



Ana Maria Rodrigues Peneda

AUTENTICAÇÃO DE OBRAS DE ARTE POR MICROSCOPIA DE RAMAN

Mestrado em Química Forense

Departamento de Química

FCTUC

Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ana Maria Rodrigues Peneda

AUTENTICAÇÃO DE OBRAS DE ARTE POR MICROSCOPIA DE RAMAN

Dissertação apresentada para provas de

Mestrado em Química Forense

Orientador: Prof. Doutor Rui Fausto M. R. S. Lourenço

Co-orientadora: Dra. Fernanda M. R. Alves

Setembro de 2017

Universidade de Coimbra

“The future belongs to those who believe in the beauty of their dreams.”

Eleanor Roosevelt

Agradecimentos

O Mestrado em Química Forense foi uma etapa que exigiu muito esforço, dedicação e adaptação. Os desafios foram inevitáveis e difíceis, e conseqüentemente, as conquistas tornaram-se ainda mais valiosas e especiais. Na conclusão deste ciclo de estudos, quero dar o reconhecimento devido a todos aqueles que tiveram um papel fundamental no meu percurso acadêmico, destes últimos dois anos.

Ao Prof. Doutor Rui Fausto, quero agradecer pela orientação, disponibilidade, apoio e ensinamentos prestados ao longo deste projeto. O seu legado profissional é admirável e inspirador. Não posso deixar de mencionar também, a sua simpatia e sentido de humor, que alegraram alguns dias mais “cinzentos”.

À Dra. Fernanda Alves e ao Dr. Pedro Ferrão, que possibilitaram o meu trabalho com o Museu Nacional Machado de Castro, agradeço toda a ajuda preciosa e a boa disposição, especialmente durante aquelas longas horas de trabalho no laboratório.

À Prof. Doutora Maria Ermelinda Eusébio, obrigada pelo seu trabalho, ensinamentos e dedicação, enquanto coordenadora do Mestrado e docente.

Ao Mestre Bernardo Albuquerque Nogueira, um enorme obrigado por todo o acompanhamento ao longo deste ano. Sem as suas contribuições para este projeto, como os ensinamentos, a disponibilidade, a paciência e apoio, o resultado não seria o mesmo.

É importante também, deixar um agradecimento especial à Polícia Judiciária, em particular, aos agentes que escoltaram as peças e à companhia de seguros Lusitânia, que tornaram possível o estudo das obras de arte mais valiosas.

Aos meus amigos, com os quais partilhei momentos inesquecíveis, que já deixam sentimentos de nostalgia. Obrigada também pela união nas “revoltas e sofrimentos”, que tornaram acontecimentos menos bons, em histórias divertidas.

Ao Gustavo, por todo o apoio, carinho, amizade e ajuda, ao longo destes dois anos. A presença constante e as palavras de apoio foram essenciais para conseguir ultrapassar os desafios.

Por último, um agradecimento muito especial aos meus pais, por todos estes anos de incentivos, conselhos, dedicação e carinho. Não há palavras suficientes que descrevam a minha gratidão por tudo o que fizeram por mim, a todos os níveis. Espero conseguir retribuir.

Com o apoio de:



Índice

Índice	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Capítulo 1	3
Introdução	3
1.1. Autenticação de obras de arte.....	3
1.2. Museu Nacional Machado de Castro	6
1.3. Tesouro da Rainha Santa.....	7
1.4. Outras peças	8
1.5. Elementos de estudo das peças.....	12
1.5.1. Pedras preciosas (gemas).....	13
1.5.2. Pigmentos	15
1.5.3. Esmalte	16
1.6. Espectroscopia de Raman.....	17
Capítulo 2	25
Materiais e Métodos.....	25
Capítulo 3	29
Resultados e Discussão	29
3.1. Relicário de Santo Lenho	29
3.2. Cruz processional de prata e jaspe	35
3.3. Escultura “Virgem – Relicário”	36
3.4. Colar da Rainha Santa	37
3.5. Coroa de imagem pequena	45

3.6. Livro “Vida da Rainha Santa”	48
3.7. Colar gramalheira	54
3.8. Placa “Virgem – Mater Dei”	57
3.10. Medalhão com a imagem de D. Pedro	63
3.11. Caldeirinha	64
3.12. Cruz de cristal de rocha	66
3.13. Escultura de São Nicolau	67
3.14. Báculo de São Teotónio	69
3.15. Coroa de imagem grande.....	69
3.16. Brinco de ouro em forma de gota.....	71
3.17. Colar em prata com pendente.....	72
3.18. Brinco de ouro com diamantes.....	73
Capítulo 4	77
Conclusão.....	77
Bibliografia.....	81

Resumo

A autenticação de obras de arte é um tema relevante, não só em contexto artístico, como também em contexto forense. A crescente necessidade de esclarecimento de questões legais, relacionadas com violação, contrafação, roubo e tráfico de objetos pertencentes ao património histórico e cultural, implica o desenvolvimento de estudos que possibilitem avaliações rigorosas e não destrutivas de peças artísticas.

Nesta tese de mestrado procedeu-se ao estudo de diversas peças das coleções de ourivesaria do Museu Nacional Machado de Castro (destacando-se o “Tesouro da Rainha Santa), com a finalidade de as autenticar e caracterizar. Para tal, procedeu-se à análise de componentes das peças (pigmentos, pedras preciosas e esmaltes) por Microspectroscopia de Raman.

A caracterização foi conseguida através da obtenção de espectros de Raman para cada tipo de material analisado, comparando-os com espectros presentes na literatura e bases de dados fidedignas. A caracterização cronológica foi também possível, uma vez que a utilização de alguns materiais na produção de obras de arte é muito característica para determinados períodos históricos.

Palavras-chave: Microscopia de Raman; Autenticação; Obras de Arte; Gemas; Pigmentos; Esmaltes; Rainha Santa.

Abstract

Authentication of works of art is a relevant subject, not only in artistic context, but also in forensic context. The growing need for clarification of legal issues related to violation, forging, theft and trafficking of items that belong to the historical and cultural heritage, infers the development of studies that allow rigorous and non-destructive evaluations of artistic pieces.

In this master's thesis, several pieces of the jewelry's collections of the Museu Nacional Machado de Castro (highlighting the "Treasure of the Holy Queen") were studied, with the purpose of authenticating and characterizing them. For this, the components of these art pieces (pigments, precious gemstones and enamels) were analyzed by Raman Microspectroscopy.

The characterization was achieved by obtaining Raman spectra for each type of material analyzed, comparing them with spectra present in the literature and reliable databases. Chronological characterization was also possible, since the use of some materials in the manufacturing of works of art is very particular for certain historical periods.

Keywords: Raman Microscopy; Authentication; Works of Art; Gems; Pigments; Enamel; Holy Queen.

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1

Introdução

1.1. Autenticação de obras de arte

A autenticação de obras de arte é entendida como sendo um extenso processo de questionamentos. Quais os materiais constituintes? Correspondem estes aos utilizados na época da confecção? Qual o método de confecção? No caso de uma pintura, quais os pigmentos utilizados? No caso de peças de joalheria, qual a classe das gemas? Pode existir degradação? É exequível determinar se a peça é verdadeira? Estas são apenas algumas questões formuladas aquando da autenticação de peças artísticas, sobretudo durante um estudo químico.^{1,2}

O Património Histórico e Cultural refere-se a um conjunto de bens que caracterizam uma civilização, uma época histórica associada a uma determinada localização geográfica ou até os valores éticos e sociológicos de um povo. Desempenha um papel único e insubstituível na identificação dos povos e da sua identidade cultural, funcionando como uma espécie de impressão digital dos mesmos. A preservação deste património é indispensável devido à necessidade da sua transmissão para as gerações futuras. Deste conceito surge a Ciência da Conservação, que engloba metodologias associadas às ciências humanas e exatas que definem estratégias de prevenção à degradação, conservação e autenticação. Esta última é a temática central deste projeto.³

Paralelamente à criação de museus (como se conhecem atualmente), em meados do século XVII, a noção de autenticação de obras alusiva à comprovação da genuinidade de uma obra de arte tornou-se familiar. É pouco depois deste período que as peças passam a ser avaliadas como investimento financeiro, o que implica que obras genuínas

apresentem valores altíssimos no mercado da arte. Como consequência, acrescem-se as práticas ilegais de aquisição e comércio.

Os peritos especializados na análise das obras de arte eram conhecidos como curadores, antiquários e historiadores da arte. O “olhar apurado” para examinar uma obra artística era o essencial para o diagnóstico da sua genuinidade. Quando emergiram técnicas científicas para o estudo destes materiais, os peritos observaram algumas das suas interpretações serem contraditas. Processos civis e penais tiveram lugar devido aos seus erros, o que levou à desacreditação das autenticações baseadas unicamente em impressões estilísticas e, conseqüentemente, à união interdisciplinar das diferentes áreas para dar resposta a questões relativas a comprovações artísticas. Na figura 1.1, apresentam-se exemplos da aplicação desta união.³



Figura 1.1. Exemplos de obras de arte autenticadas.²

Os estudos científicos tornaram-se ferramentas analíticas para o estudo de obras de arte a partir do século XIX, sendo que o seu uso para esta finalidade intensificou-se notavelmente nos séculos XX e XXI. A introdução de laboratórios de análise científica e conservação em instituições museológicas, traduções de manuais técnico artísticos

antigos, submissão de obras de arte a exame científicos para a identificação de materiais e técnicas usadas na produção das obras e trabalhos realizados por cientistas em parceria com historiadores de arte são algumas das práticas que orientaram a atuação das ciências humanas e exatas na autenticação de obras de arte.⁴

O estudo destas peças com o objetivo de esclarecer questões legais (como a autenticidade) é uma prática em ascensão. A violação, contrafação, roubo e tráfico desta propriedade intelectual é uma atividade comum e altamente lucrativa. Neste contexto, a necessidade de avaliações mais rigorosas que suportem as apreciações de especialistas em arte para a certificação destas obras é clara.⁵

A condição principal que se impõe na autenticação química é que a metodologia aplicada seja não destrutiva. A amostragem não deverá afetar a obra de modo irreversível, devido à impossibilidade de reposição e ao seu inquestionável valor histórico, artístico, simbólico e económico. Daqui surge a Microspectroscopia de Raman como uma ferramenta valiosa para este tipo de estudos. Os fundamentos desta técnica, que constitui a base de trabalho dos estudos realizados neste projeto de mestrado, serão descritos mais adiante nesta tese.⁴

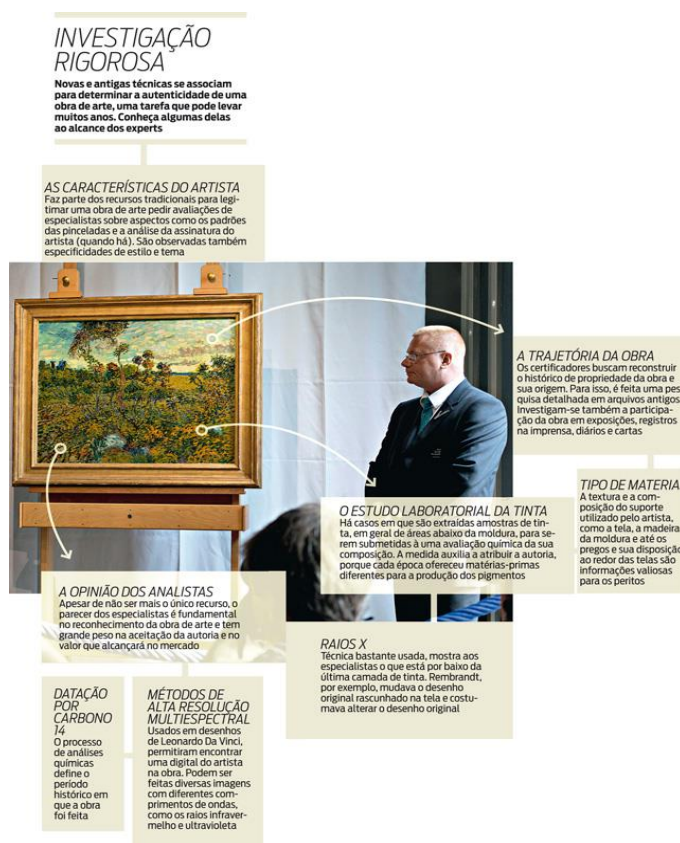


Figura 1.2. Ilustração de alguns parâmetros a ter em conta na autenticação de obras de arte.²

A figura 1.2 fornece indicação sobre alguns elementos indispensáveis na investigação de obras de arte.

A autenticidade pode ser avaliada através da análise de pigmentos e pedras preciosas, podendo ser feita a correspondência entre a época de introdução destes elementos e a das atribuídas à obra. O presente trabalho articula este contexto com a técnica supradita.

Posto isto, deve referir-se que a relevância forense do tema deste trabalho é incontestável. Pretende-se, desta forma, com o presente estudo, contribuir para o progresso e fundamentação deste tipo de abordagem experimental à análise forense de obras de arte.

1.2. Museu Nacional Machado de Castro

O Museu Nacional Machado de Castro é um museu de belas artes localizado em Coimbra. A sua designação é uma homenagem ao escultor Joaquim Machado de Castro. A sua abertura ao público ocorreu a 11 de outubro de 1913, contando, portanto, com mais de 100 anos de história.

O seu espólio é composto por importantíssimos núcleos de escultura, arqueologia, pintura e artes decorativas. Tem a si agregados um criptopórtico romano, datado do século I, e um antigo espaço episcopal, cujas primeiras edificações poderão datar dos séculos XI e XII.⁶

Este projeto insere-se no estudo da marcante e vasta coleção de ourivesaria e joalharia, pertencente a este museu.

1.3. Tesouro da Rainha Santa

As peças com maior relevância neste estudo pertencem ao conhecido Tesouro da Rainha Santa. É um conjunto de peças de ourivesaria que pertenceram à Rainha Dona Isabel, esposa de D. Diniz, rei de Portugal. Estas foram algumas das peças por ela deixadas em testamento ao Mosteiro de Santa Clara de Coimbra. Em 1912, foram integradas nas coleções do Museu Nacional Machado de Castro.⁷

O Tesouro é constituído por três alfaias religiosas (escultura, cruz e relicário) e uma peça de adorno pessoal (colar decorado com gemas). Possui um elevado valor histórico e espiritual, sendo presado pela sua qualidade artística e raridade dentro do panorama da ourivesaria medieval peninsular, em particular da primeira metade do século XIV.^{8,9}

Compreensivelmente, tem despertado o interesse do público e de historiadores, tendo sido já alvo de estudos e referências em bibliografia especializada.⁹ No entanto, a nível de análises químicas, este é um estudo pioneiro.

Nas figuras 1.3 – 1.5 apresentam-se as peças em estudo, inseridas neste conjunto artístico tão peculiar.



Figura 1.3. Relicário de Santo Lenho de prata e coral (53,2x20 cm).



Figura 1.4. Cruz processional de prata e jaspe (47,5x31,2 cm).



Figura 1.5. Virgem-Relicário.
Escultura de prata (86,5x33 cm).



Figura 1.6. Colar de ouro com pedras preciosas
e vidros. (49,5 cm)

Relativamente a estas peças, pretendem-se caracterizar alguns dos elementos que as constituem. Para a peça apresentada na figura 1.3, o coral, os esmaltes e a pintura. Para a da figura 1.4, o jaspé e as pedras preciosas. Para a da figura 1.5, os vestígios de uma matéria verde. E, por último, para a da figura 1.6, todas as gemas e vidros.

1.4. Outras peças

De modo a complementar este estudo consideraram-se ainda mais catorze peças museológicas. Estas advêm de épocas distintas, compreendidas entre os séculos XIII e XIX. Encontram-se, abaixo, numeradas e descritas.⁷

1. Coroa de imagem do século XVII, de prata dourada decorada com treze pedras preciosas e vidros, foi o primeiro objeto de estudo. Apresenta-se na figura 1.7.

2. Livro manuscrito – “Vida da Rainha Santa”, figura 1.8, com vinte e nove páginas e duas iluminuras. Datado a 1592, descreve a vida da Rainha Dona Isabel, bem como os seus bons feitos e milagres, tanto em vida, como depois da sua morte.



Figura 1.7. Coroa de imagem de prata dourada com pedras preciosas e vidros.



Figura 1.8. Livro “Vida da Rainha Santa”. Nesta figura apresenta-se as duas iluminuras analisadas.

3. Colar gramalheira (figura 1.9) – peça de adorno de ouro, do século XIX, com esmaltes, pérolas e coral.



Figura 1.9. Colar gramalheira.

4. Placa “Virgem – Mater Dei” (figura 1.10), constituída por uma base coberta com veludo vermelho e esmaltes pigmentados na zona superior. Estima-se que remonte aos séculos XVI e XVII.

5. Medalhão constituído por gemas na periferia e com a insígnia portuguesa pintada na zona central (figura 1.11). Data incerta, estimando-se ser do século XIX.

6. Medalhão com imagem pigmentada de D. Pedro (figura 1.12). Estima-se que pertença ao século XIX.



Figura 1.10. Placa Virgem.



Figura 1.11. Medalhão com insígnia.



Figura 1.12. Medalhão com a imagem D. Pedro.

7. Caldeirinha (figura 1.13). Esta peça é constituída por um pé filigranado e por uma copa de cristal reaproveitada do século XIII. Foi-lhe acrescentado um aro com cinco camafeus que alternam com seis pedras preciosas e ainda uma pega, no século XVI.

8. Cruz de cristal de rocha e prata da primeira metade do século XIV (figura 1.14). É proveniente do Mosteiro de Santa Clara. Tem uma iluminura com folha de ouro.



Figura 1.13. Caldeirinha.

9. Escultura de São Nicolau (figura 1.15), em prata, de 1517. Contém esmaltes e policromia.



Figura 1.14. Cruz de cristal de rocha e prata.



Figura 1.15. Escultura de São Nicolau.

10. Báculo de São Teotónio (figura 1.16), prior do Mosteiro de Santa Cruz. Estima-se que tenha sido produzido na segunda metade do século XII. Está adornado com 12 pedras e vidros coloridos.



Figura 1.16. Báculo de São Teotónio.

11. Coroa de imagem (figura 1.17) do século XVI, em prata dourada e adornada com 190 gemas e vidros coloridos.



Figura 1.17. Coroa de imagem, com 190 gemas e vidros.



Figura 1.18. Brinco de ouro, com 102 gemas.

12. Brinco do século XVIII, em forma de gota alongada composta por três corpos articulados. É composto por ouro e 102 pedras preciosas (figura 1.18).

13. Colar em prata com pendente do século XVIII (figura 1.19). É constituído por 160 pedras preciosas.

14. Brincos de ouro enriquecidos por 31 diamantes, do século XVII (figura 1.20).



Figura 1.19. Colar em prata constituído por 160 gemas.



Figura 1.20. Brinco de ouro com 31 diamantes.

Todas as gemas, policromias e esmaltes foram alvo do presente estudo.

1.5. Elementos de estudo das peças

Para efetuar este estudo, e de forma a caracterizar as peças, foram escolhidos elementos específicos: as pedras preciosas e os pigmentos. Dada a composição de algumas peças, os esmaltes e componentes orgânicos, como as pérolas e o coral, foram também examinados.

1.5.1. Pedras preciosas (gemas)

As pedras preciosas ou gemas são obtidas a partir de diversos materiais. A maioria resulta de minerais cristalinos naturais e inorgânicos. Têm composições químicas e estruturas cristalinas particulares. Ao serem lapidados e polidos podem ser utilizados na confecção de jóias ou de outros adornos.

Relativamente à composição química, o grupo de gemas predominante é o dos silicatos. O segundo maior é o dos óxidos. Como exemplos, tem-se a esmeralda, um silicato de berilo e alumínio ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) e os rubis e as safiras, dois óxidos de alumínio (Al_2O_3), que se distinguem devido às suas concentrações de Cr^{3+} características (elemento responsável pela coloração destas gemas). Os famosos diamantes são uma forma cristalina cúbica do carbono (C).

