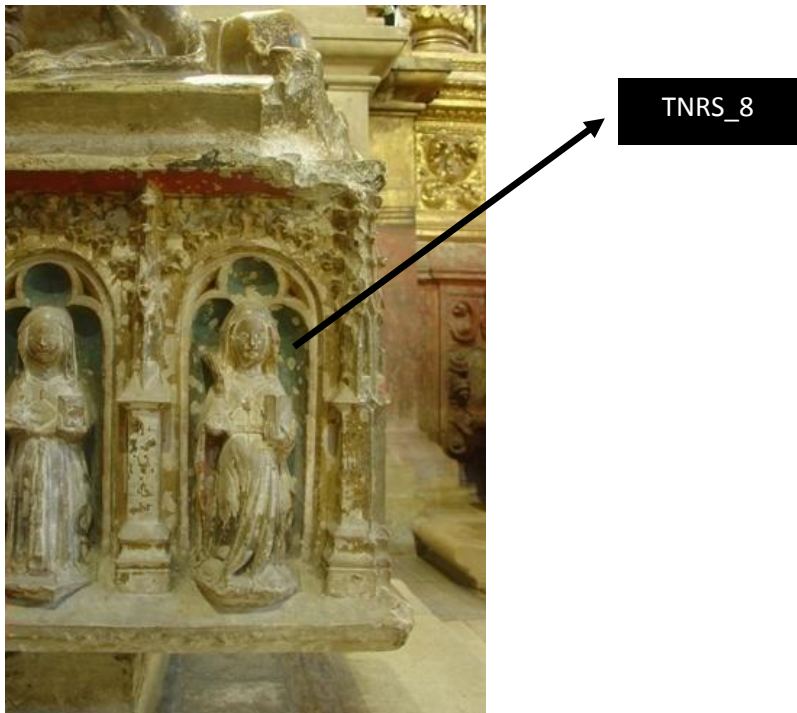
No mosteiro de Santa Clara-a-Nova, além do túmulo original da Rainha Santa encontram-se dois outros túmulos, presumivelmente da mesma época, que se julgam pertencer, um à neta da Rainha Santa Isabel e o outro a Isabel De Úrgel. O túmulo da neta da Rainha Santa Isabel é bem mais pequeno que o da Rainha Santa, pois a infanta terá falecido ainda muito jovem. As informações acerca deste túmulo são escassas, mas pensa-se que será contemporâneo do túmulo da Rainha Santa (século XIV) e terá sido encomendado ao mesmo artista, Mestre Pêro.

À semelhança do túmulo original da Rainha Santa, também este apresenta grande riqueza na estratigrafia das amostras recolhidas, o que leva a crer que também terá sido alvo de trabalhos de repintura ao longo dos séculos, provavelmente nas alturas em que trabalhos semelhantes foram executados no túmulo da Rainha Santa Isabel. Esta estudo poderá dar um contributo quanto a essa questão.

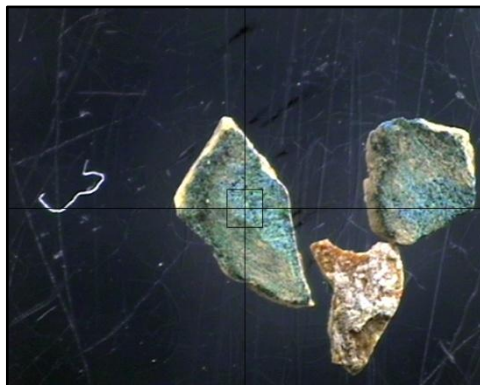


*Figura 4.31 -Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel*





*Figura 4.32 - Face lateral esquerda do túmulo da neta da Rainha Santa e localização de onde foi retirada amostra TNRS\_8 analisada em XRF*



*Figura 4.33 - Amostra TNRS\_8 analisada em XRF*

Tabela 4.7 - Amostra TNRS\_8 analisada em XRF

Elemento	Percentagem relativa de peso (wt%)
K	0,93±0,36
Ca	12,84±0,76
Mn	0,06±0,03
Fe	1,63±0,08
<b>Cu</b>	<b>77,18±0,43</b>
Sr	0,06±0,01
Sb	0,12±0,04
Ba	1,56±0,18
Pb	5,61±0,17

A amostra recolhida do fundo azul de um dos sete nichos da face lateral esquerda do túmulo da neta da Rainha Santa revelou uma grande percentagem relativa de cobre, indiciando mais uma vez que o pigmento usado também terá sido a azurite.



