

Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra

# Caracterização de alfaias religiosas da coleção do Museu Nacional Machado de Castro

Ana Patrícia Ferreira da Silva Pereira

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Forense orientada pelo Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço e pelo Doutor Pedro Ferrão e apresentada ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019

1 2  9 0

UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



“We are in the position of a little child entering a huge library, whose walls are covered to the ceiling with books in many different languages. The child knows that someone must have written those books. It does not know who or how. It does not understand the languages in which they are written. The child notes a definite plan in the arrangement of the books, a mysterious order, which it does not comprehend but only dimly suspects.”

Albert Einstein



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Doutor Rui Fausto pelo seu apoio, orientação e disponibilidade ao longo deste projeto, e também por ter sempre procurado meios de me ajudar a contornar os problemas que foram aparecendo ao longo do caminho.

Ao Dr. Pedro Ferrão por me ter recebido no Museu Nacional Machado de Castro e sempre se ter mostrado disponível para me fornecer material para trabalhar e também os seus próprios conhecimentos relativamente ao tema.

À Prof. Maria Ermelinda Eusébio pelo apoio ao longo de todo o mestrado, sempre se mostrando disponível para ajudar a resolver os diversos problemas que surgiram.

Ao mestre Bernardo Albuquerque Nogueira, sem querer desmerecer os restantes, um enorme agradecimento por ter sido incansável no seu apoio a este projeto, por nunca ter desistido de me ajudar a encontrar meios de contornar os problemas que surgiram ao longo do trabalho. Sem dúvidas que sem a sua ajuda este trabalho não tinha chegado a bom porto como chegou.

Ao Prof. Doutor José António Paixão, ao Dr. Pedro Sidónio Silva e à Marta Henriques pelo apoio fornecido na utilização do microscópio de FTIR.

Ao Prof. Doutor Francisco Gil por estar sempre disponível para auxiliar nas análises por XRF e também para dar resposta às dúvidas que foram surgindo ao longo do trabalho.

Ao laboratório TAIL-UC pela possibilidade de realizar as análises de infravermelho e de XRF.

Aos meus colegas de mestrado pelos momentos de descontração e convívio que ajudaram bastante a levar o trabalho para a frente.

Ao Jorge por ter aturado todos os meus momentos, tanto os bons como os maus ao longo deste ano e por me ouvir sempre mesmo não entendendo nada do que eu lhe dizia.

E por fim ao meu pai e aos meus avós paternos porque sem eles não era possível eu ter chegado até aqui, por nunca terem questionado as minhas escolhas e sempre acreditarem em mim.



# Índice

Agradecimentos.....	5
Índice .....	i
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas .....	xi
Abreviaturas .....	xiii
Lista de pigmentos, estrutura química e época de utilização.....	xv
Resumo .....	xvii
Abstract.....	xix
Capítulo 1 – Introdução.....	3
1.1 Objetivo do trabalho.....	3
1.2 Técnicas utilizadas no decorrer deste trabalho.....	4
1.3 Identificação das obras analisadas.....	5
1.3.1 Estola.....	5
1.3.2 Veste de imagem .....	6
1.3.3 Pietá.....	7
1.3.4 Sto. André .....	9
Capítulo 2 – Revisão da Literatura .....	13
2.1 O Museu Nacional Machado de Castro.....	13
2.1.1 História.....	13
2.1.2 Coleções .....	15
2.2 Alfaias religiosas .....	17
2.2.1 Paramentos religiosos.....	17
2.2.2 Paramentos e simbologia.....	18
2.3 Pigmentos .....	19
2.3.1 Pigmentos <i>vs</i> corantes .....	20
2.4 Espectroscopia molecular.....	21
2.4.1 Espectroscopia de Raman.....	21

2.4.2 Espectroscopia de infravermelho .....	23
2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-x (XRF).....	27
Capítulo 3 – Materiais e métodos .....	33
3.1 Alfaias religiosas.....	33
3.2 Espectros de Raman .....	33
3.3 Espectros de infravermelho .....	33
3.4 Fluorescência de raios-x .....	34
3.5 Microscopia ótica (MO) .....	34
3.6 Extração de pigmentos das fibras de seda.....	34
Capítulo 4 – Resultados e discussão .....	37
4.1 Estola.....	37
4.2 Veste de imagem .....	37
4.2.1 Tecido base .....	37
4.2.2 Bordados .....	40
4.3 Pietá.....	46
4.3.1 Pedra.....	46
4.3.2 Túnica.....	46
4.3.3 Manto.....	50
4.3.4 Base .....	59
4.4 Sto. André .....	63
4.4.1 Pedra.....	63
4.4.2 Túnica.....	63
4.4.3 Manto.....	65
4.4.4 Cruz e cabelo .....	69
4.4.5 Base .....	72
Capítulo 5 - Conclusões e Perspetivas futuras .....	79
Capítulo 6 - Bibliografia.....	81
Capítulo 7 – Anexos .....	89
7.1 Veste de imagem .....	89

7.1.1 Espectros de IV-ATR obtidos para os fios (após subtração do espectro da seda).....	89
7.2 Pietá .....	91
7.2.1 Locais de amostragem .....	91
7.2.2 Espectros de Raman obtidos para as camadas azuis do manto.....	95
7.2.3 Espectros de Raman obtidos para as camadas amarelas do manto.....	97
7.3 Sto. André.....	98
7.3.1 Locais de amostragem .....	98