Existem outras gemas que podem ser classificadas como rochas, ou seja, são compostas por uma mistura de minerais. Há ainda outras formadas a partir de matéria orgânica. As pérolas provêm das ostras e o âmbar negro é uma forma de carvão.¹⁰

A introdução das gemas num contexto artístico nasceu de uma necessidade de valorizar objetos e documentos. Daqui surgiram os escaravelhos e entalhes (gemas gravadas por incisão). Estes eram pressionados sobre papiro, tabuinhas enceradas ou lacre, de maneira a imprimirem o selo individual do seu proprietário. Os camafeus (gravados por desbaste em camadas) apresentavam uma função principal de propaganda política, dado que representavam, em geral, figuras políticas¹¹. Exemplos na figura 1.21.



Figura 1.21. Escaravelho (frente e verso), entalhe e camafeu (da esquerda para a direita).¹¹

Com o passar do tempo, os entalhes e camafeus começaram a ser considerados objetos de prestígio, tornando-se eventualmente obras de arte. Eram estimados como ornamentos pessoais indispensáveis. Estavam a um passo de serem usados como amuletos para a proteção de homens e animais contra doenças ou como uma garantia de prosperidade e de fertilidade. Este valor espiritual era atribuído às gemas em si. Consoante o motivo gravado nas pedras preciosas, estas viriam também a ter um caráter simbólico (nupcial, funerário, religioso, entre outros).^{10,12}

Na idade média, as gemas simbolizavam luxo, poder e riqueza. Rubis, esmeraldas, safiras e diamantes eram as variedades mais comuns. Apesar da pouca diversidade, estas eram ostentadas em grandes quantidades. Turquesas e coral eram também comuns, devido à sua acessibilidade e facilidade de manuseamento. O uso dos diamantes tornou-se popular na Europa, por volta do século XIV.

Existem cerca de 130 espécies de minerais que podem ser transformados em gemas. Os mais comuns encontram-se mencionados abaixo.¹²

- o Alexandrita (e outras variedades de crisoberilos);
- o Água-marinha (e outras configurações de berilo);
- o Diamante;
- o Esmeralda;
- o Granada;
- o Jaspe;
- o Olivina (peridoto);
- o Quartzo (citrino, ágata, ametista, são exemplos);
- o Rubi;
- o Safira;
- o Topázio.

Exemplos de gemas provenientes de materiais orgânicos:

- o Âmbar;

- o Coral;
- o Pérola;
- o Osso.

1.5.2. Pigmentos

Os pigmentos são substâncias de natureza orgânica ou inorgânica, de origem natural ou sintética, responsáveis pela coloração de materiais. São comumente aplicados em conjunto com um aglutinante (óleo ou clara de ovo, no caso de pinturas antigas). Encontram-se em diferentes tipos de obras de arte, como manuscritos, pinturas em tela ou esculturas.¹³

Numa pintura podem estar presentes uma ou várias camadas de tinta. Depois da primeira camada estar seca, uma segunda pode ser aplicada. Este processo pode ser repetido inúmeras vezes. Uma camada de verniz é, geralmente, o toque final.

Muitos pigmentos naturais e artificiais são conhecidos desde a antiguidade. Uns podem apresentar uma enorme estabilidade, não sofrendo alterações significativas com a luz, humidade e temperatura. Por outro lado, outros podem ostentar modificações devido a uma menor estabilidade ou à presença de impurezas.^{14,15}

A maioria dos pigmentos tem uma cronologia bem definida, permitindo a sua identificação dentro de um período histórico. Alguns pigmentos foram usados regularmente até uma certa época, tendo sido posteriormente substituídos, após o aparecimento de alternativas mais vantajosas (produtos mais económicos ou menos tóxicos, por exemplo) ou menos instáveis e por isso, mais duradouras no que diz respeito à exposição luminosa e o ar.^{15,16,17}

A análise destes elementos tem uma enorme relevância na autenticação e datação de obras de arte, bem como para intervenções de conservação ou restauro. Para tal, é essencial uma caracterização detalhada dos materiais constituintes e das camadas policromadas. Assim, os conservadores podem criar condições apropriadas de armazenamento e exposição das obras, para além de terem hipóteses úteis para a escolha dos tratamentos mais indicados para a recuperação de determinada pintura.

A expansão da indústria química de corantes e pigmentos no século XX e o conhecimento analítico vasto destes novos materiais facilitaram a identificação de colorantes modernos em obras antigas, proporcionando a deteção de falsificações. Estas substâncias sintéticas entraram no comércio na década de 1930, e a sua presença em obras datadas de períodos anteriores levanta questões acerca da sua autenticidade. A sua identificação permite também a deteção de retoques e transformações posteriores à data da composição da obra.¹⁷

1.5.3. Esmalte

O esmalte, também conhecido por esmalte vidrado, é um material conseguido devido à fusão de vidro em pó com um suporte, geralmente um objeto metálico, através do aquecimento em forno a elevadas temperaturas (frequentemente entre os 750 e 850 °C). O produto desta fusão escorre e endurece na forma de um revestimento vítreo de admirável durabilidade.^{19,20}

Os objetos esmaltados são muito utilizados por artistas e em joalheria. O esmalte com propósito decorativo iniciou-se no século XIII (A.C.). Era aplicado em cobre ou respetivas ligas metálicas, em prata e ouro. Tem uma aparência atrativa e é um material estável e de longa duração.

A coloração deriva da incorporação de componentes metálicos. Um exemplo extremamente comum é o do esmalte azul (e o verde), produzido usando o cobalto. O

ferro permite a obtenção das cores azul, castanha e preta. O crómio, cores verdes e rosadas. O urânio, a cor laranja. Com selénio, obtêm-se tons de amarelo e, com o cobre, as cores verde, vermelha e azul.²¹

A partir do século XXI, fruto de estudos acerca da composição química do vidro do ponto de vista histórico, a datação de inúmeras peças com esmalte começou a ser contestada. Posteriormente, comprovou-se inclusive que museus de referência internacionais haviam adquirido, exibido e catalogado peças produzidas no século XIX como sendo dos períodos medieval e renascentista.²¹

1.6. Espectroscopia de Raman

A Microspectroscopia de Raman, método empregado neste estudo, baseia-se nos fundamentos da Espectroscopia de Raman (ER), combinando-a com um microscópio ótico padrão.

A ER facultar informações relativas aos estados vibracionais das moléculas. Isto é possível através de um fenómeno que envolve interação entre as moléculas de uma determinada amostra e a radiação das regiões ultravioleta, visível ou infravermelho próximo. As moléculas são excitadas para um estado vibracional não estacionário de elevada energia num processo não-ressonante forçado, a que se segue um regresso rápido a um estado estacionário, com emissão de um fóton.²² Os fenómenos de fluorescência e de fosforescência distinguem-se do supramencionado efeito de Raman, dada a existência de um estado estacionário intermédio que pode ter uma duração de microssegundos até várias horas.^{23,24}

Na prática, ao irradiar-se uma amostra com, por exemplo, radiação monocromática da região do visível ou ultravioleta e observando a radiação dispersa por esta, vai-se verificar que a maior fração da luz dispersa tem um comprimento de onda análogo ao da luz incidente. Esta dispersão elástica é conhecida por dispersão de

Rayleigh. A radiação dispersa sobra advém do processo de interação inelástica, em que a molécula acaba num estado vibracional diferente do estado inicial. Neste caso, o comprimento de onda da luz dispersa é diferente do da radiação excitadora. Por outras palavras, admite-se que este fenómeno resultante de colisões inelásticas entre fotões e moléculas, viabilize trocas de energia nos sentidos fotão-molécula e molécula-fotão. A este fenómeno dá-se a designação de dispersão de Raman.^{22,23,25}

Os espectros de Raman exibem as designadas linhas de *Stokes*, resultantes de fotões que perderam energia na colisão com a amostra, e as linhas *anti-Stokes* que, por sua vez, são respeitantes aos fotões que ganharam energia na colisão e conseqüentemente, são menos intensas que as anteriores devido a implicarem uma população inicial de um nível de energia vibracional excitado.²³

A linha mais intensa, a que pertence a maior parte da radiação dispersa e que corresponde a fotões dispersos com energia igual à da radiação incidente, é a linha de *Rayleigh*. Consideradas as suas características, esta não possui informações úteis para a caracterização da estrutura dos níveis vibracionais dos materiais em estudo e, como tal, é removida do espectro através de filtros. As linhas de Raman posicionam-se para valores de energia inferiores (*Stokes*) e superiores (*anti-Stokes*) à linha de *Rayleigh*.²² Tudo isto pode ser visualizado nas figuras 1.22 e 1.23.

O efeito de Raman é uma ocorrência de difícil deteção e medição. As intensidades das linhas de Raman são de aproximadamente 0,001% da intensidade da fonte de radiação.

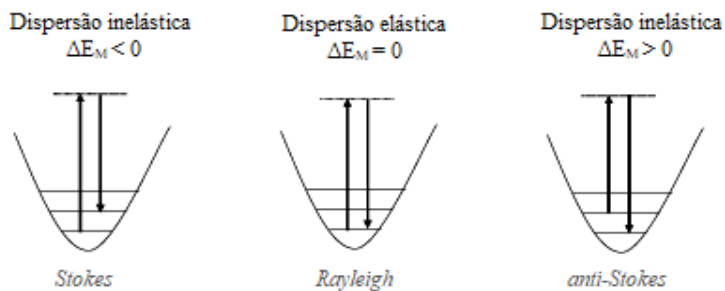


Figura 1.22. Esquema do mecanismo da dispersão de Rayleigh e dispersão de Raman.²⁶

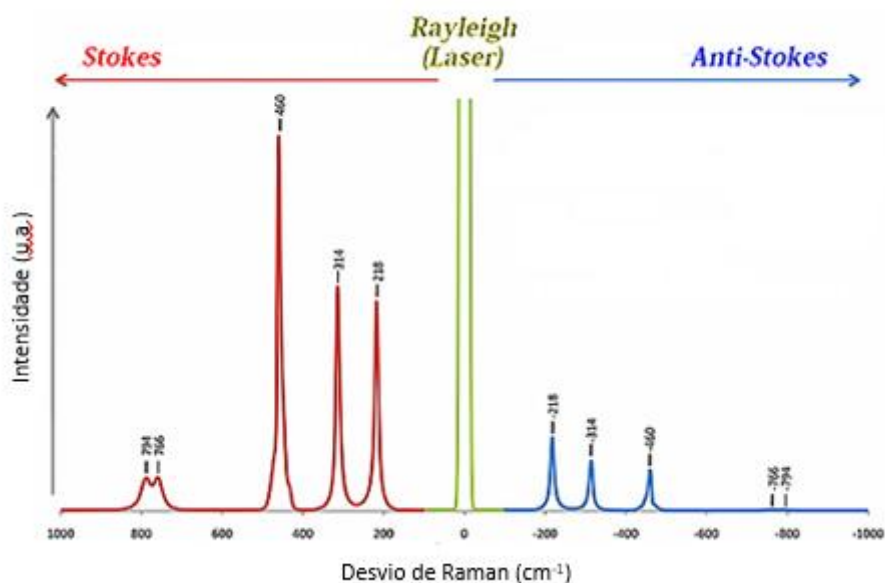


Figura 1.13. Representação espectral das linhas de dispersão de Rayleigh e de Raman.²⁷

Uma fonte de luz monocromática muito intensa é, em princípio, necessária para a obtenção de um bom espectro de Raman (figura 1.23), tendo em conta a reduzida percentagem de radiação que sofre dispersão inelástica (aproximadamente um em cada 10^7 fótons é difundido pelo efeito de Raman). A região do espectro eletromagnético mais apropriado para uso como fonte de excitação, em espectroscopia de Raman, situa-se entre o ultravioleta e o infravermelho próximo, medindo, portanto, entre os 200 e 1064 nm. Ainda assim, a presença de fluorescência, particularmente aquela resultante da presença de impurezas, pode fazer diminuir a qualidade dos espectros obtidos.^{22,23,26}

A introdução das fontes de laser com elevada densidade de radiação permitiu o desenvolvimento de espectrómetros de Raman de grande qualidade. Os instrumentos primordiais utilizavam lâmpadas de mercúrio de baixa intensidade (pelo menos dez vezes inferior à das fontes atuais). Este progresso levou a uma melhoria considerável da relação sinal/ruído dos espectros e permitiu efetuar medidas num curto período de tempo, com uma quantidade de amostra muito pequena (na ordem dos nanogramas). A preparação desta é mínima ou até inexistente, estabelecendo esta técnica como não destrutiva.^{22,23,25}

Lasers de Nd: YAG (532 nm) e de Hélio/Néon (633 nm) foram usados neste projeto.

Para além da fonte de excitação e filtros (seletores de comprimentos de onda), os espectrómetros de Raman integram também um sistema de iluminação da amostra, monocromador, sistema de deteção para conversão do sinal ótico em elétrico, e uma unidade computacional de processamento, que permite a tradução da informação recolhida em informação espectral. Os espectros representam a intensidade do sinal, em unidades arbitrárias, em função do número de onda relativo, conhecido também por desvio de Raman (usualmente expresso em cm^{-1}). Na figura 1.24 apresenta-se o esquema geral de um espectrómetro de Raman.

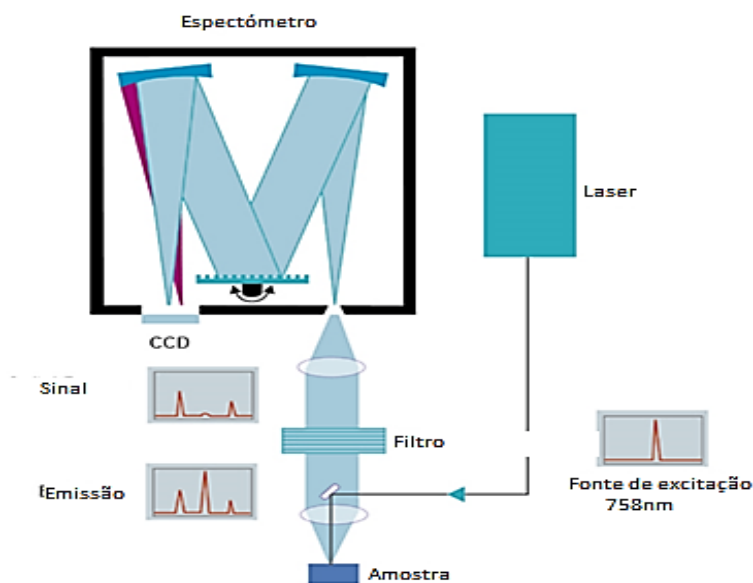


Figura 1.24. Esquema de um espectrómetro de Raman.²⁸

É de notar que, apesar da excelência da Espectroscopia de Raman para análise química, ela apresenta também algumas limitações, não só relacionadas com as interferências devidas à fluorescência da amostra, mas também relativas aos elevados custos dos equipamentos e manutenção dos mesmos. Pode também ocorrer

fotodegradação da amostra, quando esta é sujeita a radiação de elevada intensidade, ainda que seja pouco provável para materiais inorgânicos do tipo dos estudados neste projeto.³

Quando um espectrómetro de Raman é acoplado a um microscópio (figura 1.25), é possível estudar amostras de muito pequenas dimensões (μm - nm), ou partes distintas de amostras heterogêneas. Por outro lado, amostras de grandes dimensões podem ser difíceis de estudar, devido à distância entre a lente e o *stage* (platina) que normalmente integra os equipamentos comerciais. Esta questão pode ser ultrapassada com a remoção do *stage*, sendo então necessário desenvolver uma forma de fixação da amostra para garantir a obtenção de espectros de qualidade.²⁵

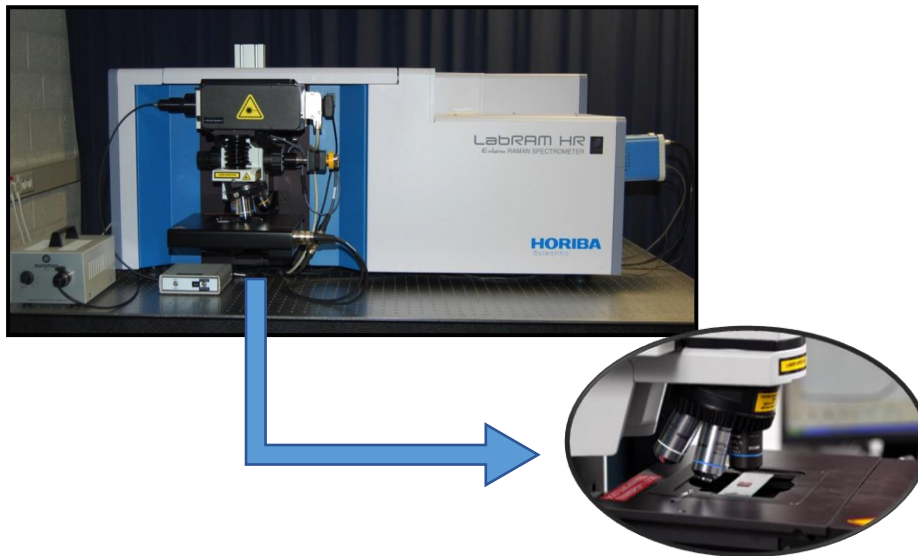


Figura 1.25. Espectrómetro de Raman *Horiba LabRam HR Evolution* e a ampliação das objetivas do microscópio acoplado.²⁹

Como se disse, o uso do microscópio tem a vantagem de aumentar a resolução espacial, a qual capacita a diferenciação de pequenas heterogeneidades presentes na amostra. A possibilidade de focagem confocal permite uma análise mais rigorosa dos detalhes pretendidos.

Devido à existência de bases de dados extensas e completas de espectros de materiais orgânicos e inorgânicos, nomeadamente pigmentos e gemas, a utilização da ER torna-se ainda mais rápida e rigorosa.

É de notar que a Espectroscopia de Raman não permite análises elementares, o que a torna inapropriada, por exemplo, em estudos relativos a metais ou ligas metálicas. Isto é um fator importante na análise de esmaltes, dada a sua composição. Ainda assim, a partir da caracterização de produtos de corrosão é possível obterem-se algumas informações acerca da origem deste tipo de materiais ou dos agentes agressores, o que ajuda a determinar estratégias preventivas que podem ser implementadas para a preservação das obras de arte.

A literatura demonstra um número crescente de estudos que empregam a Microscopia de Raman na resolução de questões relativas ao Património Cultural.³

No capítulo que se segue, apresentam-se os materiais e métodos utilizados no decorrer deste estudo. No terceiro, procede-se à exposição e discussão dos resultados adquiridos. A autenticação e caracterização das peças, os objetivos principais, emergem da utilização cuidadosa da Microscopia de Raman, auxiliada por bases de dados e pela literatura, no estudo de gemas, pigmentos e ocasionalmente, esmaltes. No capítulo final, explanam-se as conclusões pertinentes associadas a todo o processo analítico realizado.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Nesta tese de mestrado foram estudadas 18 obras de arte, pertencentes às coleções do Museu Nacional Machado de Castro, utilizando o microespectrómetro de Raman *Horiba LabRam HR Evolution*. Este incorpora um microscópio confocal *Olympus* com plataforma XYZ, equipado com objetivas de 10x, 50x e 100x, uma câmara de vídeo, um detetor CCD multicanal refrigerado por ar e os lasers de excitação Nd:YAG (532 nm) com uma potência de 50 mW e de HeNe (633 nm) com uma potência de 17 mW. O equipamento é controlado pelo *software labSpec6*, o qual possibilita a gestão de todos os seus componentes e o tratamento dos espectros resultantes. A este *software* está ainda associada uma base de dados (*KnowItAll*) que permite uma comparação dos resultados com espectros registados por outros autores.