Figura 4.34 - Face lateral direita do túmulo da neta da Rainha Santa e localização de onde foram retiradas as amostras TNRS\_45 e TNRS\_47 analisadas em XRF e SEM

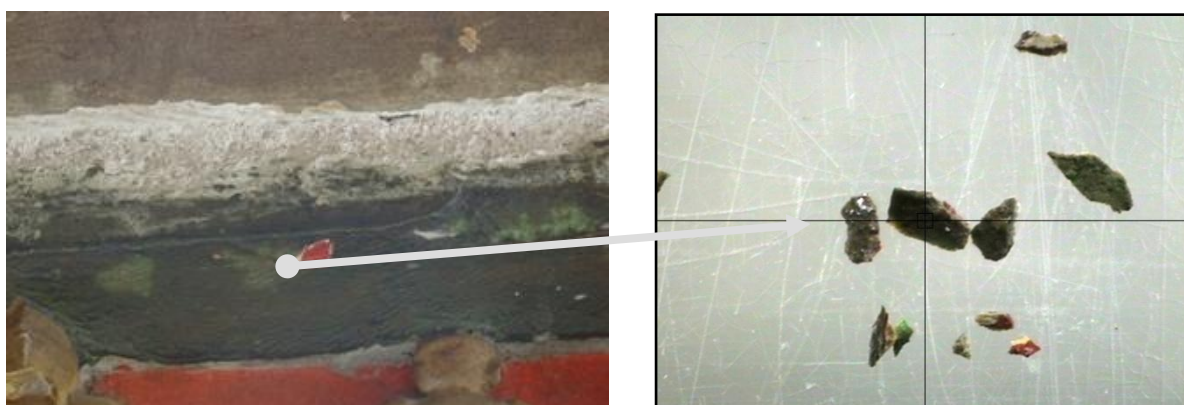


Figura 4.35 - Imagem ampliada da zona do túmulo de onde foi retirada a amostra TNRS\_45 e imagem da amostra obtida na análise XRF

Tabela 4.8 - Amostra TNRS\_45 analisada em XRF

Elemento	Percentagem relativa de peso (wt%)
K	2,28±1,87
Cl	5,51±1,63
Ca	13,97±4,11
Fe	0,50±0,24
<b>Cu</b>	<b>16,60±0,81</b>
Pb	61,15±1,63

Apesar de, nesta amostra, a percentagem relativa do cobre ser bem mais reduzida que na anterior, atribui-se também este azul à utilização do pigmento de azurite, já que essa é a única razão viável para uma percentagem de cobre considerável numa zona do túmulo em que não existem dourados ou outros possíveis compostos com cobre.

A redução na percentagem do cobre deverá ser resultado do aumento da percentagem do chumbo, uma vez que se tratam de percentagens relativas. A análise à estratigrafia desta amostra revelou que por debaixo da camada superficial azul existe uma outra de cor vermelha, atribuída ao pigmento vermelho de chumbo, o que é razão suficiente para explicar estas alterações percentuais, considerando o alto poder penetrativo dos raios-X na amostra.

Este exemplar é bastante interessante ao apresentar, no azul, pequenas manchas verdes, algo bem visível na imagem ampliada da zona de extração da amostra TNRS45 na figura 4.35. Esta cor verde, não sendo proveniente de nenhuma outra camada, deverá ser resultado da degradação da azurite em malaquite, algo bastante comum, já que a malaquite é um pigmento mais estável.