## Índice de Figuras

Figura 1 - Pormenor da estola pertencente ao MNMC .....	6
Figura 2 - Veste de imagem pertencente ao MNMC.....	7
Figura 3 - Escultura representando Pietá pertencente ao MNMC com indicação dos locais onde foram retiradas as amostras .....	8
Figura 4 - Escultura representando Santo André pertencente ao MNMC com indicação dos locais onde foram retiradas as amostras.....	9
Figura 5 - Mecanismo da dispersão de Raman e dispersão de Rayleigh. Figura adaptada de Hinrichs, R., Vasconcellos 2014; Das and Agrawal 2011.....	22
Figura 6 - Representação das reflexões totais que ocorrem numa experiência de ATR. Figura adaptada da referência Schuttlefield and Grassian 2008 .....	25
Figura 7 - Esquema dos tipos de reflexão que ocorrem numa experiência DRIFT. Figura adaptada da referência Eusébio 2018.....	26
Figura 8 - Interação do feixe de raios-x com a amostra. Figura adaptada da referência Brouwer 2010 .....	27
Figura 9 - Representação esquemática da interação dos raios-x com os átomos da amostra .....	28
Figura 10 - Estrutura de um fio de seda produzido pelo bicho-da-seda. Figura adaptada de “Estrutura da seda” n.d.....	38
Figura 11 - a) - Estrutura química da fibroína; b) - Estrutura secundária da fibroína. Figuras adaptadas de Miah et al. 2017 e “Estrutura da seda” n.d.....	38
Figura 12 - a) Espectro obtido para o tecido b) Espectro de referência da seda .....	39
Figura 13 - Estrutura química do índigo .....	40
Figura 14 - a) Espectro obtido para o fio de cor azul. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 2.5 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	42
Figura 15 - a) Espectro obtido para o fio azul b) Espectro de referência do índigo .....	42
Figura 16 - Locais de amostragem das amostras P_VM1 e P_VM2.....	46
Figura 17 - Imagens obtidas por MO para as amostras P_VM1 e P_VM2.....	47
Figura 18 - a) Espectro obtido para a amostra P_VM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.4 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações b) Espectro de referência do vermelho .....	48

Figura 19 – a) Espectro obtido para a amostra P_VM2. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.9 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações b) Espectro de referência do vermelho de chumbo .....	48
Figura 20 - Zonas onde foram realizadas as análises por XRF nas amostras P_VM1 e P_VM2 .....	49
Figura 21 - Espectros de XRF das amostras P_VM1 e P_VM2 (15 e 50 keV) com identificação dos elementos presentes.....	50
Figura 22 - Locais de amostragem das amostras P_AZ1, P_AZ2, P_DR e P_AM1.....	51
Figura 23 - Imagens obtidas por MO para as amostras P_AZ1, P_AZ2, P_AM1 e P_DR.....	52
Figura 24 - Zonas onde foram realizadas as análises por XRF nas amostras P_AZ1, P_AZ2, P_AM1 e P_DR.....	54
Figura 25 - Espectros de XRF das amostras P_AZ1, P_AZ2, P_AM1 e P_DR (15 e 50 keV) com identificação dos elementos presentes .....	55
Figura 26 - Locais onde foram realizadas as análises quantitativas de XRF na amostra P_DR .....	56
Figura 27 - Resultados obtidos na análise quantitativa da amostra P_DR.....	58
Figura 28 - Locais onde foram realizadas as análises por espectroscopia de Raman .....	58
Figura 29 – a) Espectro obtido para a amostra P_AZ2_local4. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 50 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 50 acumulações.....	58
Figura 30 - a) Espectro obtido para a camada amarela da amostra P_AZ1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.17 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	59
Figura 31 – Local de amostragem da amostra P_CAST1; imagens obtidas por MO para a amostra P_CAST1 .....	60
Figura 32 - Espectros de XRF da amostra P_CAST1 (15 e 50 keV) com identificação dos elementos presentes.....	61
Figura 33 - a) Espectro obtido para a camada vermelha da amostra P_CAST1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.9 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	62
Figura 34 - Local de amostragem da amostra SA_VM1 .....	63
Figura 35 - Imagens obtidas por MO para a amostra SA_VM1 .....	64

Figura 36 - a) Espectro obtido para amostra SA_VM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.9 mW na amostra, com um tempo de exposição de 50 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 50 acumulações.....	65
Figura 37 - Local de amostragem da amostra SA_AM1.....	65
Figura 38 - Imagens obtidas por MO para a amostra SA_AM1.....	66
Figura 39 - Espectros de XRF da amostra SA_AM1 (15 e 50 keV) com identificação dos elementos presentes.....	67
Figura 40 - a) Espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA_AM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	68
Figura 41 - a) Espectro obtido para a zona branca da amostra SA_AM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 50 mW na amostra, com um tempo de exposição de 10 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 10 acumulações.....	68
Figura 42 - Locais da amostragem da amostra SA_CAST1 e SA_CAST2.....	69
Figura 43 - Imagens obtidas por MO para as amostras SA_CAST1 e SA_CAST2.....	70
Figura 44 - Zonas onde foram realizadas as análises por XRF na amostra SA_CAST2.....	70
Figura 45 - Espectros de XRF da amostra SA_CAST1 e SA_CAST2 (15 e 50 keV) com identificação dos elementos presentes.....	71
Figura 46 - a) Espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA_CAST1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	72
Figura 47 - Local de amostragem da amostra SA_AZ1.....	73
Figura 48 - Imagens de MO obtidas para a amostra SA_AZ1.....	73
Figura 49 - Espectros de XRF da amostra SA_CAST1 e SA_AZ1 (15 e 50 keV) com identificação dos elementos presentes.....	74
Figura 50 - a) Espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA_AZ1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 2 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 2 acumulações.....	75
Figura 51 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor amarela (após subtração do espectro da seda).....	89

Figura 52 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor bege (após subtração do espectro da seda).....	90
Figura 53 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor laranja (após subtração do espectro da seda).....	90
Figura 54 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor verde (após subtração do espectro da seda).....	91
Figura 55 - Local onde foram recolhidas as amostras P_AZ1 e P_AZ2 .....	92
Figura 56 - Locais onde foram recolhidas as amostras P_AM1, P_AM2 e P_DR.....	93
Figura 57 - Locais onde foram recolhidas as amostras P_AM1 e P_CAST1.....	94
Figura 58 - Espectro obtido para a amostra P_AZ1_local1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	95
Figura 59 - Espectro obtido para a amostra P_AZ1_local2. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	95
Figura 60 - Espectro obtido para a amostra P_AZ2_local3. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 50 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 50 acumulações.....	96
Figura 61 - Espectro obtido para a amostra P_AM1_local5. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	96
Figura 62 - Espectro obtido para a amostra P_AM1_local6. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....	97
Figura 63 - Espectro obtido para a amostra P_AZ2_camada amarela. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 2.5 mW na amostra, com um tempo de exposição de 4 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 2 acumulações.....	99
Figura 64 - Espectro obtido para a amostra P_AM1_camada amarela. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 10 mW na amostra, com	

um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.....100

Figura 65 - Locais onde foram recolhidas as amostras SA\_AZ1 e SA\_VM1..... 99

Figura 66 - Locais onde foram recolhidas as amostras SA\_CAST1, SA\_AM1 e SA\_CAST2..... 99



## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Designação dada às amostras retiradas dos diferentes locais da estátua da Pietá (ver Figura 3) .....	8
Tabela 2 – Designação dada às amostras retiradas dos diferentes locais da estátua do St. André (ver Figura 4) .....	10
Tabela 3 - Características dos cristais mais utilizados em ATR. Tabela adaptada da referência BRUKER 2011 .....	25
Tabela 4 - Números de onda das bandas observadas no espectro do tecido e do espectro de referência .....	39
Tabela 5 - Atribuição das bandas mais características observadas no espectro do índigo. Tabela adaptada da referência Baran, Fiedler, and Baranska 2010 <sup>a</sup> .....	41
Tabela 6 - Números de onda das bandas obtidas no espectro do tecido e do espectro de referência e vibrações correspondentes.....	43
Tabela 7 - Indicação dos locais onde foram recolhidas cada uma das amostras .....	91
Tabela 8 - Indicação dos locais onde foram recolhidas cada uma das amostras .....	98



## Abreviaturas

ATR: Refletância total atenuada

CCD: *Charge Coupled Device*

DRIFT: Refletância difusa

FIR : Far Infrared

HCl : ácido clorídrico

IGMR: Instrução geral do missal romano

IV: Infravermelho

MCT: Mercúrio, cádmio e telúrio

MeOH: Metanol

MNMC: Museu Nacional Machado de Castro

MO : Microscopia ótica

UV-Vis: Visível-ultravioleta

TAIL-UC : Coimbra Trace Analysis and Imaging Laboratory

XRD: Difração de raios-x

XRF: Espectrometria de fluorescência de raios-x

$\alpha$ : Alfa

$\beta$ : Beta

$\lambda$ : Comprimento de onda

$\tilde{\nu}$ : Número de onda



## Lista de pigmentos, estrutura química e época de utilização

	Nome	Estrutura química	Época de utilização
Branco	Branco de bário	BaSO <sub>4</sub>	Séc. XVIII
	Branco de chumbo	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>	Antiguidade
	Branco de zinco	ZnO	1834
	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	Antiguidade
	Lithopone	ZnS e BaSO <sub>4</sub>	1874
Azuis	Azurite	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	Antiguidade – séc. XVIII
	Lazurite	Na <sub>8</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]S <sub>n</sub>	500; sintético (1828)
Vermelhos	Ocre Vermelho	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + argila + sílica	Pré-história
	Vermelho de chumbo	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Antiguidade
	Vermelhão	HgS	Antiguidade
Amarelo	Amarelo de bário	BaCrO <sub>4</sub>	Séc. XIX
	Amarelo de crómio	PbCrO <sub>4</sub>	1816
	Amarelo de chumbo e estanho	Tipo I (Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ) Tipo II (PbSn <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O <sub>3</sub> )	Antiguidade
	Amarelo de zinco	ZnCrO <sub>4</sub>	1850
	Ocre amarelo	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O)+ argila+ sílica	Pré-história
	Ouropigmento	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Antiguidade
Castanhos	Siena	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + sílica	Pré-história
	Umbrá	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pré-história



## Resumo

A identificação dos pigmentos utilizados, por exemplo, na policromia de esculturas e pinturas e nos têxteis tem vindo a ganhar cada vez mais importância para os historiadores de arte, conservadores e restauradores. Isto deve-se ao facto de os pigmentos utilizados fornecerem informações que auxiliam na identificação do autor, datação das peças e na determinação do valor comercial das mesmas. Em termos forenses esta mesma identificação apresenta bastante importância, uma vez que auxilia na deteção de falsificações.

Uma vez que existe a possibilidade de definir uma linha cronológica de utilização dos pigmentos, a identificação numa obra de arte de um determinado pigmento que não era utilizado na época em que a mesma foi produzida pode indicar ou que ocorreu uma repintura da mesma ou que se trata de uma falsificação.

De modo a identificar os pigmentos utilizados em obras que pertencem à coleção do Museu Nacional Machado de Castro, procedeu-se à sua análise por espectroscopia de Raman, espectroscopia de infravermelho, fluorescência de raios-X e microscopia ótica.

A análise dos têxteis estudados apresentou algumas dificuldades devido à fluorescência proveniente da seda que serve de base aos mesmos, mas foi possível, ainda assim esclarecer alguns aspetos relevantes para a caracterização das peças. Já na análise das estátuas representativas da Pietá e do Sto. André foi possível a identificação de diversos pigmentos que permitiram uma caracterização das peças relativamente a estes constituintes, bem como concluir que a Pietá sofreu restauros.

Palavras-chave: Alfaias religiosas; Infravermelho; Microscopia ótica; Pigmentos; Espectroscopia de Raman, Fluorescência de raios-X



## Abstract

The identification of pigments used, for example, in polychrome of sculptures and paintings and in textiles has become increasingly important for art historians, conservators and restorers. This is because the pigments used provide information that assists in identifying the author, dating the pieces and determining their commercial value. In forensic terms such identification is quite important as it helps in detecting counterfeits.

Since there is a possibility of defining a time line for the use of pigments, the identification of a particular pigment in a work of art that was not used at the time it was produced may indicate that it has been repainted or that it is a fake.

In order to identify the pigments used in the works belonging to the Machado de Castro National Museum collection, they were analyzed by Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence and optical microscopy.

The analysis of textiles presented some difficulties due to the fluorescence from the silk that underlies them. Nevertheless, it was still possible to shed light on relevant aspects for the characterization of the work of arts.

On the other hand, the analysis of the representative statues of Pietá and Sto. André allowed identifying several pigments that helped to characterize the pieces regarding these constituents, as well as to conclude that Pietá underwent restoration.