Devido à não destrutividade da Microspectroscopia de Raman, as peças não necessitaram de qualquer preparação prévia, o que se tornou em algo extremamente útil, dada o valor e fragilidade destas. Também devido aos seus valores artísticos e históricos, foi indispensável um manuseamento cuidado e atento. Também por este motivo, a potência do laser e todos os parâmetros de análise variaram inúmeras vezes, sendo sempre consideradas as características da peça, bem como a sua fragilidade e fotossensibilidade. Estes parâmetros são descritos ao longo do capítulo 3, consoante os resultados em análise.

Depois de escolhidas as zonas das obras de arte a examinar, estas foram colocadas no *stage* do microscópio. Ocasionalmente, este teve de ser removido devido às grandes dimensões de alguns objetos. Neste caso, as peças foram colocadas num suporte criado propositadamente para este efeito. Para a realização dos ensaios, foram escolhidas as zonas das amostras consideradas mais apropriadas para o estudo (geometrias mais favoráveis, maior dimensão, etc).

A recolha dos espectros foi feita à temperatura ambiente e numa sala escurecida, de forma a que a luz externa não afetasse os ensaios.

Todos os espectros, apesar de comparados com os existentes na base de dados do *software*, foram também estudados com base na literatura.

É importante referir que, para além das pedras preciosas, pigmentos e esmaltes, várias peças artísticas continham vidros com o objetivo de imitarem componentes preciosos. Estes foram identificados e distinguidos dos restantes elementos em análise, mas a sua caracterização não foi explorada, uma vez que não estão incluídos nos objetos de estudo definidos como tema de investigação desta dissertação.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises de pedras preciosas, pigmentos e esmaltes, pertencentes às peças mencionadas na primeira parte desta tese. A Microspectroscopia de Raman foi utilizada para todas as análises.

Aqui é seguida a ordem que se utilizou no capítulo 1 para a descrição das peças, dado que existem algumas que são compostas por mais do que um dos elementos a estudar e, portanto, não pareceu adequado organizar os resultados de acordo com o tipo de objeto a analisar.

Os resultados são examinados e discutidos sempre em comparação com registos existentes na literatura e bases de dados fidedignas.

3.1. Relicário de Santo Lenho

No relicário de Santo Lenho (figura 1.3) foram analisados 5 elementos distintos: uma placa de proteção, os esmaltes localizados no topo da peça e numa insígnia, o coral e uma inscrição sobre os anéis em prata que reforçam o ramo de coral.

O primeiro elemento caracterizado foi a placa transparente (figura 3.1) que serve como proteção de uma cruz de madeira. Os parâmetros de aquisição do espectro foram: 30 leituras com um tempo de exposição de 30 segundos. Utilizou-se a objetiva de 50x e

o laser de 633 nm com potência de 8,5 mW. Na figura 2.2 apresenta-se o espectro resultante.



Figura 3.1. Placa protetora.

De acordo com a literatura e bases de dados é possível verificar que esta placa foi produzida a partir de quartzo (mineral composto por sílica e oxigénio, numa estrutura tetraédrica de SiO_4 contínua). A banda muito intensa por volta dos 465 cm^{-1} funciona essencialmente como uma impressão digital deste mineral.³⁰ As restantes bandas obtidas, como se pode observar na tabela 3.1, encontram-se muito próximas das que estão registadas na literatura.³¹

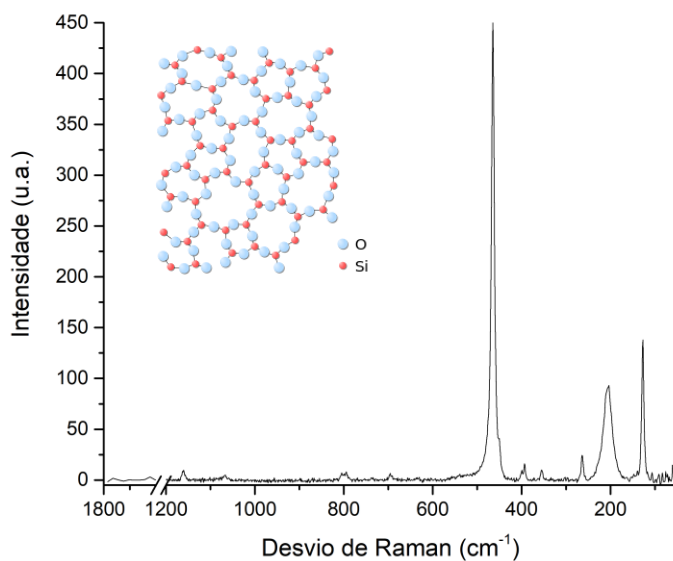


Figura 3.2. Espectro de Raman obtido para o quartzo e representação da sua estrutura molecular.

Tabela 3.1. Comparação das frequências de Raman (cm^{-1}) obtidas e das presentes na literatura para o quartzo.³¹

Frequências obtidas	127	203	265	356	392	465	697	798	805	1068
Frequências da literatura	128	206	264	352	390	464	697	796	808	1069

O estudo da zona esmaltada (figura 3.3) foi feito com o laser de 532 nm com uma potência de 50 mW, 20 leituras e 10 segundos de exposição. No esmalte podem-se observar as cores laranja, verde e preta.



Figura 3.3. Esmaltes do topo da peça

Os resultados espectrais são compilados e apresentados na figura 3.4 e na tabela 2.2. É possível verificar a grande semelhança entre os três componentes. As bandas que se situam a 544-555, 766-781, 927-932 e a 1084-1092 cm^{-1} são concordantes com as registadas na literatura para vidros derivados de aluminossilicatos.³² Sendo o esmalte proveniente de vidro em pó, a identificação deste elemento como esmalte é bastante segura.

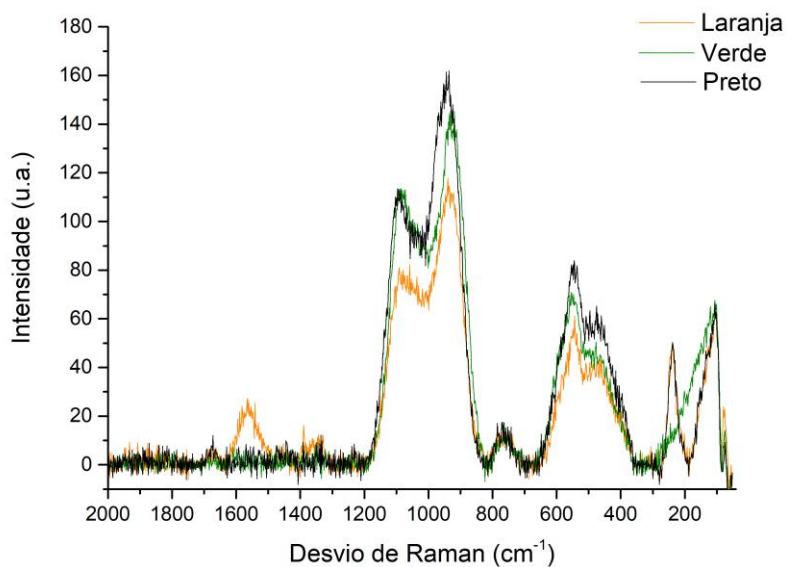


Figura 3.4. Espectros de Raman obtidos para os esmaltes de cor laranja, verde e preta.

Tabela 3.2. Comparação das frequências de Raman (cm^{-1}) obtidas para os esmaltes laranja, verde e preto.

Esmalte Laranja	Esmalte Verde	Esmalte Preto
111	107	103
237	-	237
469	474	474
544	555	547
781	766	770
930	927	932
1092	1084	1092
1338	-	1335
1391	-	-
1574	-	1585
-	-	1670

Apesar da similitude, é possível verificar a existência de bandas que permitem a distinção entre as diferentes colorações. O esmalte laranja apresenta bandas a 1338 cm^{-1} e a 1574 cm^{-1} , o que pode indicar a presença de grafite. O mesmo acontece com o esmalte preto, cujas bandas estão a 1335 cm^{-1} e a 1585 cm^{-1} .³³ Por outro lado, no esmalte verde não se observam bandas acima dos 1084 cm^{-1} , não sendo possível, apenas com estes elementos, propor uma identificação do pigmento utilizado (provavelmente, de origem inorgânica).

Relativamente ao terceiro elemento de estudo, predominava a incerteza sobre as inscrições marcadas no metal (figura 3.5) terem origem esmaltada ou pintada. Procedeu-se, assim, à sua análise com a objetiva de 10x, laser de 532 nm com potência de 50mW, 20 leituras e 10 segundo de exposição.

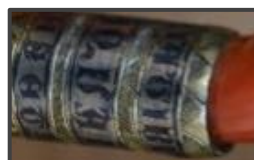


Figura 3.5. Escrita sobre um anel em prata que reforça o ramo de coral.

O espectro (figura 3.6) revela que as inscrições foram produzidas através de pintura. As bandas a 1348 cm^{-1} e a 1580 cm^{-1} permitem identificar a grafite como o pigmento utilizado na mesma.

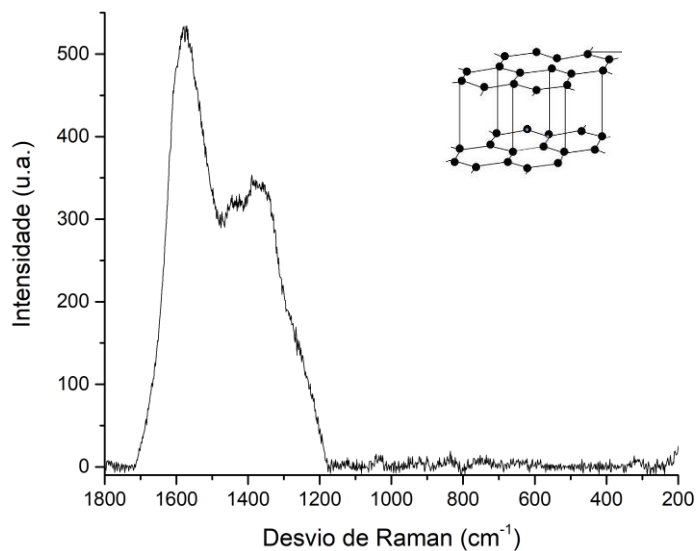


Figura 3.6. Espectro de Raman obtido para a grafite da escrita e representação da sua estrutura molecular carbonada.

O componente predominante desta peça é o que aparenta ser coral (figura 3.7 e figura 1.3). Para confirmar esta classificação procedeu-se ao seu estudo com a objetiva de 10x, fazendo-se 10 leituras com 10 segundos cada. O laser de 532 nm com potência máxima foi o aplicado.

Depois de examinado, este elemento foi certificado como sendo coral (ou *Corallium rubrum*, CaCO_3), um material orgânico precioso. As bandas do espectro (figura 3.7) correspondem às obtidas noutros estudos. O espectro do coral tem um aspeto muito característico, em que as bandas mais intensas a 1127 cm^{-1} e a 1522 cm^{-1} e as menos intensas a 1018 cm^{-1} e a 1297 cm^{-1} são as mais características.³⁴⁻³⁶

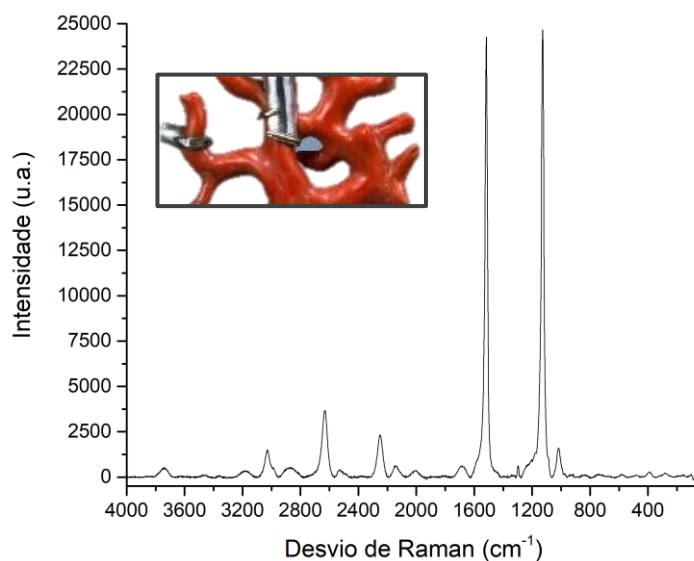


Figura 3.7. Espectro de Raman obtido para a espécie de coral *Corallium rubrum* presente na peça.

O último objeto de estudo relativo ao relicário de Santo Lenho foi a insígnia (figura 3.8) e os esmaltes que a constituem. O azul, o vermelho e o dourado são as cores deste elemento esmaltado.

Apesar de terem sido utilizados os dois lasers e inúmeras condições de análise distintas, não foi possível obterem-se espectros identificativos. A intensidade dos espectros relativos a componentes vítreos antigos tende a ser reduzida devido à degradação da sua superfície. Esta degradação dificulta a penetração do laser e reduz a intensidade da radiação dispersa. Fenómenos de fluorescência podem também ocorrer, o que impede, por vezes, a obtenção de dados espectrais suficientes para a caracterização de determinados materiais.³⁷ A utilização de outros lasers, para além dos de 532 nm e 633 nm, poderá permitir a obtenção, no futuro, de espectros de melhor qualidade.

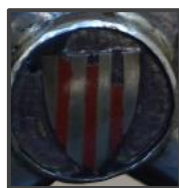


Figura 3.8. Insígnia presente no relicário.

3.2. Cruz processional de prata e jaspe

Relativamente à cruz processional (figura 1.4) pertencente ao conjunto de peças do tesouro da Rainha Santa, pretendia-se confirmar a existência de jaspe no corpo da peça e identificar as dezanove pedras que a decoram.

Para a identificação do material dos troncos da peça foram feitas 50 leituras com 20 segundos como tempo de aquisição. Utilizou-se a objetiva de 50x e o laser de 633 nm com uma potência de 8.5 mW.

O espectro da figura 3.9 confirma a identificação deste elemento como jaspe (SiO_2). O jaspe é um agregado microgranular de quartzo e calcedónia e, como tal, apresenta uma banda intensa a 464 cm^{-1} . As bandas observadas a 126, 225, 408, 504, 1084 e 1155 cm^{-1} são todas características deste material.³⁸

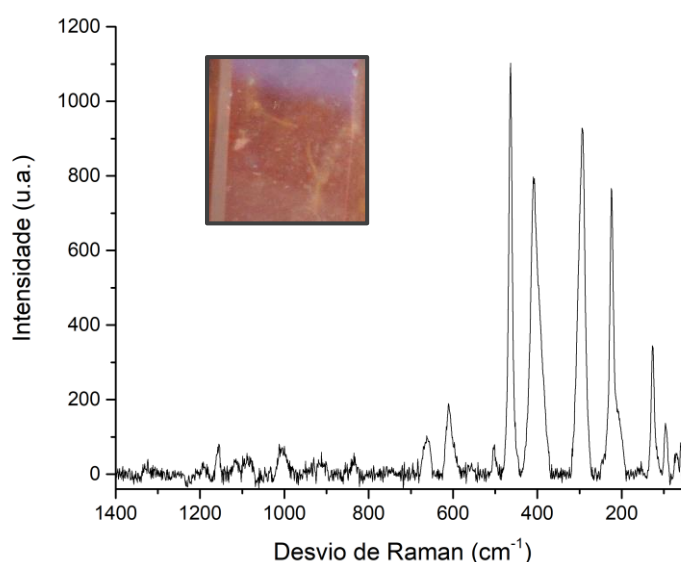


Figura 3.9. Espectro de Raman obtido e imagem do jaspe.

No que diz respeito às pedras, apenas foi possível examinar as seis pedras azuis (localizadas nas zonas planas da peça) e uma verde (figura 3.10). As dimensões e a

fragilidade da peça não permitiram o acesso aos restantes elementos. Nesta situação, um equipamento de Raman portátil poderia facilitar a recolha de espectros destas zonas. Assim sendo, não foram obtidos espectros com bandas identificativas para nenhum dos componentes, apesar das diversas tentativas. De acordo com os registos da peça e com o que foi observado, é provável que estas sejam imitações de pedras preciosas produzidas a partir de vidro.

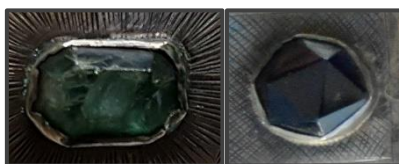


Figura 3.10. Pedras de vidro.

3.3. Escultura “Virgem – Relicário”

A “Virgem – Relicário” (figura 1.5) é uma peça muito frágil e de grandes dimensões e, portanto, não foi possível o seu estudo direto no equipamento. Foi, ainda assim, possível extrair uma pequena amostra de uma região verde (figura 3.11). Esta coloração no manto, na parte posterior da peça, não vai ao encontro do aspeto artístico da mesma e, como tal, suscitou dúvidas acerca da sua origem.



Figura 3.11. Substância verde presente no manto do relicário.

A substância foi submetida a análise nas seguintes condições: objetiva de 50x, 100 leituras, 30 segundos de exposição ao laser de 633 nm com uma potência de 1.7 mW. A potência manteve-se reduzida devido à fotossensibilidade demonstrada pela amostra. Na figura 3.12 está representado o espectro resultante.

As bandas observadas a 1088 cm^{-1} e a 2861 cm^{-1} podem ser atribuídas à celulose. Esta é particularmente importante na formação da parede celular de plantas terrestres.

Este resultado assemelha-se aos obtidos na literatura para componentes de plantas e permitem propor que esta pigmentação atípica da peça teve origem orgânica, podendo assim estar relacionada com plantas que terão crescido à superfície da peça.³⁹

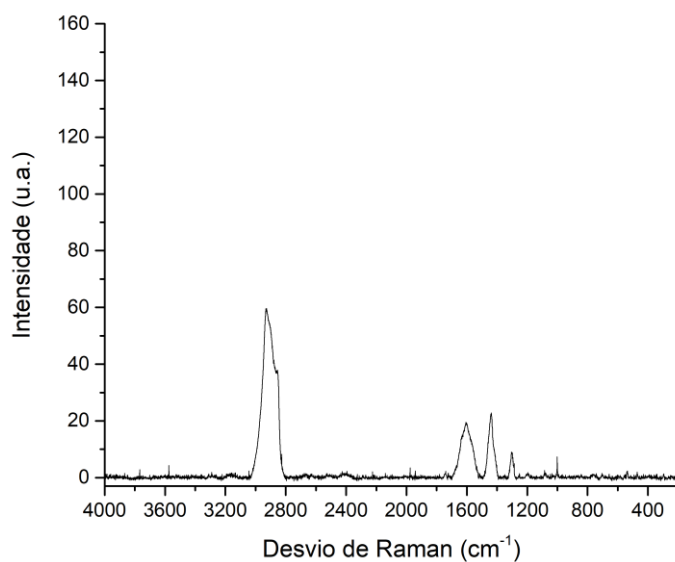


Figura 3.12. Espectro de Raman obtido para a substância verde recolhida em pó.

3.4. Colar da Rainha Santa

O colar da Rainha Santa (figura 1.6) é composto por 45 pedras preciosas e vidros. Como já foi abordado ao longo deste trabalho, os vidros identificados (2 vidros azuis) não foram sujeitos à tentativa de uma caracterização mais detalhada. Todos os outros materiais foram devidamente estudados.

Este adorno pessoal é composto por 14 pedras rosadas, 2 alaranjadas, 3 transparentes, 1 azul (para além dos dois vidros), 14 verdes e 9 pérolas (figura 3.13).



Figura 3.13. Imagens de algumas pedras que fazem parte do colar.

Pedras rosadas

O estudo das pedras rosadas revelou a existência de quatro granadas e de dez rubis. Como tal, os parâmetros analíticos foram diferentes para estes dois grupos distintos de gemas.