Finalmente, a análise à amostra TNRS\_47 no microscópio ótico revelou uma amostra composta por três camadas, a primeira amarelada, depois a segunda de um azul muito vivo e a mais recente de cor acinzentada.

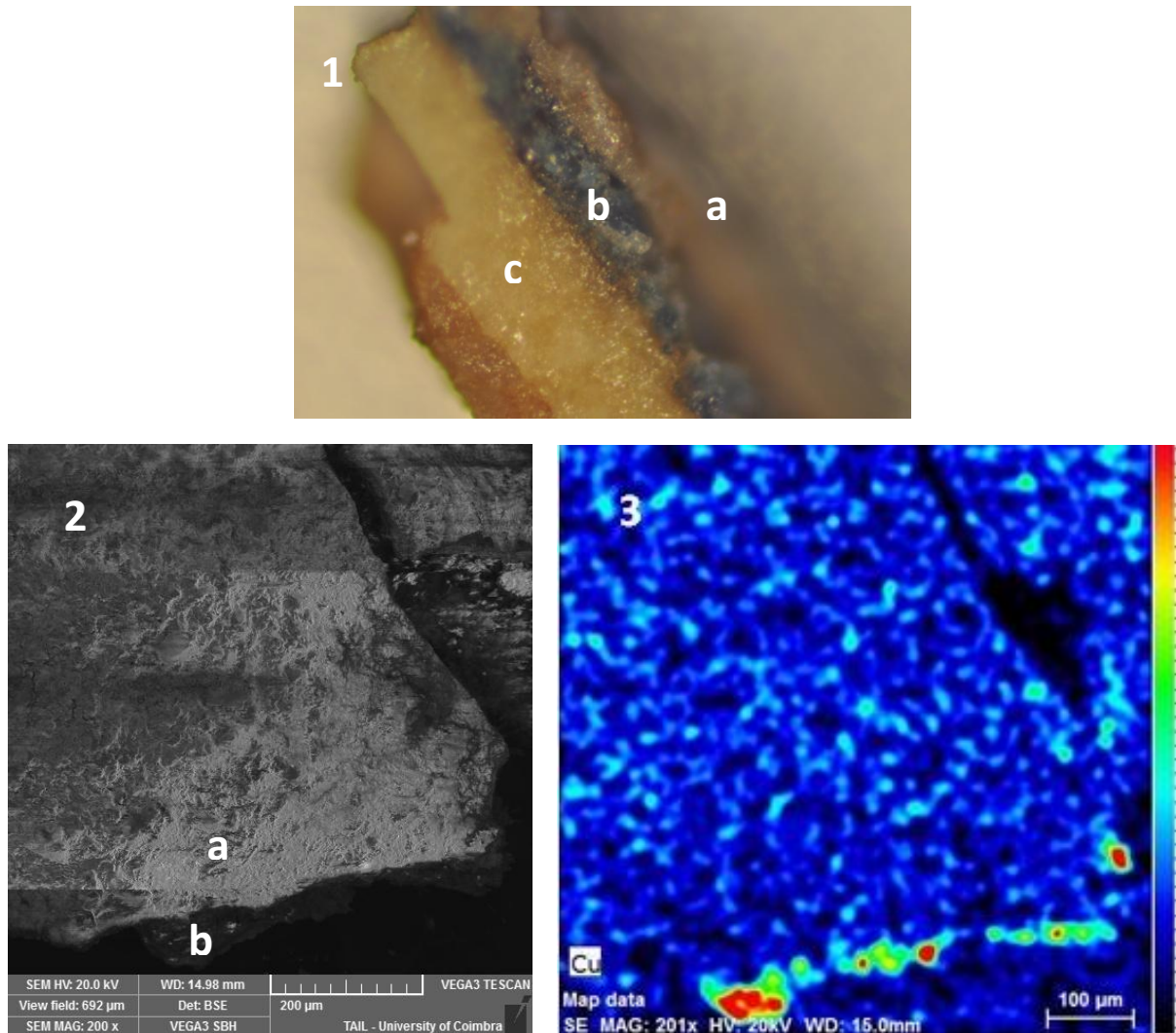


Figura 4.36 - (1)-Imagem da amostra TNRS\_47 ao alto obtida em microscópio ótico (a-camada cinzenta superficial; b-camada azul intermédia; c-camada amarela); (2)Imagem vista de cima da amostra obtida pelo SEM; (3) Distribuição espacial pela superfície da amostra do elemento Cu