Keywords: Infrared spectroscopy, optical microscopy, pigments, Raman spectroscopy, religious implements, X-ray fluorescence



Capítulo 1

# Introdução



# Capítulo 1 – Introdução

## 1.1 Objetivo do trabalho

A identificação dos pigmentos utilizados, por exemplo, na policromia de esculturas e pinturas e nos têxteis tem vindo a ganhar cada vez mais importância para os historiadores de arte, conservadores e restauradores. Isto deve-se ao facto de os pigmentos utilizados fornecerem informações que auxiliam na identificação do autor, datação das peças e na determinação do valor comercial das mesmas.

A linha cronológica dos diversos pigmentos utilizados ao longo da história encontra-se bem definida. Com efeito, vários estudos dedicados a este assunto permitiram determinar com bastante rigor qual o período de utilização de cada pigmento. Esta linha cronológica, permite que, aquando da identificação de determinado pigmento numa obra, seja possível datar a mesma ou verificar as alturas em que sofreu intervenções de restauro.

No campo da identificação do autor, a identificação dos pigmentos é útil por dois motivos fundamentais. Por um lado, temos a linha cronológica referida anteriormente que permite restringir os autores possíveis. Por outro lado, é sabido que cada autor usa técnicas específicas, as quais incluem o tipo de pigmentos que utilizavam nas suas obras.

Em termos da determinação do valor comercial das obras, a identificação de pigmentos é também de extrema relevância, uma vez que existem pigmentos que devido à sua raridade só eram utilizados em obras destinadas a lugares importantes ou considerados de relevo. Assim, a sua identificação numa obra dá logo à partida indicações que permitem concluir que nos encontramos perante uma obra de importância elevada, isto é, de valor comercial significativo.

Os pigmentos são, na sua maioria, materiais inorgânicos e cristalinos que podem ser identificados através de diversos métodos de análise, como a análise microquímica, difractometria de raios-X, espectroscopia de raios-x ou as espectroscopias de infravermelho (IV) e de Raman.

A identificação de pigmentos é, na verdade, uma área interdisciplinar que conta com o contributo, entre outros, de historiadores de arte, conservadores, químicos e físicos. A química-física, e em particular a espectroscopia, tem vindo a dar um contributo crucial neste domínio, afirmando-se cada vez mais como ferramentas importantes para estudos envolvendo identificação e/ou caracterização de pigmentos.

Nesta tese, procedemos à identificação de pigmentos constituintes de têxteis e esculturas de cariz religioso pertencentes às coleções do Museu Nacional Machado de Castro (MNMC), de modo a verificar a veracidade da datação das peças e também estudar as intervenções de restauro que as mesmas sofreram, nomeadamente as esculturas, onde estas são mais evidentes.

## **1.2 Técnicas utilizadas no decorrer deste trabalho**

As obras que são objetos de estudo no domínio do património cultural têm um valor único e inquestionável. Por este motivo, é de extrema importância que as técnicas que são utilizadas no estudo dos pigmentos dessas mesmas obras sejam não destrutivas e não invasivas. De facto, para além do valor das peças, também o seu estado de conservação e o próprio local onde se encontram tornam impossível ou desaconselhado proceder à amostragem. Assim, as análises têm que ser realizadas diretamente nas obras, sendo por isso importante que as técnicas não provoquem danos nas mesmas.

Mesmo nos casos em que a amostragem é possível, em que o número de amostras que se podem recolher é muito reduzido por motivos óbvios. Torna-se extremamente necessário nestes casos que as técnicas utilizadas não destruam as mesmas, pois o número de amostras disponíveis para as diferentes técnicas é diminuto.

Pelos motivos referidos, algumas técnicas surgem como mais apropriadas para a análise de pigmentos em obras de arte. Neste trabalho utilizaram-se as espectroscopias de Raman e de IV, a fluorescência de raios-X e a microscopia ótica. De seguida irão ser apresentadas as características que tornam estas técnicas métodos analíticos de eleição para este tipo de estudos, enquanto que os seus fundamentos teóricos serão apresentados no Capítulo 2 desta Tese.

A espectroscopia de Raman e a espectroscopia de IV contam-se entre as técnicas analíticas mais utilizadas no domínio do património cultural, uma vez que permitem análises rápidas e com baixo custo. Estas técnicas são consideradas complementares, uma vez que ambas dão informações sobre as transições vibracionais que podem ocorrer nas moléculas, mas apresentam sensibilidade e especificidade diferentes para os vários tipos de pigmentos, devido à natureza dos processos físicos que lhes estão subjacentes. A espectroscopia de Raman permite a identificação tanto de pigmentos orgânicos como inorgânicos, não necessita de preparação da amostra e apresenta um intervalo espectral analítico grande (4000-50

cm<sup>-1</sup>); no entanto, apresenta como desvantagem a interferência devida à fluorescência que, quando ocorre, sobrepõe-se aos sinais de Raman dificultando a visualização dos mesmos. Por outro lado, a espectroscopia de IV realizada na região do IV-médio só permite a obtenção de espectros no intervalo 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, não permitindo a identificação de alguns pigmentos inorgânicos que só apresentam vibrações a números de onda inferiores a 400 cm<sup>-1</sup>. O recurso à espectroscopia de IV na região do IV-longínquo (FIR, *far infrared*) é dificultada pelas exigências dos materiais óticos e componentes dos espectrómetros para trabalho nesta região espectral, e pela interferência da água (ou do vapor de água atmosférico) que absorve fortemente abaixo dos 400 cm<sup>-1</sup>. A espectroscopia de IV só foi utilizada neste estudo nos casos em que a fluorescência nas amostras não permitiu a obtenção de espectros de Raman que pudessem ser utilizados para a identificação dos pigmentos.

A fluorescência de raios-X possibilita também a análise direta das obras, permitindo detetar a sua composição química elementar. É um método que permite análises rápidas e que deteta os elementos existentes na amostra mesmo que presentes em quantidades vestigiais. No entanto, tem a desvantagem de não permitir uma distinção de pigmentos que tenham a mesma composição elementar ou que só diferem nos elementos mais leves da tabela periódica, pois só permite detetar elementos de número atómico superior ao do sódio. É utilizada numa primeira abordagem para verificar quais os elementos constituintes da amostra e, assim, restringir o número de pigmentos possíveis de fazer corresponder aos pigmentos estudados, rentabilizando desta forma o tempo passado na análise dos espectros obtidos por espectroscopia de Raman e de IV.