Os espectros das granadas foram registados através da objetiva de 10x e 10 leituras com 10 segundos de tempo de exposição ao laser de 532 nm com 12.5 mW de potência. Na figura 3.14, encontra-se um dos espectros obtidos. Este apresenta todas as bandas esperadas para este tipo de gemas.

A banda a 919 cm^{-1} tem uma importância particular, uma vez que devido a ser a mais intensa, permite identificar o subgrupo destas gemas como sendo *Pyralspite*. A este subgrupo pertence a almandina, o piropo e a espessartina. Este grupo caracteriza-se pela presença de alumínio na sua estrutura química.

As bandas de Raman da almandina ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) reportadas na literatura correspondem às obtidas experimentalmente (tabela 3.3), o que reforça a identificação destes 4 elementos preciosos.⁴⁰⁻⁴²

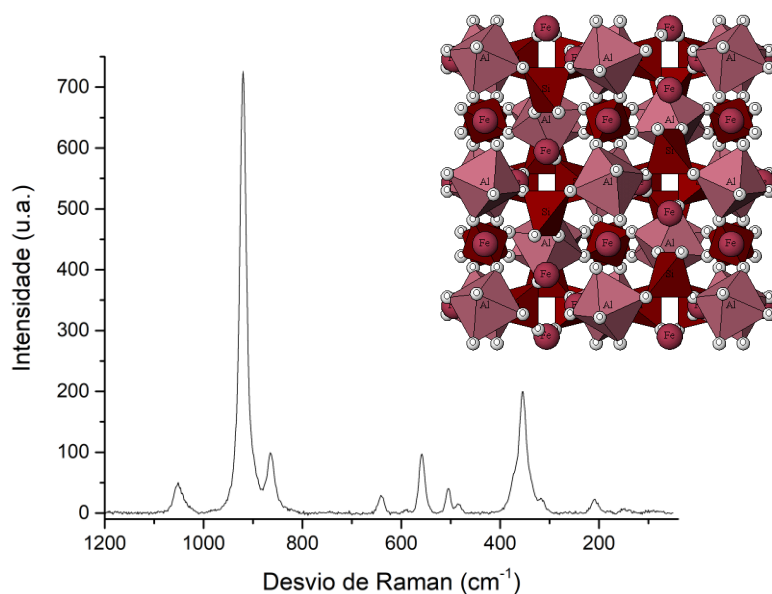


Figura 3.14. Espectro de Raman obtido para a granada almandina e representação da sua estrutura molecular.

Tabela 3.3. Frequências de Raman (cm⁻¹) obtidas para a almandina (granada).

Almandina	314	352	501	556	862	919	1042
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Para obter os espectros dos rubis (da classe Corindo, Al₂O₃) foram necessários os seguintes parâmetros: objetiva de 50x e 100 leituras, com 0.01 segundos de tempo de exposição ao laser de 532 nm com 0,005 mW de potência. Na figura 3.15, encontra-se um dos espectros registrados. Nele estão representadas as bandas da fotoluminescência do Cr³⁺ (principal responsável pela coloração do rubi) esperadas para a excitação com o comprimento de onda referido.^{43,44} Situam-se a 4362 cm⁻¹ e a 4390 cm⁻¹.

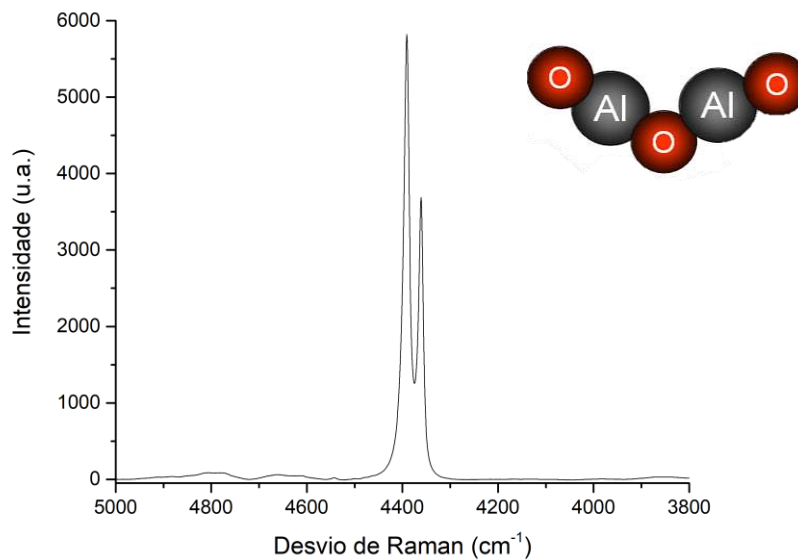


Figura 3.15. Espectro de Raman obtido a partir da luminescência característica do rubi e representação da sua estrutura molecular.

Pedras alaranjadas

As gemas alaranjadas foram estudadas utilizando a objetiva de 50x, o laser de 633 nm com 8.5 mW de potência, um tempo de aquisição de 10 segundos e 30 leituras. Na figura 3.16 está representado um dos espectros obtidos.

Mais uma vez, é possível observar uma banda distintiva das granadas do tipo *pyrospite* a 908 cm⁻¹. No entanto, as bandas obtidas a 849, 907 e a 1032 cm⁻¹ permitem distinguir estas gemas da almandina, uma vez que são características da espessartina (

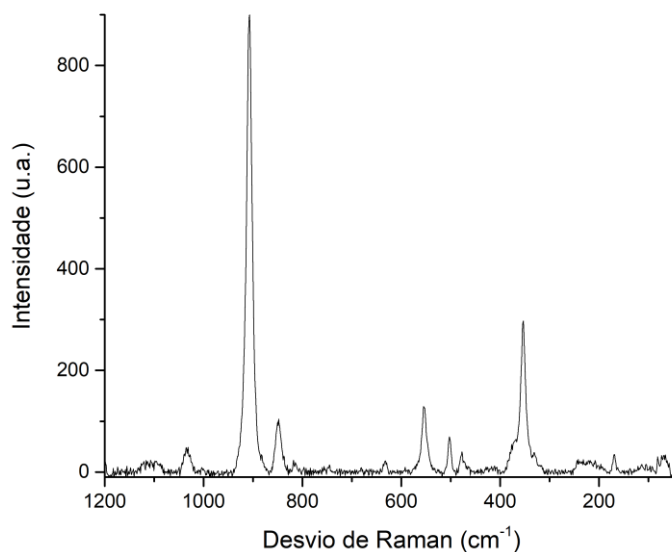


Figura 3.16. Espectro de Raman obtido para a granada espessartina.

Pedras transparentes

Mais uma vez, apesar das gemas serem muito semelhantes visualmente, quando analisadas apresentam características que as distinguem. Neste caso, duas gemas classificam-se como quartzo e a terceira como safira (transparente).

Os quartzos foram expostos ao laser de 532 nm na potência máxima, através da objetiva de 50x, e sujeitos a um tempo de aquisição de 10 segundos e 30 leituras. Um dos espectros obtidos apresenta-se na figura 3.17. As suas bandas vão ao encontro do esperado, tendo em conta a literatura, bem como outras análises efetuadas neste estudo, confirmando assim a sua identificação.⁴¹

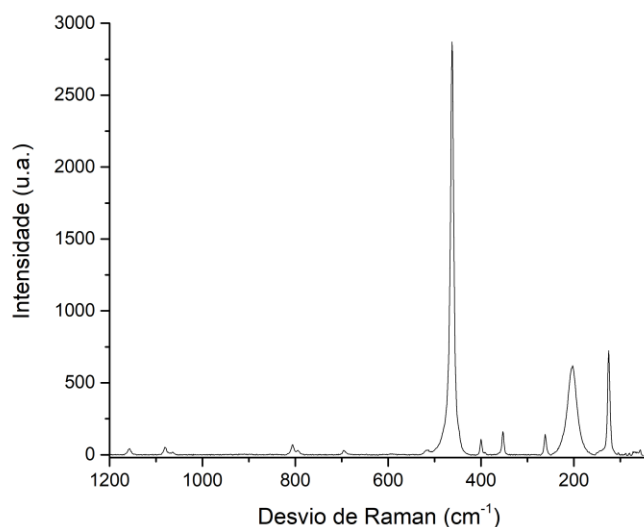


Figura 3.17. Espectro de Raman obtido para o quartzo.

Já a safira transparente foi estudada com o laser de 532 nm, com potência de 25 mW, com a objetiva de 50x e um tempo de aquisição de 7 segundos e 10 leituras. O espectro resultante (figura 3.18) ilustra as bandas expectáveis para este tipo de gema, a 4361 cm^{-1} e a 4393 cm^{-1} . Estas bandas surgem a valores de frequência semelhantes às bandas características do rubi, dado que ambas as gemas pertencem à mesma classe (corindo). A sua distinção foi possível a partir da análise da coloração das gemas, a qual resulta das concentrações de Cr^{3+} presentes nos dois tipos. Consequentemente, as bandas de Raman são mais intensas no espectro da safira do que no espectro do rubi.⁴⁰

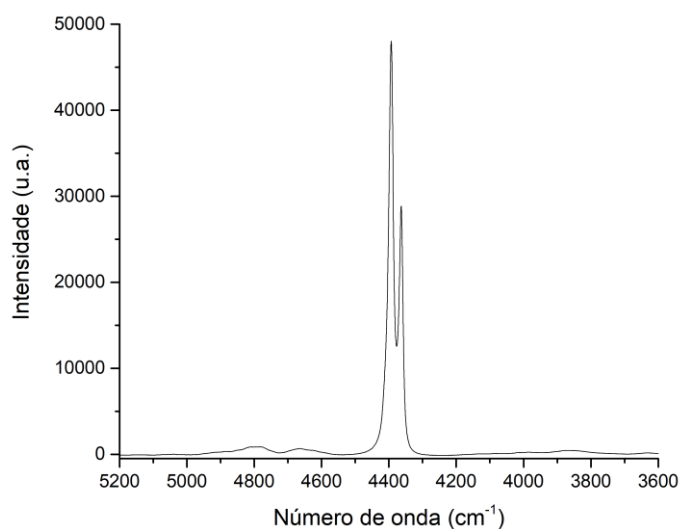


Figura 3.18. Espectro de Raman obtido a partir da fotoluminescência característica da safira.

Pedras verdes

As 14 gemas verdes sujeitas a análise revelaram ser todas do mesmo tipo. O espectro da figura 3.18 foi obtido com 50 leituras, um tempo de exposição de 10 segundos, laser de 532 nm com 25 mW de potência e com a objetiva de 50x.

As bandas a 323, 400, 687, 932, 1015 e 1068 cm^{-1} são, segundo a literatura, características das esmeraldas naturais (variante do berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{SiO}_6$), o que permitiu identificar estas pedras preciosas com sucesso.^{40,45,46}

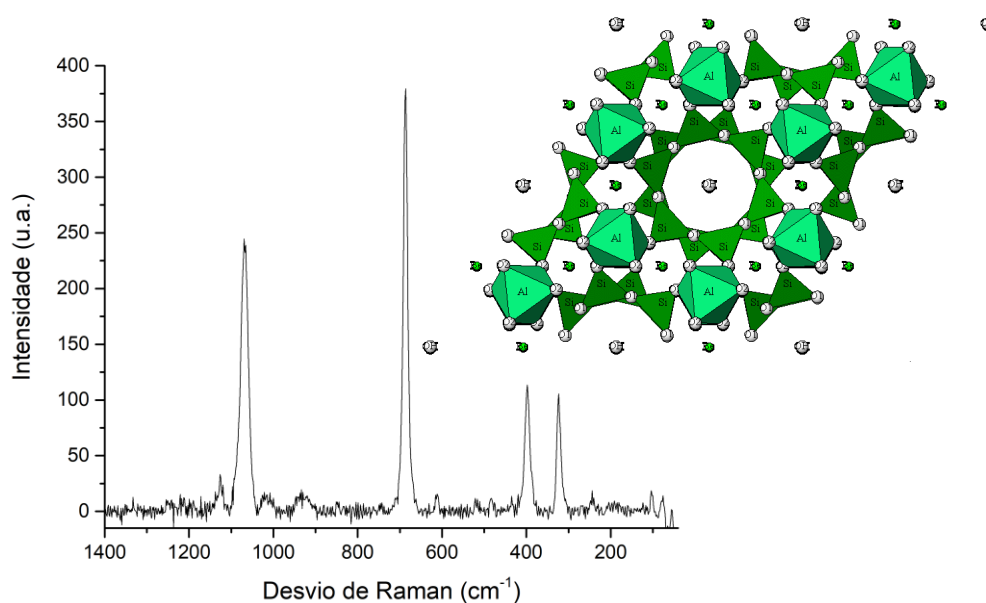


Figura 3.19. Espectro de Raman obtido para a esmeralda e representação da sua estrutura molecular.

Pérolas

Para além das pedras preciosas, o colar ostenta ainda mais 9 elementos, que visualmente parecem tratar-se de pérolas.

Para a confirmação da existência deste material orgânico na peça, procedeu-se a uma análise em que se utilizou a objetiva de 50x, o laser de 633 nm com 4.25 mW de

potência, definindo-se os parâmetros de aquisição de forma a serem feitas 30 leituras com 10 segundos de exposição.

Na figura 3.20, encontra-se um exemplo dos espectros obtidos, o qual concorda com os da literatura referentes a este tipo de material. A banda mais intensa a 1084 cm^{-1} e as bandas a 703 cm^{-1} e 706 cm^{-1} são características da aragonite, que é o componente principal das pérolas (CaCO_3).^{34,47-50}

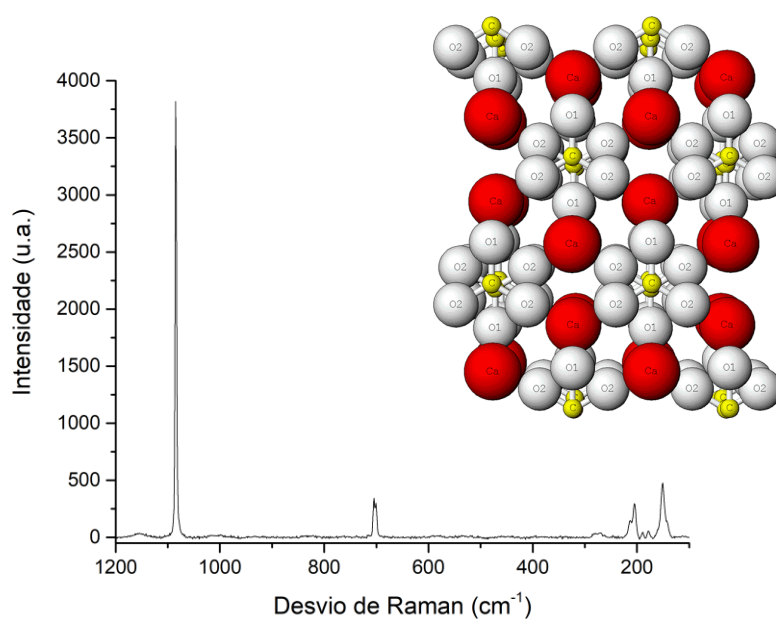


Figura 3.20. Espectro de Raman obtido para a pérola e representação da sua estrutura molecular.

Em suma, o colar pertencente ao “tesouro da Rainha Santa” é composto por 43 pedras preciosas: 10 rubis, 6 granadas, 2 quartzos, 2 safiras, 14 esmeraldas e 9 pérolas, para além dos dois vidros de cor azul.

3.5. Coroa de imagem pequena

A primeira peça de estudo complementar deste projeto foi uma pequena coroa de imagem (figura 1.7), de prata dourada, composto por 13 gemas e vidros (7 vermelhas, 3 transparentes, 2 azuis e 1 verde).

Pedras vermelhas

Os espectros para a pedras vermelhas foram recolhidos com o auxílio da objetiva de 10x e do laser de 633 nm com 17 mW de potência. Foram programadas 20 leituras com 10 segundos de tempo de exposição.

Neste estudo foi possível verificar que 6 das pedras desta coloração pertencem à espécie almandina e 1 à espécie grossularite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). As almandinas apresentam todas uma banda muito intensa a $917\text{-}920\text{ cm}^{-1}$. Na figura 3.21 encontra-se um dos espectros obtidos para este tipo de gema. Já as bandas mais intensas da grossularite observam-se a 880 cm^{-1} e 374 cm^{-1} . As restantes bandas do espectro da grossularite (figura 3.22) surgem a frequências concordantes com as registadas por outros autores para este tipo de granada da classe *ugrandite*. As frequências são apresentadas na tabela 3.4, com a finalidade de facilitar a comparação com as reportadas anteriormente.^{40,42,51,52}

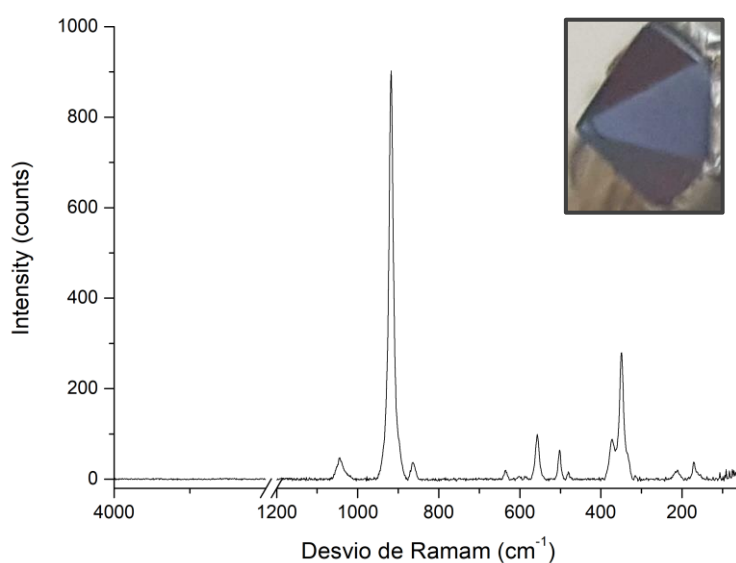


Figura 3.21. Espectro de Raman obtido e imagem da granada almandina.

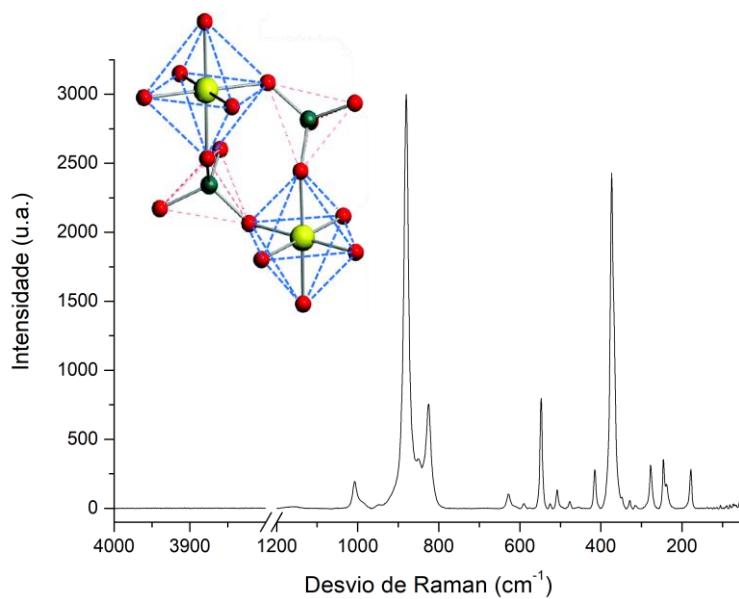


Figura 3.22. Espectro de Raman obtido para a granada grossularite e representação da sua estrutura molecular.

Tabela 3.4. Comparação das bandas de Raman (cm^{-1}) obtidas para a grossularite e almandinas (granadas). Banda identificativa para a almandina com destaque.