Para este estudo, aquela que revela mais interesse será a camada azul, no entanto, a sua análise no XRF não seria possível uma vez que a área visível desta camada é bem mais diminuta que a menor área possível de análise por XRF. Assim, recorreu-se ao microscópio eletrónico, nomeadamente à sua função de análise da distribuição espacial numa amostra de um certo elemento. Neste caso, o elemento com maior interesse de análise é o cobre pois, face aos resultados das amostras anteriores para esta mesma obra, existe uma grande probabilidade de este ser novamente azurite, isto é, carbonato de cobre.

Esta análise revelou, de facto, uma grande concentração de cobre na segunda camada, como se vê na imagem 3 da figura 4.36. Logo, também aqui a camada azul será atribuída ao pigmento da azurite.

## **Capítulo 5.**

# **Conclusões e Trabalho Futuro**

### **5.1 Avaliação da metodologia adotada**

No culminar deste trabalho conclui-se, pelo exposto, que as técnicas utilizadas detêm grande utilidade no meio das Artes. De facto, a fluorescência de raios-X, a espectroscopia Micro-Raman, a microscopia electrónica de varrimento e a difração de raios-X permitiram chegar a resultados bastante conclusivos neste trabalho. O seu contributo foi fundamental não somente enquanto técnicas com capacidades individuais, mas também funcionando como um todo, de um modo complementar.

Na perspectiva de um trabalho futuro, seria de grande interesse complementar este trabalho recorrendo ainda a outras técnicas tais como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a espectroscopia de massa, entre outras de forma a alcançar uma melhor certificação dos resultados obtidos.

### **5.2 Degradação de pigmentos**

Quanto ao estudo da degradação de pigmentos conclui-se que a temperatura tem um papel crucial na decomposição dos mesmos. Para um total de dezoito pigmentos analisados registaram-se transformações de cor e/ou composição química em cinco deles. Os restantes treze não demonstraram quaisquer modificações para temperaturas inferiores a 200°C. Em futuros trabalhos é sugerido que se continue este estudo para temperaturas mais elevadas, pois muitos dos pigmentos analisados revelaram-se estáveis para esta gama de temperaturas, mas para temperaturas mais elevadas devem apresentar alterações.

Neste estudo concluiu-se que enquanto factor isolado a temperatura abaixo dos 200°C não demonstra ser um factor de degradação para os seguintes pigmentos: azul da Prússia, azul ultramarino, branco de titânio, calcite, óxido de zinco, hematite, magnetite, laranja de óxido de ferro, massicot, amarelo de estanho e chumbo, amarelo de óxido de ferro, vermelho de cinábrio e vermelho de chumbo.

Os restantes cinco pigmentos, que demonstraram modificações, foram alvo de um estudo mais aprofundado para essa mesma gama de temperaturas. Concluiu-se que o branco de chumbo amarelou e que alterou significativamente a sua estrutura cristalina. Estas alterações são atribuídas a reações de desidratação e de perda de moléculas de dióxido de carbono.

Também na origem das alterações de fase observadas para o pigmento branco de gesso estiveram processos de desidratação, dando a perda parcial de moléculas de água origem ao composto de bassanite e total ao composto da anidrita.

O pigmento verde de verdigris apresentou também severas alterações face à temperatura. No final dos tratamentos o pigmento apresentava-se com uma cor quase totalmente preta. Tal modificação de cor atribuiu-se à perda de cristalinidade do pigmento que após o último tratamento se apresentava como uma estrutura praticamente amorfa apenas com alguns resquícios de óxido de cobre – tenorite.