A microscopia ótica (MO) foi utilizada neste trabalho para determinar o número de camadas presentes nas amostras, assim como a cor das mesmas.

## **1.3 Identificação das obras analisadas**

### **1.3.1 Estola**

A estola (Figura 1) encontra-se datada da primeira metade do século XVIII. Segundo a ficha do MNMC que acompanha a peça, “Pertenceu a uma igreja de Lisboa não identificada e foge à exuberante decoração barroca da época. Tecida em cetim (tecido brilhante de seda), provavelmente de origem chinesa, apresenta uma notável decoração bordada a fio de seda matizado, composta de ramos floridos com cravos, magnólias, peónias e romãs, povoados de aves e borboletas, saindo de duas cornucópias divergentes.”

Esta peça foi analisada somente por espectroscopia de Raman, não se tendo conseguido obter resultados de qualidade suficiente devido à fluorescência do cetim. Uma vez que é uma peça de grande valor para o MNMC, não foi possível a obtenção de fios dos bordados para proceder à análise destes livre da interferência do cetim e tentar, assim, contornar o problema da fluorescência. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo 4.



*Figura 1 - Pormenor da estola pertencente ao MNMC*

### **1.3.2 Veste de imagem**

A veste de imagem (Figura 2) foi oferecida ao MNMC. Não se encontra datada e também não pertence às coleções permanentes do museu. Apresenta uma decoração bordada constituída por várias flores e folhas. Como se trata de uma peça que não tem tanto valor material para o museu como as que constituem as coleções, foi possível obter fios dos bordados para análise.

Foram realizadas análises por espectroscopia de Raman e de IV dos fios dos bordados, verificando-se que estes são constituídos por seda colorida com pigmentos. No caso dos espectros obtidos por espectroscopia de Raman, a fluorescência devido à seda apenas

permitiu obter um espectro de Raman com qualidade suficiente para a identificação do pigmento azul.



*Figura 2 - Veste de imagem pertencente ao MNMC*

No caso dos espectros obtidos por espectroscopia de IV verificou-se que a razão seda/pigmento presente nos fios é alta e, por isso, as bandas correspondentes à seda mascararam as dos pigmentos. Os espectros foram então tratados subtraindo o espectro da seda aos espectros obtidos para os fios de cada cor. Ainda assim, só se identificou com alguma certeza o pigmento constituinte dos fios azuis. Os resultados obtidos para a veste de imagem são apresentados e discutidos no Capítulo 4.

### **1.3.3 Pietá**

Escultura em pedra de Ançã (segundo o registo que acompanha a peça), policromada e dourada de vulto pleno, com 35 cm de altura, 16 cm de largura e 12 cm de profundidade (Figura 3). Encontra-se datada do século XVII e é de autoria popular.

A virgem está representada de pé, em posição frontal, com Cristo morto apoiado no braço direito e a segurar a mão do mesmo com a sua mão esquerda. A virgem tem olhos azuis e carnção rosada. Veste túnica vermelha, véu branco e manto azul decorado e debruado a dourado. O Cristo tem carnção rosada e cabelos e barba castanhos. Veste apenas um pano branco a envolver-lhe a cintura.

O estado de conservação da estátua é razoável, verificando-se apenas algumas faltas de material, sendo estas mais localizadas na face posterior da mesma.



**Figura 3 - Escultura representando Pietá pertencente ao MNMC com indicação dos locais onde foram retiradas as amostras**

Na Figura 3 estão indicados os locais de onde foram retiradas as amostras, no anexo 7.2.1 estão as fotografias de pormenor destes locais. Na Tabela 1 fornece-se a denominação dada às amostras e de onde as mesmas foram obtidas (ver também Figura 3).

**Tabela 1 - Designação dada às amostras retiradas dos diferentes locais da estátua da Pietá (ver Figura 3)**

Local	1	2	3	4	5	6
Amostra	P_AZ1; P_AZ2	P_VM1	P_VM2	P_DR	P_AM1	P_CAST1

Nas 7 amostras recolhidas foram realizadas análises de espectroscopia de Raman, espectroscopia de IV, fluorescência de raios-X e microscopia ótica. No Capítulo 4 apresentam-se e discutem-se os resultados destas análises.

### 1.3.4 Sto. André

Escultura em calcário (segundo o registo que acompanha a peça), policromado de vulto pleno, com 28 cm de altura, 11 cm de largura e 7 cm de profundidade (Figura 4). Encontra-se datada do século XVI e é de autoria desconhecida.

Sto. André está representado de pé, em posição frontal, a segurar um livro aberto na mão esquerda e uma cruz em aspa na mão direita. A cruz em aspa, também designada de cruz de Sto. André, tem um formato de “x” e é a representação da cruz em que Sto. André foi crucificado.

Sto. André veste túnica em tons de vermelho que se encontra abotoada no peito e cingida por um cingulo e por cima um manto longo em tons amarelos. Encontra-se assente sobre uma base de calcário, onde ainda se verificam tons azulados, com uma inscrição do nome do santo.

A estátua encontra-se em pior estado de conservação que a Pietá, apresentando diversas zonas sem policromia, localizadas por todas as faces da mesma.



*Figura 4 – Escultura representando Santo André pertencente ao MNMC com indicação dos locais onde foram retiradas as amostras*

Na Figura 4 estão indicados os locais de onde foram retiradas as amostras analisadas. No anexo 7.3.1 estão as fotografias de pormenor destes locais. Na Tabela 2 apresentam-se as designações das amostras e a correspondência com o local do qual foram obtidas (ver também Figura 4).