Bandas de Raman (cm^{-1})						
Grossularite	Almandinas					
327	313	-	-	-	-	315
-	348	349	347	348	349	349
374	-	373	371	372	-	372
415	-	-	-	-	-	-
476	478	479	480	477	-	481
507	502	503	504	500	503	503
547	556	557	548	556	558	559
589	586	.	.	586	-	587
628	631	635	634	636	636	635
826	-	-	-	-	-	-
-	863	865	859	863	866	864
880	-	-	-	-	-	-
-	917	918	918	918	920	919
1008	-	-	-	-	-	-
-	1044	1046	1048	1045	1049	1046

Pedras transparentes

As 3 gemas transparentes foram examinadas com a objetiva de 50x, com o laser de 633 nm na potência máxima. Foram feitas 20 leituras com um tempo de exposição de 10 segundos.

Depois de analisados os espectros, verificou-se que todas estas gemas se identificam perfeitamente com os dados do quartzo já examinados e com os descritos na literatura para este material. Na figura 3.23 encontra-se um dos espectros obtidos no presente estudo.

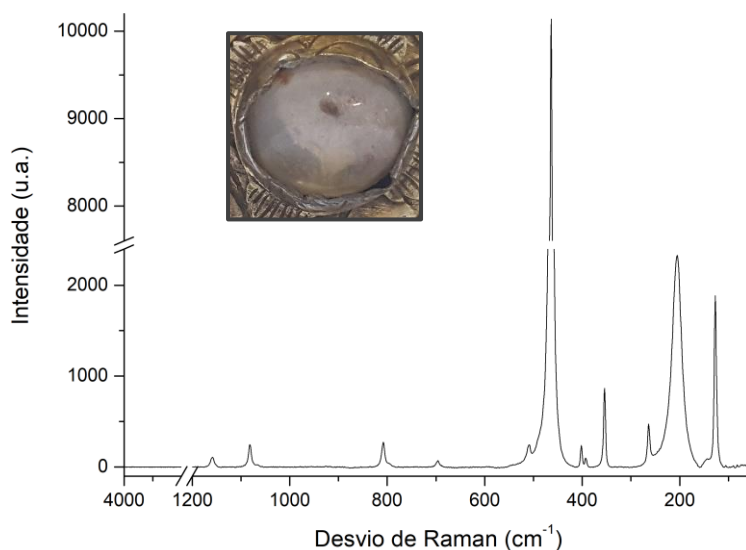


Figura 3.23. Espectro de Raman obtido e imagem do quartzo.

Outras pedras

As restantes pedras (2 azuis, na figura 3.24, e 1 verde) foram sujeitas a várias condições analíticas. Como observado para outras amostras de vidro, os espectros não apresentaram resultados suficientemente esclarecedores no que concerne à natureza específica do vidro. Considerando isto e as informações inventariadas, admite-se que estas são imitações vítreas de pedras preciosas.



Figura 3.24. Vidro azul.

3.6. Livro “Vida da Rainha Santa”

Os elementos sujeitos a análise do livro manuscrito “Vida da Rainha Santa” (figura 1.8) foram os diferentes tipos de pigmentos utilizados na escrita e na elaboração das duas iluminuras do livro. As cores consideradas neste estudo foram o branco, preto, vermelho, azul, castanho, verde e cinzento (figura 3.25). Os dois últimos foram analisados com o laser de 532 nm, enquanto que na análise dos restantes foi utilizado o laser de 633 nm. A potência manteve-se baixa (5 e 1.7 mW, respetivamente), devido à fotossensibilidade das amostras e à importância da preservação de uma peça de tamanha fragilidade. Usou-se em todas as análises a objetiva de 50x. Foram programados ensaios com 50 leituras e 10 segundos de tempo de aquisição.



Figura 3.25. Regiões das iluminuras de onde se obtiveram os espectros para cada pigmento.

Preto

Para as zonas de cor preta foi obtido o espectro esperado para a grafite (figura 3.26). As bandas características para esta substância situam-se acerca dos 1341 cm^{-1} (banda D, causada pela sua estrutura desorganizada) e os 1587 cm^{-1} (banda G, devida à alongação das ligações C-C com origem nas regiões mais organizadas do material). O uso desta como pigmento é concordante com a datação do livro. Todas as regiões com esta coloração (incluindo a escrita) forneceram resultados idênticos.⁵³

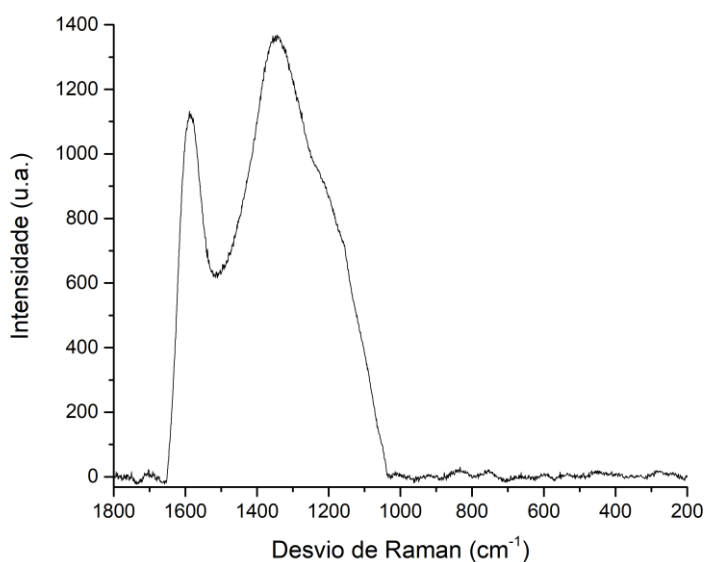


Figura 3.26. Espectro de Raman obtido para a grafite.

Branco

Apesar do ruído presente no espectro resultante da análise do pigmento de cor branca (figura 3.27), foi possível verificar a presença de uma banda a 1052 cm^{-1} , que é típica do branco de chumbo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). A sua utilização corresponde à época em que o livro foi produzido.⁵⁴

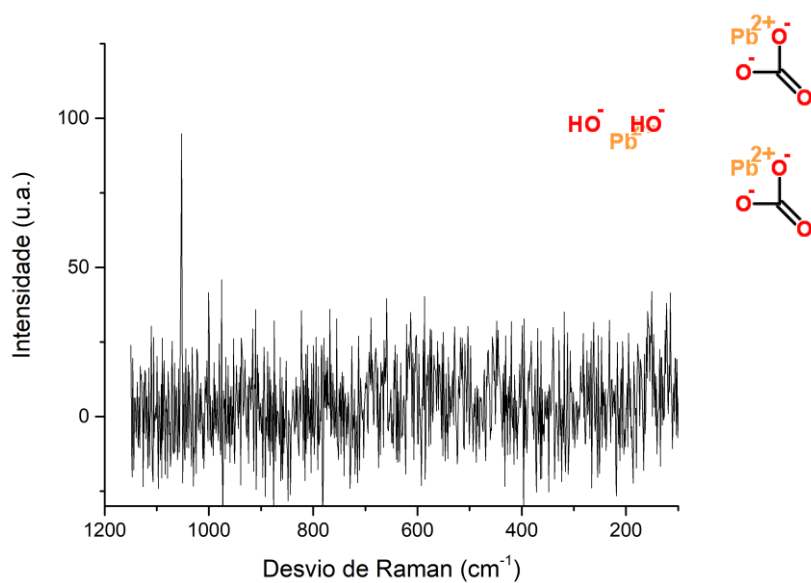


Figura 3.27. Espectro de Raman obtido para o branco de chumbo e representação da sua estrutura molecular.

Cinzeno

De acordo com o espectro obtido (figura 3.28), foi possível determinar que a cor acinzentada é composta por uma mistura de grafite (bandas a 1350 cm^{-1} e 1589 cm^{-1}) e de branco de chumbo (1051 cm^{-1}).

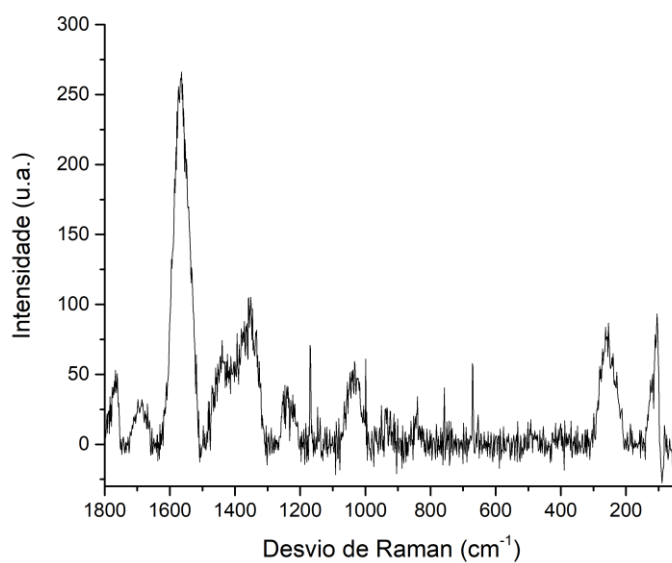


Figura 3.28. Espectro de Raman obtido para a combinação grafite e do branco de chumbo.

Vermelho

O espectro registado (figura 3.29) apresenta uma banda intensa a 251 cm^{-1} e outras duas a 281 cm^{-1} e a 341 cm^{-1} . De acordo com a literatura, este é um espectro típico do pigmento vermelhão (HgS), comumente utilizado no século XVI.^{40,55}

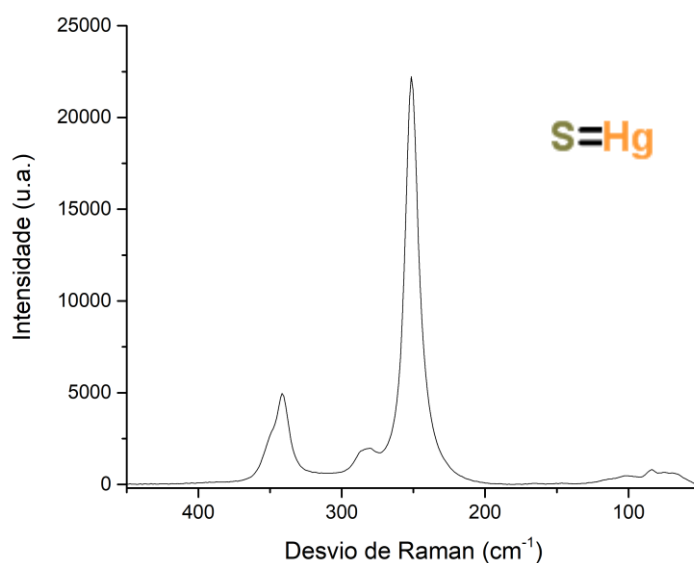


Figura 3.29. Espectro de Raman obtido para o vermelhão e representação da sua estrutura molecular.

Azul (claro e escuro)

Na época medieval a cor azul era geralmente conseguida a partir da azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). As bandas características da azurite situam-se a 248 , 767 , 838 cm^{-1} , sendo que as mais relevantes ocorrem a 400 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} . Estas bandas podem ser observadas nos espectros das regiões da peça em estudo coloridas com azul claro e azul escuro (figura 3.30 e 3.31, respetivamente).^{14,56}

O azul claro apresenta ainda uma banda a 1052 cm^{-1} , que é característica do branco de chumbo. Este pode ter sido conjugado com a azurite de forma a ser conseguido um tom mais claro de azul.

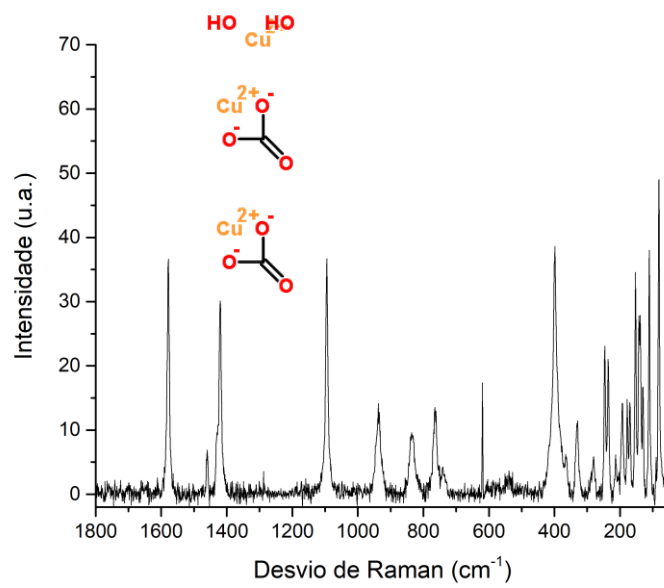


Figura 3.30. Espectro de Raman obtido para a azurite e representação da sua estrutura molecular.

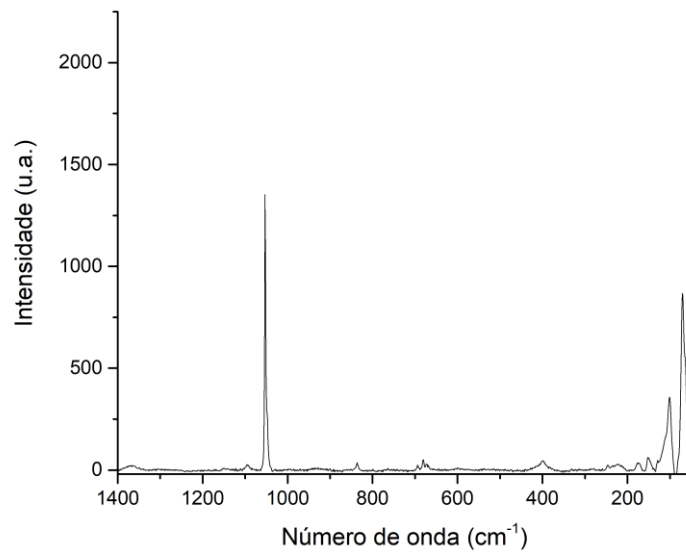


Figura 3.31. Espectro de Raman obtido para a azurite com branco de chumbo.

Verde

O pigmento responsável pela coloração verde e contemporâneo da azurite é a malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Esta caracteriza-se por bandas a 220, 268, 348, 432 e 1097 cm^{-1} . Todas estas bandas estão presentes nos espectros obtidos experimentalmente das regiões verdes das iluminaras (figura 3.32).^{57,58}

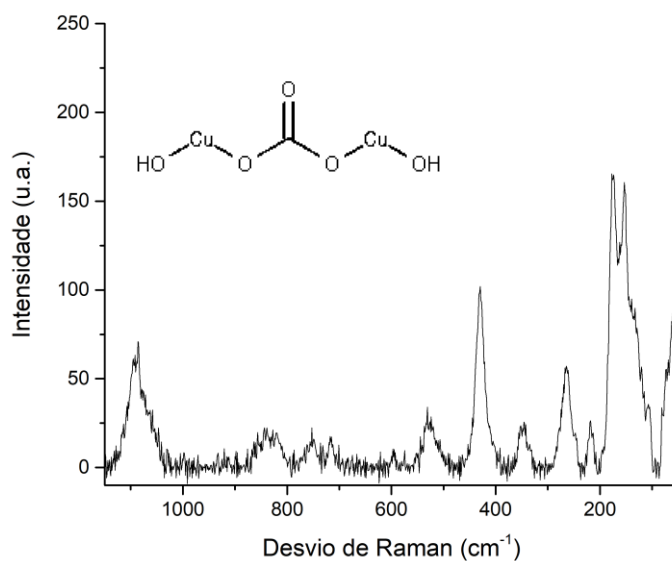


Figura 3.32. Espectro de Raman obtido para a malaquite e representação da sua estrutura molecular.

Castanho

Para a cor castanha, obteve-se o espectro da figura 3.33. Neste podem ser observadas bandas a 203, 251, 296, 341, 387, 417 e 548 cm^{-1} . Tais bandas podem ser associadas ao pigmento vermelho de chumbo (Pb_3O_4), também usado durante a época em causa.

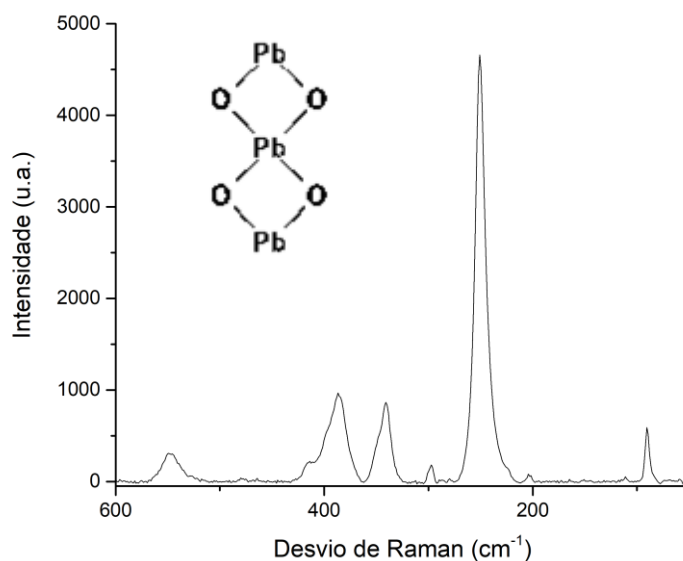


Figura 3.33. Espectro de Raman obtido para o vermelho de chumbo e representação da sua estrutura molecular.

Resumidamente, durante este estudo foi possível detetar-se, em diferentes zonas do livro, a presença de grafite, branco de chumbo, vermelhão, vermelho de chumbo, azurite e malaquite. As épocas de utilização destes pigmentos são concordantes com a data associada à produção desta peça.^{15,16}

3.7. Colar gramalheira

Para a caracterização do colar gramalheira (figura 1.9) foram estudadas as 50 pedras que o decoram. As 42 pedras de cor turquesa e as 3 de cor rosada demonstraram um comportamento concordante com a natureza vítrea já mencionada neste projeto. Esta identificação corrobora com a informação inventariada.



Figura 3.34. Elementos de estudo do colar gramalheira.

Os 3 grupos de elementos que faltam identificar (3 pedras roxas, 2 pérolas e as flores decorativas; na figura 3.34) foram sujeitos aos mesmo parâmetros de recolha: 50 leituras com 10 segundos de exposição. O laser de 532 nm foi utilizado nas pedras roxas e na flor (potências de 25 mW e 50 mW, respetivamente), enquanto que para a pérola, o laser usado foi o de 633 nm com a potência de 17 mW. Em todos os casos utilizou-se a objetiva de 10x.

Apesar da aparência roxa das 3 gemas, usualmente associada às ametistas (derivadas do quartzo), o espectro obtido (figura 3.35) permitiu apurar que se trata de almandinas. Os espectros de Raman correspondem aos obtidos neste projeto para este tipo de material (tabela 3.3) e são concordantes com os da literatura.

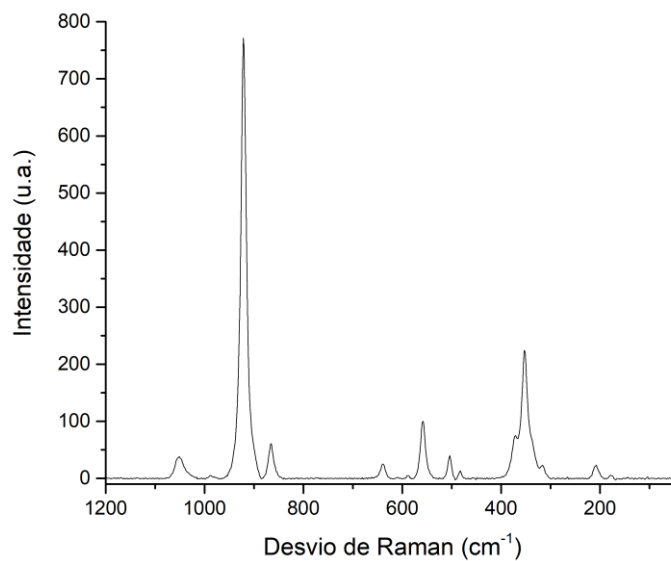


Figura 3.35. Espectro de Raman obtido para as granadas almandinas.