Os pigmentos da azurite e malaquite apresentaram uma perda da sua intensidade de cor ao longo dos tratamentos. Pensa-se que essa transformação está relacionada com a perda de cristalinidade dos pigmentos para as temperaturas referenciadas. Alterações na composição química destes pigmentos apenas foram observadas para temperaturas superiores a 200°C e inferior a 250°C, para as quais ambos os pigmentos deram origem ao composto de tenorite. Quanto à transformação de azurite em malaquite ou vice-versa, ficou concluído que não acontecem nas condições a que se realizou este estudo, isto é, para o tratamento de qualquer um dos pigmentos com temperaturas abaixo dos 250°C.

Como foi referido, todas as alterações registadas são fruto de reações irreversíveis. Ora, para trabalho futuro seria interessante explorar a degradação dos pigmentos com a temperatura sem interrupções entre os tratamentos e as medições XRD. Tal seria possível através de um equipamento capaz de incorporar um difractómetro e um forno na sua constituição, de modo a ser possível a análise sem queda de temperatura.

Uma outra proposta para trabalho no futuro será o estudo dos pigmentos analisados para um outro factor de degradação, como a radiação ultravioleta ou humidade. Assim poder-se-ia criar uma base de dados ainda melhor para uma grande variedade de pigmentos face a diferentes factores de degradação.

### **5.3 Identificação de pigmentos em obras de arte**

Tendo em vista o melhor conhecimento das técnicas e do equipamento quis-se explorar a possibilidade de identificar os pigmentos de cor azul das camadas de pintura de cinco obras de arte. Após todas as análises e comparados os resultados das diferentes técnicas, chegou-se à conclusão que na maioria destas obras o pigmento azul de azurite foi o utilizado por parte do artista para colorir as obras.

As amostras azuis analisadas da Torre de Almedina e dos túmulos da Rainha Santa Isabel e da sua neta foram unanimemente atribuídas ao uso do pigmento de azurite. As análises quantitativas de todas essas amostras por XRF revelaram uma grande quantidade relativa de cobre, sugerindo a presença do pigmento de azurite. As análises posteriores a essas amostras por via das outras técnicas vieram reforçar essa hipótese, não deixando muitas dúvidas quanto

ao uso do pigmento azul de azurite por parte dos artistas responsáveis pelas obras de pintura nestas três obras.

Quanto à obra do *Lactatio* da Virgem com o Menino a conclusão do pigmento azul utilizado foi mais dúbia. As análises quantitativas por XRF não foram muito esclarecedoras, sendo que apontavam para consideráveis percentagens de cobre e silício indiciando a possível existência de azurite (carbonato de cobre) ou de azul ultramarino (aluminossilicato de sódio). Por confronto com análises XRD feitas previamente a algumas dessas amostras, conclui-se que se trata do pigmento de azul ultramarino. Num trabalho futuros seria interessante ainda complementar a análise desta obra com mais técnicas e uma maior quantidade de amostras de modo a se conseguir clarificar a proveniência da percentagem de cobre obtida.

Por fim, para a obra Retábulo de Corpo de Deus verificou-se que o azul utilizado pelo artista terá sido o pigmento de azul ultramarino. As análises quantitativas das amostras foram bastante consistentes, apresentando sempre percentagens relativas consideráveis de silício e alumínio, indiciando a presença da lazurite, isto é, do pigmento azul ultramarino.

Num trabalho futuro seria ainda interessante analisar deste mesmo modo outras camadas de cores diferentes destas obras. Deste modo cria-se uma forte documentação acerca dos pigmentos utilizados nas obras, o que poderá ser muito útil para eventuais trabalhos de restauro.