*Tabela 2 – Designação dada às amostras retiradas dos diferentes locais da estátua do St. André (ver Figura 4)*

Local	1	2	3	4	5
Amostra	SA_AZ1	SA_CAST1	SA_VM1	SA_AM1	SA_CAST2

Capítulo 2

# Revisão da Literatura



## Capítulo 2 – Revisão da Literatura

### 2.1 O Museu Nacional Machado de Castro

#### 2.1.1 História

A criação por parte dos ingleses do *Victoria and Albert Museum*, que tinha como objetivo “alargar a influência da arte e da ciência sobre a indústria”, provocou na Europa uma disseminação de um tipo novo de museu artístico. Tratava-se de um novo tipo de museu de arte industrial, que compreendia uma escola de desenho. Esta ideia chegou a Portugal quando o professor António Augusto Gonçalves criou em Coimbra, em 1878, a Escola Livre das Artes do Desenho.<sup>1-2</sup>

Como conservador do Museu do Instituto de Coimbra desde 1895, o professor António Augusto Gonçalves promoveu algumas alterações dentro do mesmo, não só em termos de arquitetura, mas principalmente em termos da própria natureza do museu, de modo a este assumir a função social de “influenciar a educação e o trabalho”.

É através do Decreto-Lei de 26 de Maio de 1911 que o Museu Machado de Castro é criado em Coimbra. Neste documento pode ler-se que o museu “é organizado principalmente no intuito de oferecer ao estudo público coleções e exemplares da evolução histórica do trabalho nacional”. O mesmo documento também constitui o Museu da Sé como secção do Museu Machado de Castro. O Museu da Sé foi o primeiro museu de arte sacra aberto em Portugal, em 1884. Apesar de integrar no MNMC, o Museu da Sé manteve-se sobre a direção do seu instituidor.

O Museu Machado de Castro foi batizado pelo seu diretor-fundador António Augusto Gonçalves, em homenagem a Joaquim Machado de Castro. Machado de Castro nasceu em Coimbra em 1731 e foi um importante escultor e estatuário português. Enquanto crescia foi discípulo do escultor Nicolau Pinto e de José de Almeida, com quem foi aumentando os seus conhecimentos na arte da escultura. Uma das suas obras mais conhecidas é a estátua do Rei D. José I que se encontra na Praça do Comércio em Lisboa. Joaquim Machado de Castro faleceu em Lisboa em 1822.<sup>1-3</sup>

Enquanto diretor do museu, António Augusto Gonçalves lutou sempre para que este recebesse a classificação de museu de arte industrial e não apenas a de um simples repositório de raridades artísticas.<sup>1-2</sup>

A António Augusto Gonçalves sucedeu, a 24 de Novembro de 1929, Virgílio Correia. Virgílio Correia foi responsável por diversas alterações ao museu de modo a que fosse reconhecida a primazia do mesmo devido às suas coleções. Assim, em 1931, é inaugurada a Sala de Documentação Gráfica Cidadina e, de seguida, é alargada a secção arqueológica do museu de modo a ter capacidade para acolher os resultados das escavações realizadas em Conimbriga a partir de 1930.

A 31 de Maio de 1935 foi criada, pelo ministro Duarte Pacheco, uma comissão constituída por Virgílio Correia em conjunto com os arquitetos Baltazar de Castro e Luís Benavente. Esta comissão tinha como objetivo estudar o plano das obras que iriam ser realizadas no museu, que determinou uma série de intervenções em toda a sua estrutura e que duraram cerca de vinte anos.

As extensas obras que o museu sofreu provocaram mudanças constantes na localização dos objetos de exposição. Assim, ainda sob a direção de Virgílio Correia, é compilado o primeiro catálogo ilustrado com as principais coleções do museu. Este catálogo, constituído por quatro volumes, deve-se em boa parte ao trabalho de António Nogueira Gonçalves.

A 3 de Junho de 1944 Virgílio Correia falece prematuramente e, durante os sete anos que se seguiram ao seu falecimento, não é nomeado nenhum diretor para o museu. Só a 18 de Maio de 1951 é que Luís Reis Santos toma posse como diretor do museu.

A direção de Luís Reis Santos é pautada pelo desenvolvimento da parte comunicativa do museu como uma forma de atrair o interesse de mais visitantes pelas coleções e também pela adoção de medidas para levar o museu a seguir as “exigências da moderna ciência museológica”.

Ainda durante a direção de Luís Reis Santos são criadas três novas salas, uma destinada a conferências e duas destinadas a acolherem exposições temporárias. As primeiras conferências que tiveram lugar no museu ocorreram entre os dias 9 e 12 de Junho de 1952, e as primeiras exposições temporárias foram inauguradas em Julho desse mesmo ano.

A crença de Luís Reis Santos de que “o facto de o Museu Machado de Castro se localizar no grande centro espiritual e universitário do país conferiu-lhe um papel importantíssimo que, sob certos aspetos ultrapassa a esfera de ação dos estabelecimentos idênticos do Estado”, leva a que em Julho de 1953 seja feita uma proposta para criação de um Centro de Estudos de Arte e Arqueologia a ser sediado no museu. Este centro de estudos teria como objetivos promover estudos especializados nas áreas da arte e da arqueologia, assim como assegurar que estes estudos seriam publicados, e ainda assegurar a coordenação dos trabalhos realizados pelos bolseiros entretanto contratados.

Somente em 1965 é que o sonho do diretor fundador António Augusto Gonçalves de ver o Museu ser reconhecido como Museu Nacional Machado de Castro (MNMC) se torna realidade. Esta decisão vem pôr fim ao ciclo em que o museu necessitou de afirmar a sua identidade como um museu de arte antiga e religiosa.