O objetivo da análise das pérolas era a confirmação da sua natureza orgânica. Este foi atingido com sucesso, visto que o espectro adquirido (figura 3.36) está de acordo com o característico deste tipo de material. A literatura comprova também este resultado.^{35,47,50}

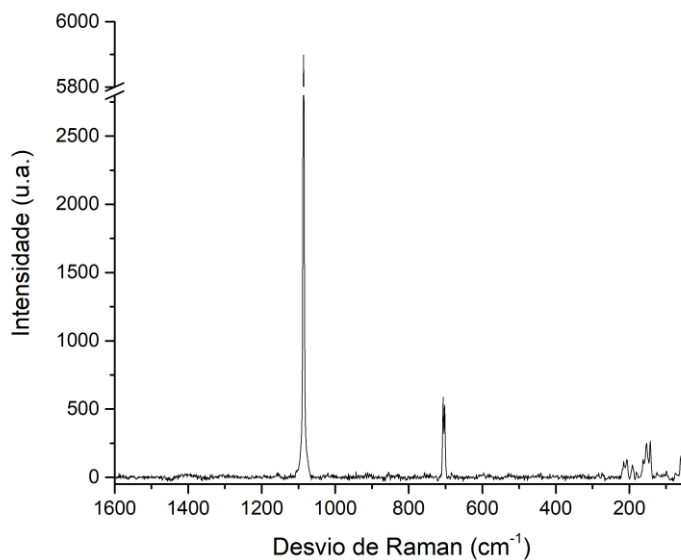


Figura 3.36. Espectro de Raman obtido para a pérola.

A natureza dos materiais utilizados na produção das flores, presentes no colar, era desconhecida e, como tal, a sua caracterização apresentava-se como particularmente interessante. Os resultados espectrais (figura 3.37) demonstraram que estes elementos decorativos correspondem à espécie orgânica *Corallium rubrum*, ou seja, a mesma espécie utilizada no fabrico do relicário de Santo Lenho (figura 1.3). As bandas de Raman observadas em ambas as análises assemelham-se em todas as suas características e vão ao encontro com o que está descrito na literatura para este material.^{34,59}

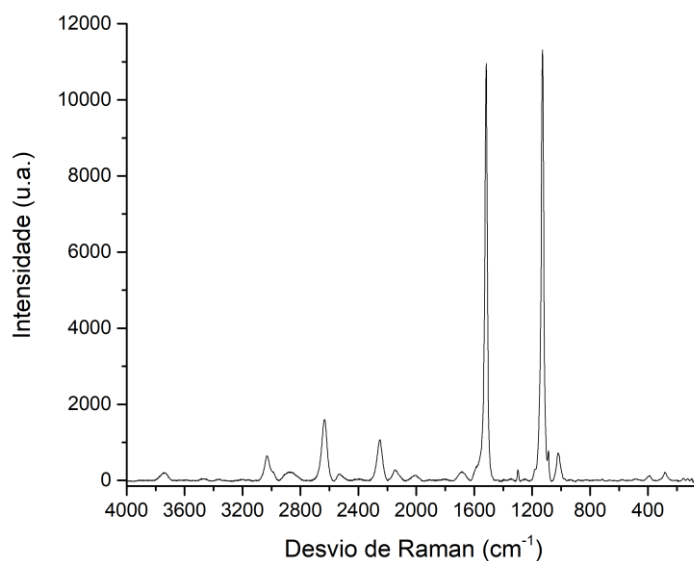


Figura 3.37. Espectro de Raman obtido para o *Corallium rubrum*.

3.8. Placa “Virgem – Mater Dei”

A caracterização desta placa policromada (figura 1.10) foi conseguida através do exame de 5 cores: amarelo, vermelho, laranja, azul, preto e branco (figura 3.38).

Todas as regiões escolhidas como amostra foram sujeitas ao mesmo programa analítico. Fizeram-se 50 leituras com um tempo de exposição de 10 segundos e utilizou-se a objetiva de 10x e o laser de 532 nm com 50 mW de potência, exceto para a coloração preta onde se usou o laser de 633 nm.



Figura 3.38. Regiões pigmentadas sujeitas a análise.

Amarelo

O espectro registado (figura 3.39) para o amarelo apresenta uma banda intensa a 137 cm^{-1} , bem como outras duas bem definidas a 337 e 508 cm^{-1} . Estas são identificativas para o pigmento amarelo de Nápoles ($\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$), cuja utilização se iniciou por volta do século XVI. Este é também o século que se pensa ter sido a época de produção da peça.^{16,60}

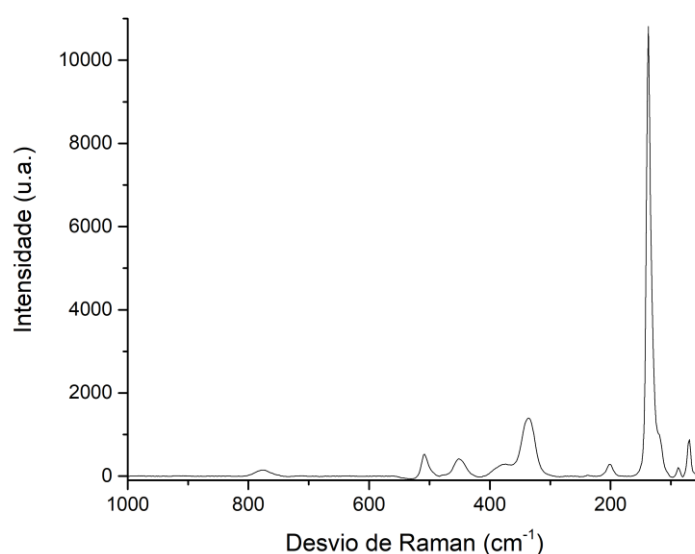


Figura 3.39. Espectro de Raman obtido para o amarelo de Nápoles.

Vermelho

As bandas obtidas a 228 , 238 , 285 , 404 , 493 , 603 , 660 e a 1310 cm^{-1} (figura 3.40) são atribuídas, segundo a literatura, à hematite (Fe_2O_3). A sua utilização como pigmento era comum durante as épocas medievais.⁶⁰⁻⁶²

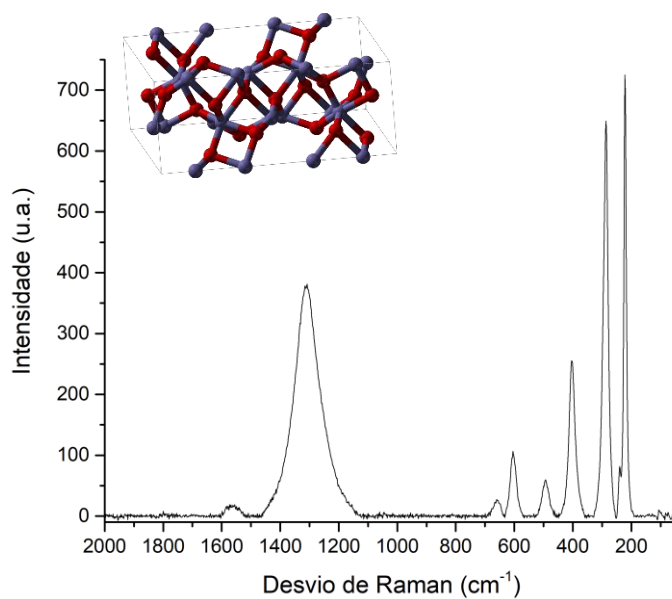


Figura 3.40. Espectro de Raman obtido para a hematite e representação da sua estrutura molecular.

Laranja

Os resultados espectrais observados (figura 3.41) para a pigmentação de cor laranja revelam que esta advém da combinação do amarelo de Nápoles com a hematite. Do mesmo modo, este espectro combina as bandas de Raman dos espectros representados nas figuras 3.39 e 3.40.

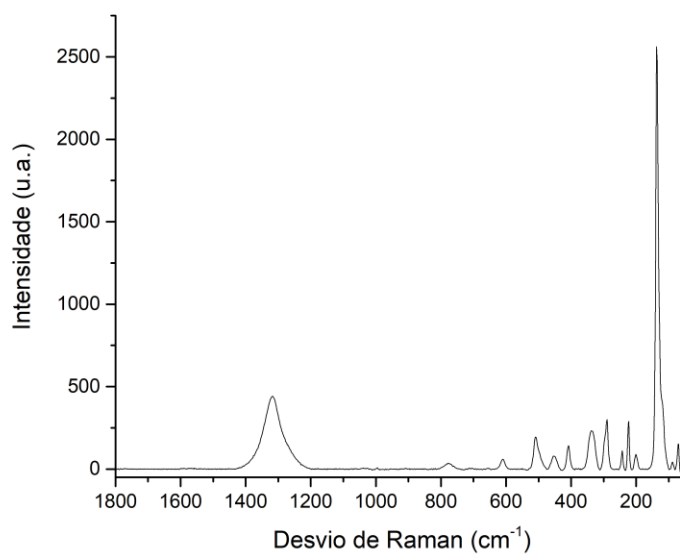


Figura 3.41. Espectro de Raman obtido para a combinação de amarelo de Nápoles com hematite.

Azul e branco

Tanto o espectro relativo à análise da região azulada como o da região branca, apresentam bandas de Raman nas mesmas posições e com intensidades idênticas. As bandas a 474, 635 e 777 cm^{-1} (figuras 3.42) evidenciam a presença de óxido de estanho (SnO). Este aparenta ter um aspeto esbranquiçado, mas quando sujeito a processos de aquecimento pode apresentar outras cores, como a azul. A adição de componentes cobálticos permite também a obtenção desta coloração.⁶³⁻⁶⁵

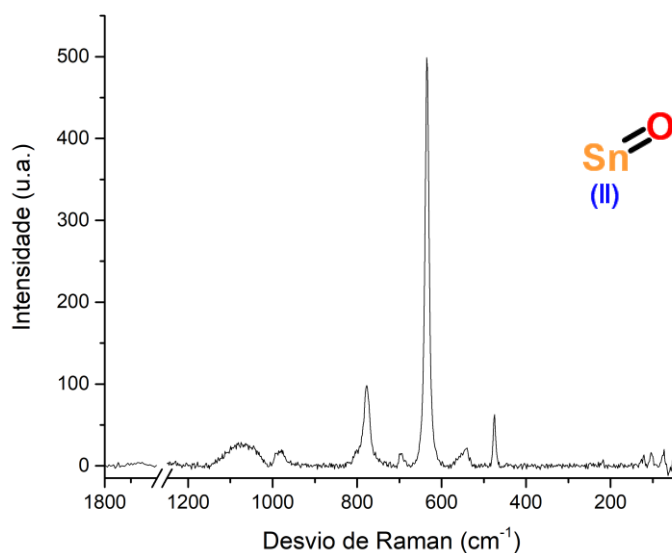


Figura 3.42. Espectro de Raman obtido para o óxido de estanho e representação da sua estrutura molecular.

Preto

Mais uma vez, a pigmentação preta é destacada numa obra artística e novamente, esta demonstrou ser grafite, como se pode verificar na figura 3.43.⁵³

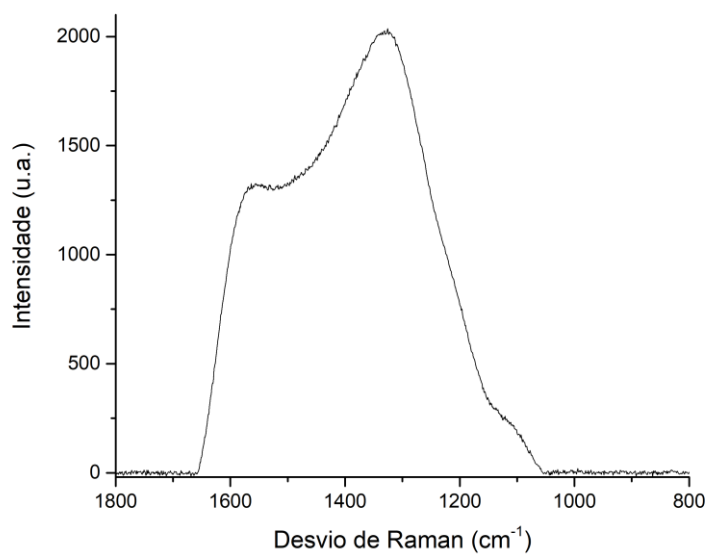


Figura 3.43. Espectro de Raman obtido para a grafite.

3.9. Medalhão com insígnia e gemas

O medalhão (figura 1.11) sujeito ao presente estudo, é uma peça que incorpora cerca de 40 pedras e uma imagem central com a insígnia portuguesa. A imagem é constituída por 4 cores: vermelho, amarelo, azul e preto (figura 3.44).

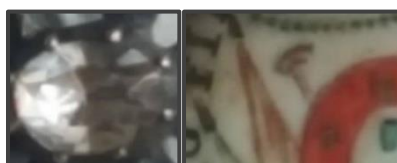


Figura 3.44. Quartzo e pigmentos a analisar.

Todos os componentes foram sujeitos a análises efetuadas com 30 leituras e 10 segundos de aquisição. Nas gemas utilizou-se a objetiva de 50x e nos pigmentos a de 10x, uma vez que existia a necessidade de focagem em profundidade. O laser de 633 nm com

potência máxima foi empregue em todas as análises, exceto na que envolveu a cor vermelha, em que a potência deste laser foi reduzida para metade.

Todas as gemas foram estudadas, e todas foram identificadas como quartzo. Este é um material que surgiu com frequência neste estudo e, assim sendo, os resultados repetem-se. Um exemplo dos espectros do quartzo pode ser observado nas figuras 3.2.

Os pigmentos identificados nesta peça foram também identificados noutras já descritas anteriormente neste estudo, excetuando o amarelo. Para a cor vermelha, foi identificado o pigmento vermelhão, para a azul, a azurite e para a preta, a grafite, os mesmos identificados no estudo do livro “Vida da Rainha Santa” e que estão representados nas figuras 3.26, 3.27, 3.29 e 3.30.

Para o pigmento amarelo obteve-se o espectro da figura 3.45. Neste é possível observar as bandas a 135, 154, 179, 202, 291, 309, 354 e 381 cm^{-1} . Estas bandas são características do pigmento conhecido como ouro pimenta, cuja época da sua utilização é concordante com a datação da peça.^{66,67}

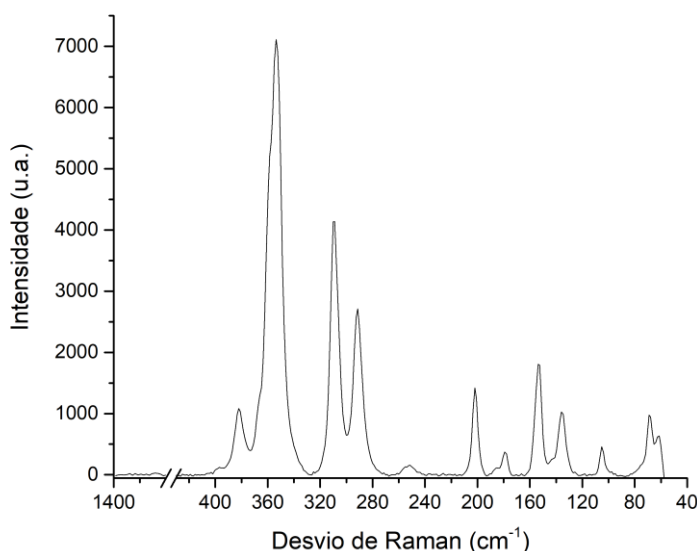


Figura 3.45. Espectro de Raman obtido para o ouro pimenta.

3.10. Medalhão com a imagem de D. Pedro

O medalhão decorado com a imagem de D. Pedro (figura 1.12) é uma peça predominantemente produzida a partir de pigmentos vermelhos, azuis, castanhos e brancos (figura 3.46). Estas 4 colorações foram alvos de estudo. Para tal, utilizou-se a objetiva de 10x e programou-se o equipamento para efetuar 30 leituras com 10 segundos de exposição aos lasers de 633 nm, com potência de 8.5 mW, para o azul e branco, e 4.25 mW para o vermelho, e o de 532 nm com potência de 25 mW, para o castanho.



Figura 3.46. Imagem da zona do medalhão a analisar.

Os pigmentos responsáveis pelo vermelho e branco identificaram-se como vermelhão e branco de chumbo, respetivamente. Os espectros típicos para ambos podem ser observados nas figuras 3.27 e 3.29.

Azul

O pigmento utilizado nesta peça para obtenção desta cor foi identificado como sendo a lazurite ($(\text{Na,Ca})_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S,SO})_4$). Este caracteriza-se por uma banda intensa a 548 cm^{-1} e por mais três bandas a 256 , 825 e 1092 cm^{-1} , tal como se pode observar na figura 3.47.^{68,69}

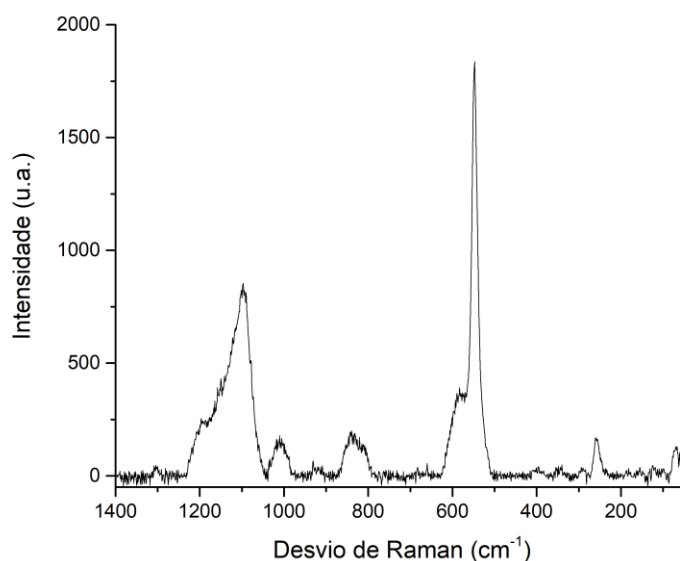


Figura 3.47. Espectro de Raman obtido para a lazurite.

Castanho

No espectro de Raman (figura 3.48) conseguido a partir da análise de uma região de coloração castanha, verifica-se a presença de uma banda intensa a 840 cm^{-1} . Esta é essencial na identificação do pigmento amarelo de crómio (PbCrO_4 ($\text{CrH}_2\text{O}_4\cdot\text{Pb}$)), o que pode indicar que este esteja na origem da cor analisada.^{70,71}

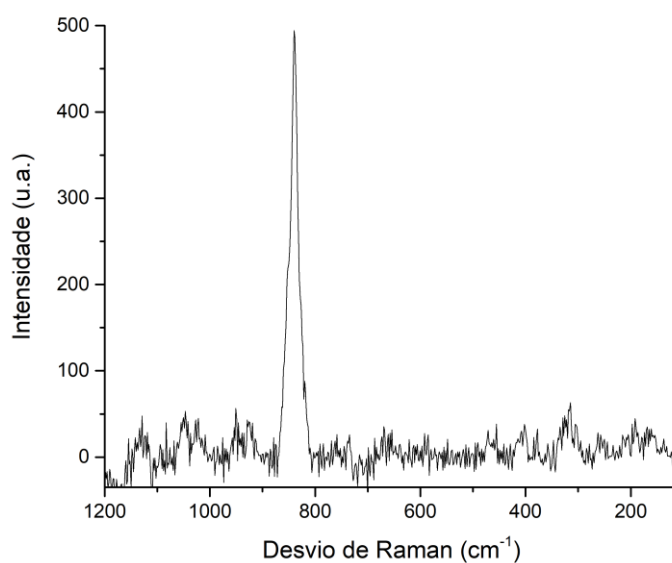


Figura 3.48. Espectro de Raman obtido para o amarelo de crómio

3.11. Caldeirinha

Estudada a caldeirinha (figura 1.13), composta por 11 pedras, foi possível identificar 1 gema como granada (almandina), 1 como safira azul e 4 como vidros. Cada uma destas alterna com 1 camafeu de aragonite (6 no total; ver exemplo na figura 3.49). Todos estes elementos foram analisados com o laser de 532 nm na potência máxima e com a objetiva de 50x. Para a obtenção do espectro da safira foram escolhidas 100 leituras

e 5 segundos de exposição. Para os restantes elementos as condições analíticas foram: 30 leituras e 10 segundos de aquisição.