## Bibliografia

- [1] Calia, A., Colangiuli, D., Lettieri, M., Quarta, G. e Masieri, M. (2016). Microscopic techniques and a multi-analytical approach to study the fire damage of the painted stuccoes from the Petruzzelli Theatre. *Microchemical Journal*, 126, 42–53
- [2] Dik, J., Janssens, K., Snickt, G. Van Der, Loeff, L. Van Der, Rickers, K e Cotte, M. (2008). Visualization of Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping. *Analytical Chemistry*, 80, 6436–6442
- [3] Science Diction: How “X-Ray” Got Its “X.” (2010, Junho). Retirado de <http://www.npr.org/templates/story/story.php?storyId=127932774>
- [4] Beckhoff, B., Kanngießler, B., Langhoff, N., Wedell, R. e Wolff, H. (2005) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Berlim, Alemanha: Springer
- [5] High Sensitivity XRF Analyzer EA6000VX \_ Hitachi High-Technologies GLOBAL. Retirado a Agosto de 2016 de [http://www.hitachi-hightech.com/global/product\\_detail/?pn=ana-ea6000vx](http://www.hitachi-hightech.com/global/product_detail/?pn=ana-ea6000vx)
- [6] Descriptions: Hitachi High-Technologies GLOBAL. Retirado a Agosto de 2016 de <http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/xrf/descriptions/index.html/>
- [7] Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E. e Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Nova Iorque, Nova Iorque: Kluwer Academic / Plenum Publishers
- [8] Desiraju, G. R. (2008). The Raman Effect. *Nature India*, 1–3. <http://doi.org/10.1038/nindia.2008.302>
- [9] SKCchemistry - Infra red Spectroscopy [Imagem online]. Retirado em Agosto de 2016 de <https://skcchemistry.wikispaces.com/Infra+red+Spectroscopy>
- [10] PAUL P. EWALD, A PIONEER IN CRYSTAL ANALYSIS. (1985, Setembro). Retirado de <http://www.nytimes.com/1985/09/07/us/paul-p-ewald-a-pioneer-in-crystal-analysis.html>
- [11] Eckert, M. (2012). Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen Der Physik*, 524(5), 83–85
- [12] Biographical outlines [Imagem online]. Retirado em Agosto de 2016 de [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_10-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_10-en.html)
- [13] Brady, H. (2015, Dezembro). A Father, a Son, and a Nobel Prize. Retirado de <http://siarchives.si.edu/blog/nobel-prize-bragg>
- [14] Estrutura dos sólidos cristalinos [Imagem online]. Retirado em Agosto de 2016 de <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgafUAF/estrutura-dos-solidos-cristalinos>
- [15] Blake, A. J., Clegg, W., Cole, J. M., Evans, J. S. O., Main, P., Parsons, S. e Watkin, D. J. (2009). *Crystal Structure Analysis Principles and Practice*. Nova Iorque, Nova Iorque: Oxford