### 2.1.2 Coleções

O Museu Machado de Castro, tal como aconteceu nos restantes museus do país, deve o aumento do seu acervo ao Decreto - Lei de 28 de Maio de 1834, que determinou a extinção das ordens religiosas. Esta extinção fez com que o Museu Machado de Castro recebesse bens que pertenciam a diversas instituições das dioceses de Coimbra, Aveiro e Leiria.<sup>1-2</sup>

Embora o decreto de 1834 tenha determinado o encerramento imediato das ordens religiosas masculinas, não indicava o mesmo para as femininas, definindo que estas poderiam permanecer abertas não podendo, no entanto, admitir noviças (em termos práticos, fazendo com que estivessem destinadas a fechar aquando da morte da última freira). Esta diferença nos tempos de encerramento provocou uma dispersão dos bens.<sup>1,3-4</sup>

Na origem do museu encontramos dois núcleos: as coleções de arte e arqueologia, que pertenciam ao Instituto de Coimbra, e o “Museu das pratas”, que era constituído por paramentos e alfaias litúrgicas provenientes de diversas casas religiosas. Algumas das proveniências destas alfaias e paramentos foram: o mosteiro de Lorvão, os conventos das Ursulinas, de Santa Teresa, de Santa Clara e do Lourçal, e o próprio Paço Episcopal, onde o museu esteve instalado aquando da sua fundação.<sup>1-2</sup>

Atualmente a exposição do museu é constituída por 8 coleções, que serão melhor explicadas de seguida:<sup>1-2</sup>

- ◆ **Arqueologia** – não se trata de uma coleção muito vasta atualmente. A maioria desta coleção tem como proveniência a parte alta da cidade e outros locais que correspondem a pontos importantes na época romana. A coleção teve início em 1873, no entanto foram as escavações de Conimbriga, realizadas em 1899 pelo Instituto de Coimbra, que trouxeram a maioria das peças da coleção para o museu.
- ◆ **Escultura** – esta coleção abrange o tempo compreendido entre o séc. XI e o séc. XVII, e é uma coleção de referência. A maioria da coleção é constituída por esculturas em pedra, também existindo esculturas em terracota e em madeira.
- ◆ **Ourivesaria** – esta coleção é formada maioritariamente por ourivesaria sacra feita de prata, e constitui um repositório de cerca de oitocentos anos. A joalharia é uma

subcategoria desta e é formada na sua quase totalidade por peças que têm como origem as casas religiosas. Estas peças chegaram a essas mesmas casas religiosas por meio de oferendas, legado, doações régias ou a partir das noviças que tinham que entregar joias como dote aquando da entrada na casa religiosa. Uma vez que as peças de joalheria são peças fabricadas em metais nobres com aplicação de pedras preciosas, não é possível separar a joalheria da ourivesaria e torná-la uma coleção independente.

- ◆ **Pintura** – devido ao facto de grande parte das obras que constituem esta coleção ser proveniente de conventos, quer da cidade, quer da região, a sua temática é essencialmente religiosa. A coleção é constituída por obras datadas entre o séc. XV e o séc. XX.
- ◆ **Desenho** – é uma coleção com cerca de 600 peças que chegaram ao museu por diversos meios, como doações e aquisições. É importante salientar as obras que foram transferidas da Escola Livre de Artes e Desenho que, como foi referido anteriormente, foi criada por António Augusto Gonçalves, diretor-fundador do museu. Os desenhos expostos foram realizados a grafite, lápis de cor, lápis de cera, sanguínea, pastel, carvão, tinta-da-china, tinta ferro gálica e aguada. As obras expostas pertencem aos sécs. XVIII, XIX e XX.
- ◆ **Cerâmica** – a coleção é constituída por peças com vários fabricos e proveniências compreendidas entre o séc. XV e o séc. XX. As peças que constituem a coleção são diversos produtos de uso doméstico e de revestimento de paredes ou pavimentos.
- ◆ **Têxteis** – as peças que constituem esta coleção têm diversas proveniências, sendo peças fabricadas quer em oficinas portuguesas quer em oficinas estrangeiras, nomeadamente europeias e ocidentais. Em termos de materiais de fabrico encontramos peças fabricadas a partir de seda, lã, linho e algodão, ouro e prata. As peças estão organizadas em cinco categorias: paramentos religiosos, tapeçaria, tapetes, colchas indo-portuguesas e colchas portuguesas, sendo que a maior parte das peças pertence à categoria dos paramentos religiosos. A coleção compreende peças do período temporal entre o séc. XVI e o séc. XIX, embora também existam fragmentos datados dos sécs. XIV e XV.
- ◆ **Mobiliário** – a coleção é constituída por peças que compreendem os períodos manuelino, renascentista, filipino, barroco, rocaille e neoclássico, abrangendo assim o período entre o séc. XVI e o séc. XIX. Esta coleção tem como objetivo instruir sobre como evoluiu o mobiliário português em contraponto ao europeu que lhe serviu de inspiração.

## **2.2 Alfaias religiosas**

A designação alfaia religiosa compreende todos os objetos que são utilizados durante o serviço religioso ou destinadas a qualquer uso nas igrejas.

Segundo a Instrução Geral do Missal Romano (IGMR), as alfaias religiosas podem adotar formas de expressão artística relacionadas com a região onde são fabricadas e também sofrerem adaptações de modo a entrar em consonância com a mentalidade e tradições dos povos aos quais são destinadas. É no entanto necessário que não seja esquecido o uso ao qual se destinam, visto que este não deve ser alterado.<sup>5</sup>

### **2.2.1 Paramentos religiosos**

Segundo o Vocabulário Português da Técnica Têxtil, um têxtil é “uma matéria própria para tecelagem”. Assim, podemos dizer que um têxtil é um conjunto de fios unidos com o propósito de formar uma peça que, posteriormente, irá ser utilizada nos mais diversos fins.<sup>6</sup>

Dentro da categoria dos têxteis encontramos uma subcategoria denominada de paramentos religiosos. Estes compreendem todos os têxteis que são utilizados no serviço religioso, pelo que fazem parte desta subcategoria os paramentos utilizados pelos diversos oficiantes religiosos, mas também peças que sejam utilizados com outros propósitos durante os serviços religiosos.

Nos primeiros tempos do Cristianismo, os cristãos não utilizavam nenhum tipo de paramento especial. Os diferentes intervenientes na celebração (sacerdote, diácono, acólitos) eram apenas diferenciados através do local que ocupavam no espaço da igreja e pelas funções que exerciam.<sup>1-2,7</sup> Só quando a religião Cristã se começou a consolidar, na sequência das invasões bárbaras, e a celebração da eucaristia se tornou uma celebração mais solene, é que se começou a ter uma preocupação com as alfaias religiosas utilizadas durante a mesma.<sup>7</sup> Nem todos os intervenientes da celebração desempenham as mesmas funções, por isso os mesmos têm que ser distinguidos. Esta distinção é realizada, a nível visual, pelos paramentos utilizados.