Figura 3.49. Imagem de um vidro e de um camafeu.

Safira azul

O espectro obtido para a safira azul (figura 3.50) apresenta bandas características a 379, 420, 645 e 1029 cm^{-1} . Estas bandas estão de acordo com outros estudos realizados em safiras.^{40,72}

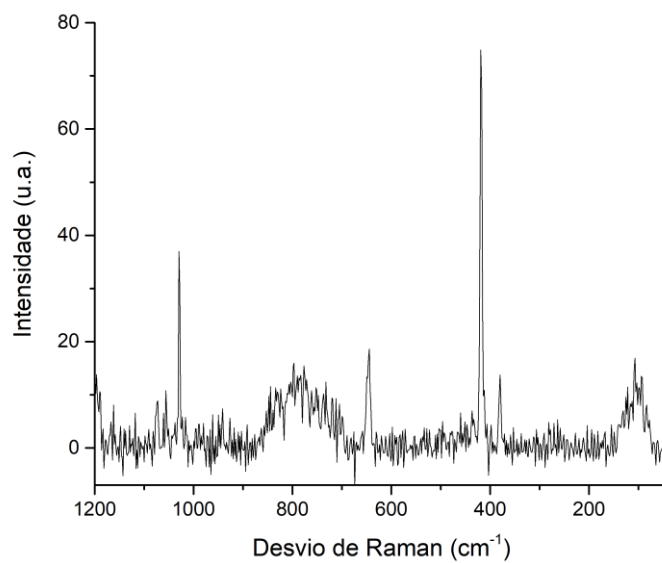


Figura 3.50. Espectro de Raman obtido para a safira sem fotoluminescência.

Camafeus

Na figura 3.51 está representado o espectro resultante da análise de um dos camafeus. As bandas de Raman a 154, 209, 705 e a 1087 cm^{-1} (muito intensa) sugerem que estes elementos da peça sejam compostos por aragonite (CaCO_3).⁷³

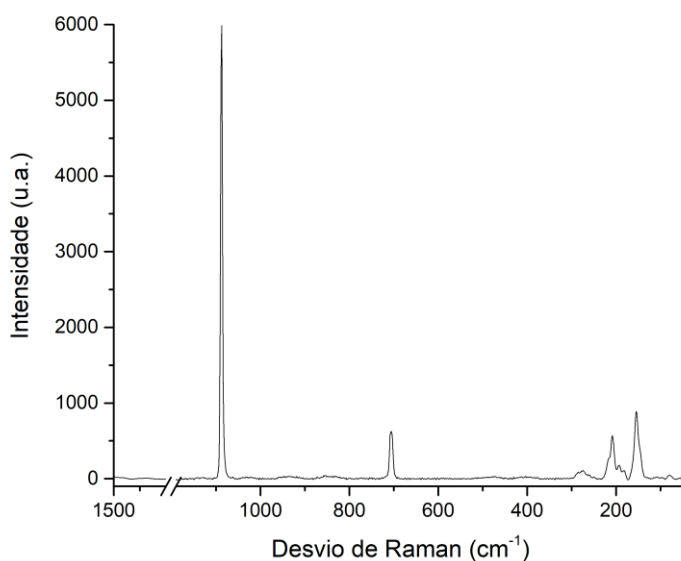


Figura 3.51. Espectro de Raman obtido para a aragonite.

3.12. Cruz de cristal de rocha

A cruz de cristal de rocha (figura 1.14) contém uma iluminura (figura 3.52) produzida a partir de pigmentos e pérolas. O objetivo de estudo foi caracterizar as cores (vermelho, laranja, azul, castanho, bege, preto e branco) e confirmar a presença das pérolas e do quartzo no resto da peça.



Figura 3.52. Iluminura da cruz de cristal de rocha.

Para todos os elementos, o equipamento foi programado para efetuar 30 leituras com 10 segundos de exposição. Para o

quartzo e as pérolas utilizou-se a objetiva de 50x e para os pigmentos a de 10x. O laser de 633 nm com 17 mW de potência foi usado em todas as análises.

O quartzo e as pérolas já foram explorados neste trabalho (figuras 3.2 e 3.23 para o primeiro e figura 2.20 para as segundas).

O estudo das cores da iluminura revelou também a existência nesta peça de pigmentos já identificados anteriormente no estudo de outras peças, cujos espectros podem ser observados nas figuras 3.26, 3.27, 3.29 e 3.30. Em resumo, as colorações vermelha, laranja, bege e castanha derivam do pigmento vermelhão, a azul da azurite, a preta da grafite, e a branca do branco de chumbo.

3.13. Escultura de São Nicolau

O interesse de estudo da escultura de São Nicolau (figura 1.15) estava relacionado com a sua policromia. No entanto, as dimensões e a fragilidade da peça não permitiram o seu livre manuseamento e, conseqüentemente, o número de análises foi condicionado. Mais uma vez, um equipamento portátil à disposição poderia facilitar o estudo desta peça.

Apenas alguns pontos faciais, como os olhos e os lábios, foram estudados. Para ambas foram utilizadas a objetiva de 50x e o laser de 633 nm com potência de 1.7 mW. Foram programadas 5 leituras com 5 segundos de exposição.

Os espectros obtidos para as duas zonas de pigmentação (figuras 3.53 e 3.54) revelaram que para a pintura dos olhos foi utilizada a grafite, e para os lábios, o vermelhão. As bandas de Raman representadas são compatíveis com a literatura e com os resultados anteriormente descritos para ambos os pigmentos (figuras 3.26 e 3.29).^{14,33,53,54}

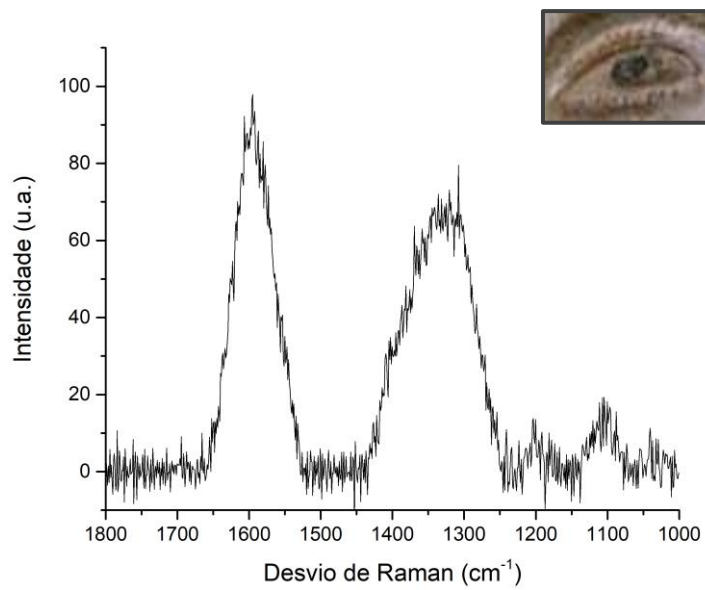


Figura 3.53. Espectro de Raman obtido para a grafite e imagem da região de análise.

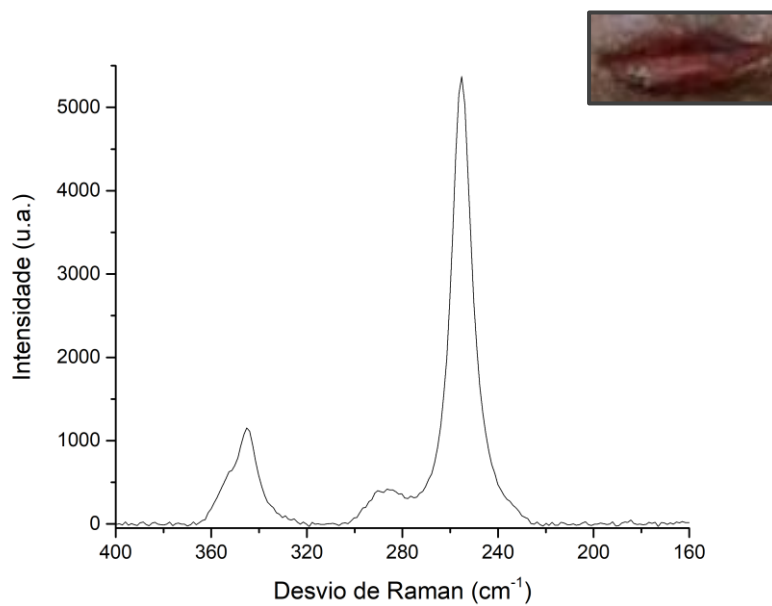


Figura 3.54. Espectro de Raman obtido para o vermelhão e imagem da região de análise.

3.14. Báculo de São Teotónio

O báculo (figura 1.16) possui 12 pedras (exemplos na figura 3.55), 9 das quais foram identificadas como sendo vidros (6 vermelhos e 3 azuis). As outras 3 foram estudadas com a objetiva de 50x e com o laser de 633 nm na potência máxima. 50 leituras e 10 segundos de exposição foram os parâmetros analíticos escolhidos.

Observaram-se espectros com bandas a 128, 206, 262, 354, 394, 465 (muito intensa), 695 e 1161 cm^{-1} . Estas bandas correspondem ao quartzo, cujos espectros podem ser observados nas figuras 3.2 e 3.23.



Figura 3.55. Imagens do quartzo e dos vidros vermelho e azuis.

3.15. Coroa de imagem grande

A segunda coroa (figura 1.17) a ser estudada distingue-se da primeira devido às suas dimensões muito superiores e à quantidade de pedras nela existentes (cerca de 190, das quais 91 foram identificadas como vidros). Todas foram analisadas com a objetiva de 10x e com o laser de 532 nm com 50 mW de potência. O equipamento foi programado para fazer 10 leituras com 10 segundos de aquisição.

A maioria das pedras foram identificadas como sendo os tipos de gemas já mencionados ao longo deste estudo. Nesta coroa existem 15 quartzos (figuras 3.2 e 3.23), 80 almandinas (figuras 3.14 e 3.35) e 1 safira transparente (figura 3.18 e 3.50). Apenas 4 gemas (3 ágatas e 1 uma forsterite) foram identificadas como correspondendo a materiais diferentes de outros já descritos neste trabalho.

Um exemplar dos espectros obtidos para a ágata (derivada dos silicatos, SiO_2) encontra-se na figura 3.56. A presença de bandas a 206, 462, 498 e 1162 cm^{-1} foi essencial para a identificação desta pedra preciosa.³⁸

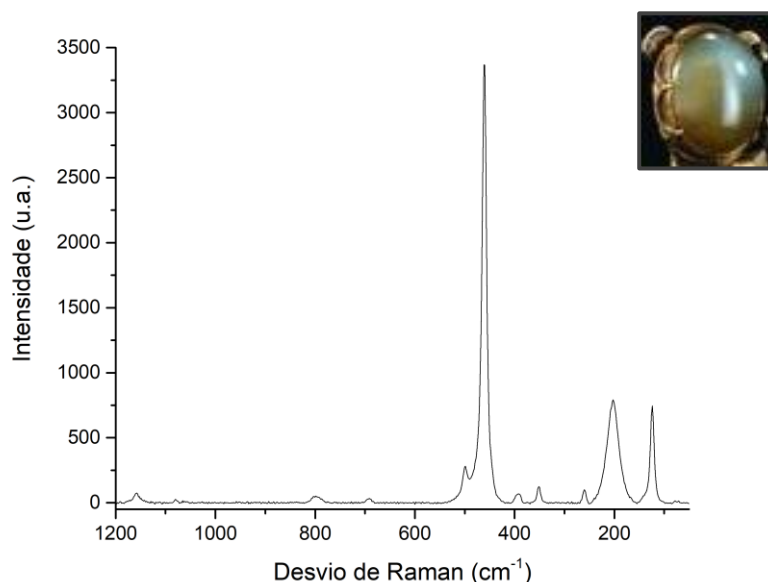


Figura 3.56. Espectro de Raman obtido e imagem da ágata.

Na figura 3.57, apresenta-se o espectro obtido para a forsterite (Mn_2SiO_4) analisada. Esta identificação foi possível devido à observação das bandas de Raman situadas a 297, 426, 604, 821, 853 e a 959 cm^{-1} , que são características para esta gema.^{74,75}

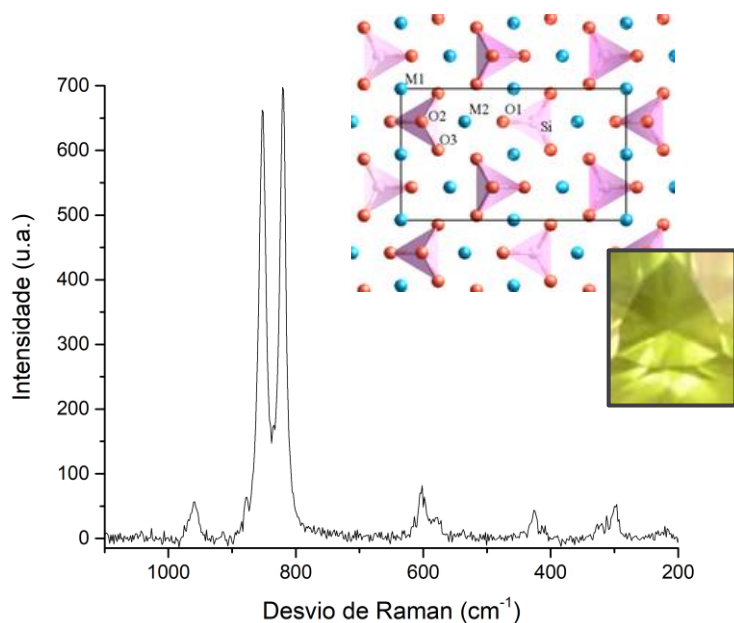


Figura 3.57. Espectro de Raman obtido e imagem da forsterite e representação da sua estrutura molecular.

3.16. Brinco de ouro em forma de gota

As 102 pedras transparentes que compõe o brinco de ouro (figura 1.18) careciam de caracterização e, assim sendo, tornaram-se em mais um objeto de análise deste estudo. Os espectros foram recolhidos utilizando a objetiva de 10x e o laser de 532 nm com potência de 50 mW. Foram feitas 10 leituras com 10 segundos de exposição.

As bandas de Raman obtidas, que podem ser observadas na figura 3.58, a 684, 1070 e 3606 cm^{-1} são de grande relevância para a identificação de berilos. Uma banda a 322 cm^{-1} , muito intensa, é característica para berilos coloridos, devido à maior concentração de crómio (responsável pela cor). Neste caso, tendo esta banda uma intensidade intermédia, e sabendo que se trata de um berilo transparente, é possível identificar estas gemas como goshenites (também denominados berilos puros, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{SiO}_6$).^{40,76}

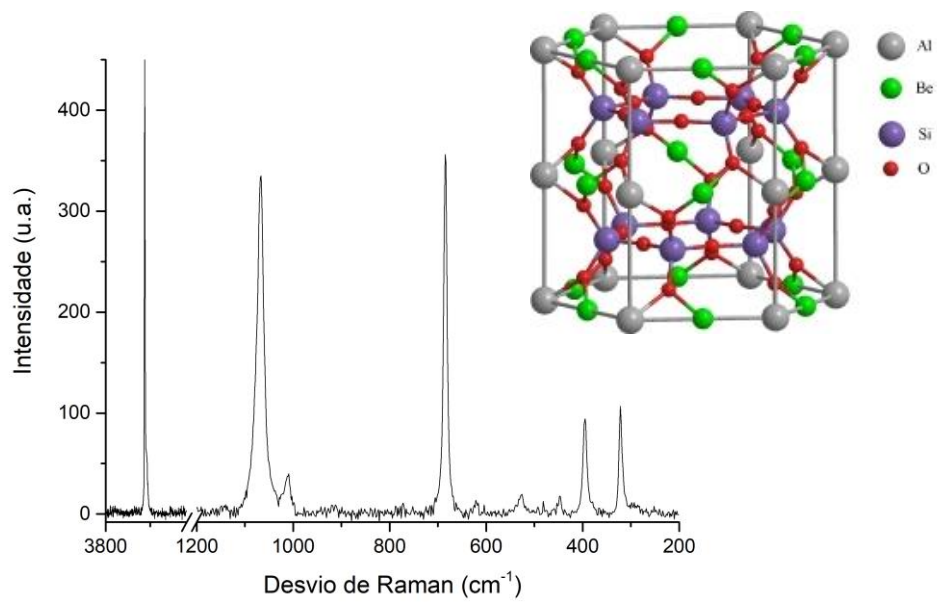


Figura 3.58. Espectro de Raman obtido e representação da sua estrutura molecular.

3.17. Colar em prata com pendente

Para a caracterização das 160 gemas amareladas presentes no colar em prata (figura 1.19) foi utilizada a objetiva de 50x, o laser de 633 nm com potência de 17 mW, e foram feitas 5 leituras com 30 segundos de aquisição.

Na figura 3.59 está representado um dos espectros adquiridos. As bandas são concordantes com as registadas em bases de dados e apresentadas na literatura sobre os crisoberilos (BeAl₂O₄). Na tabela 3.5 estão compiladas as frequências das bandas observadas. Todas as gemas analisadas pertencem a esta espécie gemológica.^{40,77,78}

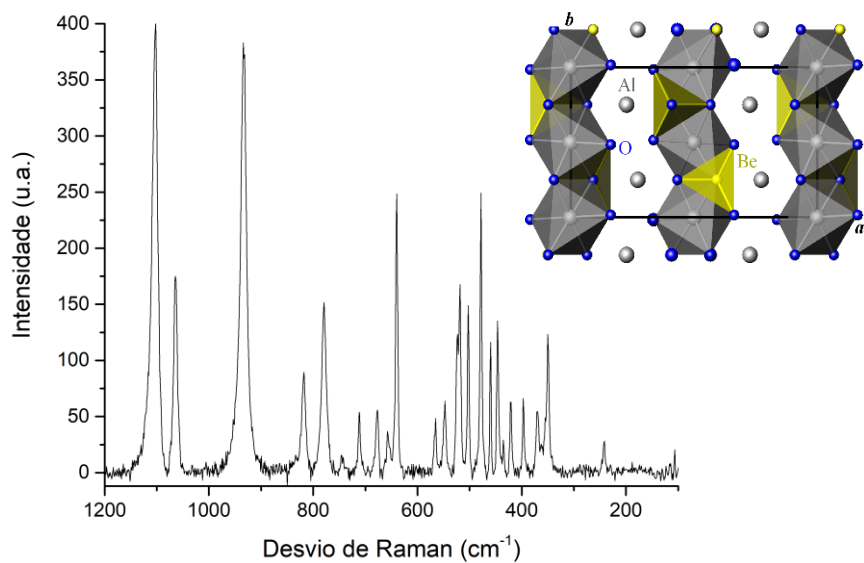


Figura 3.59. Espectro de Raman obtido, imagem do crisoberilo.

Tabela 3.5. Frequências de Raman (cm⁻¹) obtidas para os crisoberilos.

Frequências de Raman (cm ⁻¹) obtidas para os crisoberilos.
241, 350, 370, 397, 422, 437, 446, 460, 478, 502, 518, 523, 545, 566, 637, 657, 676, 711, 744, 779, 817, 934, 1064, 1103.