- [16] Bruker\_ X-ray Diffraction and Scattering \_ AXS Bruker. Retirado de <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction.html>
- [17] Pigments through the Ages - Overview - ZincWhite. Retirado de <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/zincwhite.html>
- [18] Pigments through the Ages - Overview - LeadWhite. Retirado de <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/leadwhite.html>
- [19] Lussier, S. M. e Smith, G. D. (2016). A review of the phenomenon of lead white darkening and its conversion. *Studies in Conservation*, 3630, 41-53
- [20] Sawada, Y., Sakurai, O., Kato, M. e Uematsu, K. (1980). THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROCERUSSITE IN CARBON DIOXIDE ATMOSPHERE. *Thermochimica Acta*, 37, 79-88
- [21] Krivovichev, S. V. e Burns, P.C. (2000). Crystal chemistry of basic lead carbonates. *Mineralogical Magazine*, 64, 1063–1068
- [22] G. Pannetier, S. Fenoste and L. Davignon, Bull Sot. Chim. Fr. (1965), 109.
- [23] Ramos, M. C. (2011). *O GESSO NA ESCULTURA CONTEMPORÂNEA: A História e as técnicas*. Universidade de Lisboa
- [24] Mirwald, P. W. (2008). Experimental study of the dehydration reactions gypsum-bassanite and bassanite-anhydrite at high pressure: Indication of anomalous behavior of H<sub>2</sub>O at high pressure in the temperature range of 50 – 300 ° C. *The Journal of Chemical Physics*, 74502
- [25] Lager, G. A., Armbruster, T., Rotella, F. J., J.D.Jorgensen, & D.G.Hinks. (1982). A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum. *American Mineralogist*, 69, 910–918
- [26] Sarma, L. P., Prasad, P. S. R. e Ravikumar, N. (1998). Raman Spectroscopic Study of Phase Transitions in Natural Gypsum. *Journal of Raman Spectroscopy*, 856, 851–853
- [27] Chaplin, T. D., Clark, R. J. H., & Scott, D. A. (2006). Study by Raman microscopy of nine variants of the green – blue pigment verdigris. *Journal of Raman Spectroscopy*, 223–229
- [28] Kuehn, H. (2012). Verdigris and Copper Resinate. *Studies in Conservation*, 15(1), 12–36
- [29] Pigments through the Ages - Overview - Verdigris. Retirado de <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/verdigris.html>
- [30] Lin, Z., Han, D., & Li, S. (2012). Study on thermal decomposition of copper ( II ) acetate monohydrate in air. *J Therm Anal Calorim*, 471–475. <http://doi.org/10.1007/s10973-011-1454-4>
- [31] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98
- [32] E. Mattei, G. de Vivo, A. De Santis, C. Gaetani, C. P. e Santamaria, U. (2007). Raman spectroscopic analysis of azurite blackening. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 302-306
- [33] William, I. e Brown, M. (1984). Thermal decomposition of the basic copper carbonates malachite and azurite. *Thermochimica Acta*, 6031,23-32

- [34] Vink, B. W. (1986). Stability relations of malachite and azurite. *Mineralogical Magazine*, 50, 41–47
- [35] Cozinha da Pintura\_ Pigmentos parte III\_ Renascença e Era de Ouro da Pintura. Retirado de em Agosto de 2016 de [http://www.cozinhadapintura.com/2011/01/pigmentos-parte-iii-renascenca-e-era-de\\_10.html](http://www.cozinhadapintura.com/2011/01/pigmentos-parte-iii-renascenca-e-era-de_10.html)
- [36] Bouchard, M. e Smith, D. C. (2003). Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(10), 2247–2266
- [37] Vermeer's Palette\_ Smalt. Retirado em Agosto de 2016 de [http://www.essentialvermeer.com/palette/palette\\_smalt.html#.V-G6aNQrKt8](http://www.essentialvermeer.com/palette/palette_smalt.html#.V-G6aNQrKt8)
- [38] Cozinha da Pintura\_ Pigmentos parte III\_ Renascença e Era de Ouro da Pintura. (2011). Retirado de [http://www.cozinhadapintura.com/2011/01/pigmentos-parte-iii-renascenca-e-era-de\\_10.html](http://www.cozinhadapintura.com/2011/01/pigmentos-parte-iii-renascenca-e-era-de_10.html)
- [39] Pigments through the Ages - Overview - Prussian Blue. Retirado de <http://www.webexhibits.org/pigments/individ/overview/malachite.html>
- [40] Castelos e Muralhas do Mondego. Retirado em Agosto de 2016 de <http://www.castelosemuralhasdomondego.pt/website/torre-de-almedina>
- [41] Gonçalves, N. (2007). *Estudo e análise de uma obra de arte da escola de João de Ruão através de Difração de Raios-X* (Dissertação de Mestrado). Universidade de Coimbra
- [42] Museu Nacional Machado de Castro - Retábulo do Corpo de Deus. Retirado de <http://museumachadocastro.pt/pt-PT/colecoes/escultura/ContentDetail.aspx?id=133>
- [43] Museu Nacional Machado de Castro - Mestre Pêro - O escultor da rainha. Retirado de <http://www.museumachadocastro.pt/en-GB/exhibitions/past/ContentDetail.aspx?id=1091>