3.18. Brinco de ouro com diamantes

O objetivo do estudo desta última peça foi confirmar a presença de diamantes neste brinco (figura 1.20). Para tal, programou-se o equipamento para fazer 5 leituras, com 5 segundos de exposição ao laser de 633 nm com potência de 17 mW, e utilizando a objetiva de 10x.

O espectro da figura 3.60 apresenta uma única banda a 1333 cm^{-1} , banda esta suficiente para a confirmação de que a amostra é, efetivamente, um diamante.^{50,79} O mesmo resultado foi obtido para todas as outras pedras.

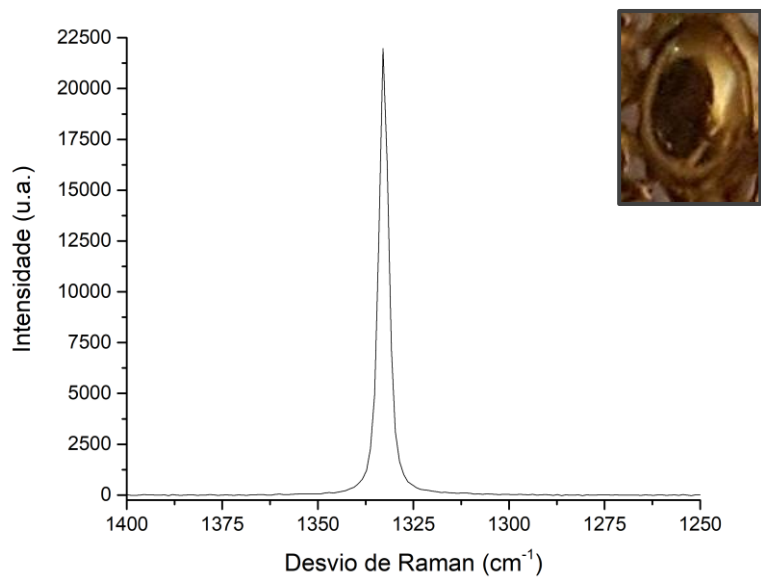


Figura 3.60. Espectro de Raman obtido e imagem do diamante.

Capítulo 4

Conclusão

Capítulo 4

Conclusão

Esta tese de Mestrado foi realizada no âmbito da autenticação de obras de arte através de métodos analíticos físico-químicos, mais concretamente da Microspectroscopia de Raman. Foram estudadas várias peças das coleções do Museu Nacional Machado de Castro, compostas por vários elementos que foram alvo de análise.

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar os pigmentos e as gemas presentes nos objetos estudados. Alguns esmaltes foram também analisados devido à sua presença nas peças, podendo esta análise também vir auxiliar a caracterização.

A Microspectroscopia de Raman mostrou ser eficiente na análise de pedras preciosas e de pigmentos. No caso dos vidros, incluindo a maior parte dos esmaltes (derivados do vidro), os resultados não foram explorados em detalhe, porque este estudo tinha por objetivo principal o estudo de materiais de maior valia. De qualquer modo, os vidros foram identificados como tal e poderão ser objeto de estudo mais detalhado posteriormente. A utilização de lasers a outros comprimentos de onda (785 nm e 1064 nm, por exemplo), que possam causar menos fluorescência em algumas das amostras estudadas, poderá também permitir explorar com maior detalhe alguns dos materiais estudados.

Uma das limitações principais ao uso da Microespectroscopia de Raman, neste projeto, esteve associada às dimensões das peças ou à sua fragilidade, que dificultaram o seu transporte e amostragem. A utilização de um microscópio “aberto”, acoplável a vários dispositivos de suporte da amostra, tal como o utilizado neste estudo, permitiu minimizar este problema. Para tal, foi projetada e construída uma bancada para utilização como suporte das amostras, ajustável em altura e dimensionada para acoplamento ao

microscópio. Ainda assim, para o estudo de algumas das peças, tornar-se-ia mais prático (num caso, indispensável) o uso de um espectrómetro de Raman portátil com amostragem por fibra ótica.

Como seria de esperar, muito dificilmente se pode atribuir com certeza, uma determinada peça a um determinado local ou época. Ainda assim, principalmente com o estudo dos pigmentos, foi possível estimar a época de produção de várias peças estudadas.

No caso das gemas, a sua cronologia histórica não é tão bem definida e, portanto, não é possível fazerem-se correlações temporais a partir delas com tanta facilidade. Por outro lado, a identificação das gemas pode ser feita muito facilmente devido à vasta coleção de espectros disponível nas bases de dados espectrais e grande quantidade de informação existente na literatura especializada. A identificação das gemas pode, por isso, ainda assim ser um precioso auxiliar na caracterização e autenticação das peças de arte.

No seu conjunto, as análises descritas nesta tese constituem um precioso contributo para a classificação das peças estudadas e evidenciam o enorme poder da micro-espectroscopia de Raman para este tipo de trabalhos.

Bibliografia

Bibliografia

1. Charney N. (2015). *The Art of Forgery: The Minds, Motives and Methods of Master Forgers*. (Phaidon). Londres.
2. Tarantino, M. (2016). *Sim, é mesmo um Van Gogh*. Acedido em 18 de junho de 2017, em: http://istoe.com.br/324183_sim+e+mesmo+um+van+gogh/.
3. Faria, D. e Puglieri T (2011). *Um exemplo de aplicação da Microscopia Raman na autenticação de obras de arte*. Química Nova, vol. 34, no. 8, pp. 1323-1327.
4. Cruz, AJ. (2017). *Autêntico ou falso? Como podem os métodos laboratoriais ajudar a esclarecer*. Acedido em 18 de junho de 2017, em: <https://www.publico.pt/2017/03/17/culturaipilon/opiniaio/autentico-ou-falso-como-podem-metodos-laboratoriais-ajudar-a-esclarecer-o-caso-das-pinturas-da-cidade-global-1765424>.
5. Almeida, P.F.M. (2012). *Análise e identificação de obras de arte*. Tese de Mestrado em Engenharia Informática. Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 133 pp.
6. MNMC. *Portuguese Institute of Museums - Definição de uma Identidade*. Acedido em 28 de julho de 2017, em: <http://www.museumachadocastro.gov.pt/pt-PT/museu/ContentDetail.aspx?id=593>.
7. MNMC. (2010). *Inventário do MNMC*.
8. Brandão, F. (1978). *A arte da ourivesaria em Portugal*. (Gabinete Português da Leitura). Brasil.
9. Gonçalves, A. (1983). *O Tesouro de D. Isabel, Rainha de Portugal*. MNMC. Coimbra.

10. Martin, R. (2015). *The Allure of Gems and Jewelry, from Medieval to Modern / The Getty Iris*. Acedido em 20 de julho de 2017, em: <http://blogs.getty.edu/iris/the-allure-of-gems-and-jewelry-from-medieval-to-modern/>.
11. Museu Coruche. (2017). *Gemas gravadas*. Acedido em 20 de julho de 2018, em: http://www.museu-coruche.org/index.php?option=com_content&view=article&id=268&Itemid=5.
12. LeGrand. (2017). D. *Early History of Jewelry: Ancient Times to the 17th Century - International Gem Society*. Acedido em 20 de julho de 2018, em: <https://www.gemsociety.org/article/myth-magic-and-the-sorcerers-stone/>.
13. Leite, J. (2008). *Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal Raman à preservação do património*. Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Porto. 76 pp.
14. Veiga, A., Mirão, J., Candeias A.J. et al. (2014). *Pigment analysis of Portuguese portrait miniatures of 17th and 18th centuries by Raman Microscopy and SEM-EDS*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 10, pp. 1097-4555
15. Cabral, J. (1996). *História breve dos pigmentos*. Sociedade Portuguesa da Química
16. Lipscher, J. *Pigments through the Ages - detailed pigment histories, recipes*. Acedido em 9 de janeiro de 2017, em: <http://www.webexhibits.org/pigments/>.
17. Gottesman, S. (2016). *A Brief History of Color in Art*. Acedido em 9 de janeiro de 2017, em: <https://www.artsy.net/article/the-art-genome-project-a-brief-history-of-color-in-art..>
18. Winsor&Newton. *History of Pigments*. Acedido em 19 de julho de 2017, em: <http://www.winsornewton.com/na/discover/articles-and-inspiration/history-of-pigments>.
19. VEA. *History of Vitreous Enamel*. Acedido em 28 de fevereiro de 2017, em: <http://www.vea.org.uk/history-of-vitreousenamel/>.

20. COPAI. *Vitreous Enamel*. Acedido em 28 de fevereiro de 2017, em: <http://www.mexican-folk-art-guide.com/Vitreous-Enamel.html>.
21. Machado, A. (2002) *Tipos de esmaltes*. MNMC. Coimbra.
22. Long, D.A. (2002). *The Raman Effect*. (John Wiley & Sons Ltd.). Sussex.
23. Gonsalves, A., Serra, M. e Piñero, M. (2005). *Espectroscopias Vibracional e Electrónica*. Imprensa da Universidade de Coimbra. Coimbra. 152 p.
24. Ozaki, Y. (2007). *Introduction to Raman Spectroscopy, in Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, EUA.
25. Wright, S.J. e Wright, D.J. (2002). *Introduction to confocal microscopy. Methods Cell Biol.* vol. 70, pp. 1–85.
26. Millen, R.P., Faria, D.L.A. e Temperini, M.L.A. (2005). *Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. Química Nova*, vol. 28, no. 2, pp 289–295..
27. Gobato, R., Gobato, D.F. e Gobato, A. (2015). *LOT-G3: Plasma Lamp, Ozonator and CW transmitter. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exactas - UFSM*, vol.38, no. 1, pp. 526-534.
28. Andreah. *Espectroscopía Raman*. Acedido em 18 de novembro de 2016, em: http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/raman.html.
29. Horiba. *Raman Microscopes*. Acedido em 18 de novembro de 2016, em: <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/raman-microscopes/>.
30. Kingma, K. e Hemley, R. (1994). *Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. American Mineralogist*, vol.79, pp. 269–273.
31. ens-lyon. *Handbook of Raman spectra*. Acedido em 28 de novembro de 2017, em: [http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=quartz \(powder\)](http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=quartz (powder)).
32. Yadav, A.K. e Singh, P. (2015). *A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. RSC Adv.*, vol. 5, pp. 65583-67609.33. Reich S, Thomsen C.

Raman spectroscopy of graphite. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci.* 2004;362(1824):2271–2288. doi:10.1098/rsta.2004.1454.

34. Kupka, T., Buczek, A., Broda, M.A., et al. (2016). *Modeling red coral (Corallium rubrum) and African snail (Helixia aspersa) shell pigments: Raman spectroscopy versus DFT studies.* *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, no. 8, pp. 908–916.

35. Bergamonti, L., Bersani, D., Csermely, D. e Lottici, P.P. (2011). *The Nature of the Pigments in Corals and Pearls: A Contribution from Raman Spectroscopy.* *Spectroscopy Letters*, vol. 44, no. 7–8, pp. 453–458.

36. Astrom, M. e Scarani, A. (2012). *Red Coral.* Acedido em 25 de maio de 2017, em: <http://www.gemmoraman.com/Articles/RedCoral.aspx>.

37. Mancini, D., Tournié, A., Caggiani, M.C. e Colomban, P. (2012). *Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected miniature portraits.* *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 2, pp. 294–302.

38. Pop, D., Constantina, C., Tătar, D. e Kiefer, W. (2012). *Raman spectroscopy on gem-quality microcrystalline and amorphous silica varieties from Romania.* *Studia UBB Geologia*, vol. 49, no. 1, pp. 41-52.

39. Gierlinger, N. e Schwanninger, M. (2007). *The potential of Raman microscopy and Raman imaging in plant research.* *Spectroscopy*, vol. 21, no. 2, pp. 69–89..

40. Jasinevicius, R. (2009). *Characterization of vibrational and electronic features in the raman spectra of gem minerals.* Tese de Mestrado em Ciências. Universidade de Arizona. AZ, EUA.

41. Dong, J., Han, Y., Ye, J., Li, Q., et al. (2014). *In situ identification of gemstone beads excavated from tombs of the Han Dynasties in Hepu county, Guangxi Province, China using a portable Raman spectrometer.* *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 7, pp. 596–602.

42. Ganetsos, T., Katsaros, T., Vandenabeele, P., Greiff, S. e Hartmann, S. (2013). *Raman Spectroscopy as a Tool for Garnet Analysis and Investigation on Samples from Different Sources.* *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 5–9.

43. SOLinstruments. *Gemstone Identification using Raman Spectroscopy*. Acedido em 12 de junho de 2017, em: <http://solinstruments.com/en/spectroscopy/monochromator-spectrographs/msdd1000/105-production/analytics/microscopy/confotec/397-identifikat-siya-dragotsennykh-kamnej-s-pomoshchyu-spektroskopii-kombinatsionnogo-rasseyaniya-sveta>.
44. Bernardino, N.D., Izumi, C.M.S. e Faria, D.L.A. (2016). *Fake turquoises investigated by Raman microscopy*. *Forensic Sciences*, vol. 262, pp. 196–200.
45. GJEPC. *Laser Raman Spectrometer (LRS)*. Acedido em 21 de julho de 2017, em: <http://www.gtljaipur.info/laser-raman-spectrometer.html>.
46. Bersani, D., Azzi, G., Lambruschi, E., et al. (2014). *Characterization of emeralds by micro-Raman spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1293–1300.
47. Karampelas, S., Fritsch, E., et al. (2007). *Determination by Raman scattering of the nature of pigments in cultured freshwater pearls from the mollusk *Hyriopsis cumingi**. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, no. 2, pp. 217–230.
48. Schrader, B. (2000). *Non-destructive NIR-FT-Raman spectroscopy of plant and animal tissues, of food and works of art*. *Talanta*, vol. 53, no. 1, pp. 35–45.
49. GIA. *Large Natural Quahog Pearl - Gems & Gemology*. Acedido em 17 de março de 2017, em: <https://www.gia.edu/gems-gemology/spring-2015-labnotes-large-natural-quahog-pearl>.
50. Aponick, A., Marchozzi, E., Johnston, C. e Wigal, C.T. (1998). *Determining the Authenticity of Gemstones Using Raman Spectroscopy*. *Journal of Chemical Education*, vol. 75, no. 4, p. 465.
51. Kolesov, B.A. e Geiger, C.A. (1998). *Raman spectra of silicate garnets*. *Phys Chemical Mineralogist*, vol. 25, no. 2, pp.142–151.
52. Bersani, D., Andò, S., Vignola, P.; et al. (2009). *Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 73, no. 3, pp. 484–491.

53. Tuinstra, F. e Koenig, J.L. (1970). *Raman Spectrum of Graphite*. *Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130.
54. Burgio, L.H.; Clark, R.J.; Hark, R.R.; *Raman microscopy and x-ray fluorescence analysis of pigments on medieval and Renaissance Italian manuscript cuttings*.
55. Scheuermann, W. (1969). *Raman Spectra of Cinnabar, Realgar and Orpiment*. *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 24, no. 3, pp.408-411.
56. Proceedings of the National Academy of Sciences. (2005). *Scientific Examination of Art*. (National Academies Press). EUA.
57. Huang, Q., Wen, S. e Zhu, X. (2014). *Synthesis and characterization of an AgI/Ag hybrid nanocomposite with surface-enhanced Raman scattering performance and photocatalytic activity*. *RSC Adv.*, vol. 4, no. 70, pp. 37187–37192.
58. Ciupiński, Ł., Fortuna-Zalesna, E., Garbacz, H., et al. (2010). *Comparative Laser Spectroscopy Diagnostics for Ancient Metallic Artefacts Exposed to Environmental Pollution*. *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4926–4949.
59. Fürst, S., Müller, K., Gianni, L., et al. (2016). *Raman investigations to identify Corallium rubrum in iron age jewelry and ornaments*. *Minerals*, vol. 6, no. 2, pp. 56–79.
60. Kock, L.D. e Waal, D. (2008). *Raman analysis of ancient pigments on a tile from the Citadel of Algiers*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 71, no. 4, pp. 1348–1354.
61. Geology.com. *Hematite: A primary ore of iron and a pigment mineral*. Acedido em 28 de abril de 2017, em: <http://geology.com/minerals/hematite.shtml>.
62. Washington University in St. Louis. *Fe-Ti-Cr Oxides*. Acedido a 28 de abril de 2017, em: <http://epsc.wustl.edu/haskin-group/Raman/oxides2.htm>.
63. Eifert, B., Becker, M., Reindl, C.T., et al. (2017). *Raman studies of the intermediate tin-oxide phase*. *Physical Review Materials*, vol. 1., no.1.
64. Colomban, P., Sagon, G. e Faurel, X. (2001). *Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 32, no. 5, pp. 351–360.

65. Karolová, L., Dohnalová, Ž. e Trojan, J. (2017). *Synthesis and colour properties of blue–violet cassiterite pigments doped by terbium ions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 1, no. 1, pp. 1-10.
66. Forneris, R. (1969). *The infrared and raman spectra of realgar and orpiment*. *American Mineralogist*, vol. 54, pp. 1062-1074.
67. Vermeulen, M., Nuyts, G., Sanyova, J., et al. (2016). *Visualization of As(iii) and As(v) distributions in degraded paint micro-samples from Baroque- and Rococo-era paintings*. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, vol. 31, no. 9, pp. 1913–1921.
68. Burgio, L. *Dating Alhambra stuccoes - Victoria and Albert Museum*. Acedido em 2 de maio de 2017, em: <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-49/dating-alhambra-stuccoes/>.
69. Torres, A.R., Ruiz-Moreno, S., López-Gil, A., Ferrer, P. e Chillón, M.C. (2014). *Differentiation with Raman spectroscopy among several natural ultramarine blues and the synthetic ultramarine blue used by the Catalanian modernist painter Ramon Casas i Carbó*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1279–1284.
70. Clark, R.J.H. e Gibbs, P.J. (1998). *Raman Microscopy of A 13th-Century Illuminated Text*. *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 3, pp. 99A–104A.
71. Riddle, J.W., Hopkins, E.J. e Butler, I.S. (2015). *Variable-Temperature Micro-Raman Spectra of the Synthetic Artists' Pigments, Chrome Yellow and Maya Blue: An Undergraduate Research Project*. *Spectroscopy Letters*, vol. 48, no.8, pp. 556-560.
72. Palanza, V., Di Martino, D., Paleari, A., Spinolo, G. e Prospero, L. (2008). *Micro-Raman spectroscopy applied to the study of inclusions within sapphire*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, no. 8, pp. 1007–1011.
73. Tomić, Z., Makreski, P. e Gajić, B. (2009). *Identification and spectra-structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, no. 5, pp. 582–586.
74. Andò, S. e Garzanti, E. (2014). *Raman spectroscopy in heavy-mineral studies*. *Geological Society*, vol. 386, no. 1, pp. 395-412.

75. Zampiva, R.Y.S., Acauan, L., Alves, A.K. e Bergmann, C.P. (2014). *Novel forsterite nanostructures with high aspect ratio via catalyst-free route. Materials Research Bulletin*, vol. 60, pp. 507–509.
76. Dencheva, S. e Bogdanov, K.(2015). *Raman spectra, morphology and color of beryl. Bulgarian Geological Society*, pp. 15-16.
77. RRUFF. *Chrysoberyl X050037 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry*. Acedido em 20 de junho de 2017, em: <http://rruff.info/Chrysoberyl/X050037>.
78. Gemological Raman. *Photoluminescence Libraries*. Acedido em 20 de junho de 2017, em: <http://www.gemmoraman.com/Libraries.aspx?id=43>. 2015.
79. Solin, S.A. e Ramdas, A.K.(1970). *Raman Spectrum of Diamond. Physical Reviews B*, vol. 1, no. 4, pp. 1687–1698.