## 2.2.2 Paramentos e simbologia

Nesta secção serão enumerados os diversos tipos de paramentos religiosos assim como a sua simbologia.

- ◆ **Alva** – é o paramento comum a todos os intervenientes na celebração. É uma túnica comprida de linho branco que simboliza a pureza de coração e é uma evocação à luz de Cristo transfigurado. A alva é utilizada sozinha, no caso do acólito, por baixo da dalmática, no caso do diácono, ou por baixo da casula, no caso do sacerdote. A alva pode ser utilizada sozinha se se ajustar ao corpo ou presa por um cíngulo. O cíngulo é um cordão que se coloca à volta da cintura de modo a prender a alva, como se fosse um cinto. A utilização do mesmo à volta dos rins simboliza a privação da lúbrico, do prazer carnal, a valorização da castidade e também as cordas que foram utilizadas para prender Cristo e para o flagelar.<sup>5-7</sup>
- ◆ **Casula** – paramento próprio do sacerdote celebrante que tem a sua origem na paenula romana. É formada por duas partes que são unidas nos ombros e possui uma abertura para a cabeça. É também constituída pelos sebastos, que são uma tira de tecido ou bordado que se localiza no centro da casula. Inicialmente a casula era tecida com uma única peça de tecido de forma a se assemelhar à veste de Cristo. No entanto, de modo a facilitar o seu uso e aumentar a comodidade por parte do sacerdote, passou a ser tecida em duas partes que posteriormente são unidas. Segundo Santo Isidoro, a casula “é uma veste que envolve o homem, assim chamada porque é como uma pequena casa”.<sup>1,5-7</sup>
- ◆ **Dalmática** – paramento próprio do diácono que tem a sua origem no vestuário oriental. Eram peças utilizadas pelos escravos da Dalmácia (*Dalmatia* em latim), região que abrange territórios da Croácia, que foram posteriormente adaptadas pelo império romano. É uma túnica ampla e com mangas, que pode ser inteira ou ter aberturas nos lados, também constituída, tal como a casula, por sebastos.<sup>1,6-7</sup>
- ◆ **Estola** – é utilizada pelos diáconos e sacerdotes sendo apenas diferente o modo de ser colocada. O diácono coloca a estola a tiracolo, deixando-a cair do ombro esquerdo para o peito e prendendo-a debaixo do braço direito, enquanto que o sacerdote coloca a estola em volta do pescoço deixando-a cair sobre o peito. É uma tira longa de tecido que normalmente termina ou em forma de trapézio ou em forma de semicírculo. É utilizada por cima da alva e por baixo da casula ou da dalmática. A estola simboliza a reaquisição da imortalidade perdida pela desobediência de Adão e Eva.<sup>6-7</sup>

- ◆ **Manipulo** – foi utilizado pelos diáconos até ao século XIX sobre o braço esquerdo. A sua origem está relacionada com um lenço de mão (*mappula*) que era utilizado pelos romanos para cobrir e limpar o rosto, transmitir ordens e dar início aos jogos.<sup>7</sup>
- ◆ **Capa de asperges, pluvial** – utilizada pelo sacerdote em procissões e em outras celebrações quando o rito da mesma assim o indica. À semelhança da casula tem a sua origem na paenula romana. É uma capa semicircular que pode ser unida na parte da frente por ganchos ou por uma peça metálica.<sup>1,6-7</sup>

## 2.3 Pigmentos

Desde os tempos pré-históricos que o ser humano utiliza a cor para diversos fins, como pintura corporal, decoração das paredes das cavernas e para colorir têxteis.<sup>8</sup>

A identificação de pigmentos e corantes em diversos objetos, como pinturas, têxteis e manuscritos, é de particular interesse aquando do estudo da herança cultural, pois permite tanto a datação do objeto como a autenticação dos mesmos.<sup>9-10</sup>

Ao longo dos tempos o número de pigmentos disponíveis não parou de crescer, tendo esse crescimento sido principalmente devido aos desenvolvimentos que ocorreram na área da Química nos séculos XIX e XX.

As causas que levaram a que certos pigmentos deixassem de ser utilizados na sequência da descoberta de outros mais vantajosos foram várias. Algumas dessas razões foram:

- ◆ a descoberta de pigmentos menos reativos quimicamente, com conseqüente redução da alteração de cor ao longo do tempo;
- ◆ motivos económicos, uma vez que muitas vezes os pigmentos fabricados em laboratório ficam mais baratos do que os encontrados na natureza;
- ◆ a toxicidade devida aos metais pesados, como mercúrio, chumbo e cobre, constituintes usuais dos pigmentos tradicionais.

A possibilidade de se estabelecer uma cronologia de utilização dos diversos pigmentos proporciona assim um modo de abordar problemas relacionados com a datação das obras de arte. Existem pigmentos que são utilizados desde a Antiguidade, enquanto que outros só foram utilizados num período de tempo que se encontra mais ou menos definido. Assim, a identificação de pigmentos numa obra de arte que correspondem a determinado período de tempo permite esclarecer problemas relacionados com a data de execução da mesma. Este

esclarecimento da data de execução da obra de arte pode permitir também resolver problemas relacionados com a autenticidade da obra.

Por outro lado, a identificação dos pigmentos presentes numa obra de arte também é importante do ponto de vista da conservação. Uma vez que existem pigmentos que sofrem modificações de cor devido a diversas causas, como a exposição à luz, a reação dos pigmentos entre si e (o fator mais importante) a reação com os poluentes atmosféricos, torna-se necessário que as obras onde forem identificados pigmentos mais suscetíveis a sofrer estas modificações estejam acondicionadas de forma protegida.

### **2.3.1 Pigmentos *vs* corantes**

Tal como referido anteriormente, desde o início dos tempos que a cor é incorporada em diversos objetos de modo a torná-los mais atrativos. Esta coloração é geralmente alcançada através da incorporação de compostos corados designados como pigmentos ou corantes.<sup>8</sup>

Os corantes e os pigmentos são quimicamente semelhantes, apresentando certas diferenças em algumas das suas propriedades e na finalidade de uso. No entanto, por vezes não são distinguidos uns dos outros, considerando-se que os pigmentos são apenas um grupo de corantes.<sup>8,12</sup>

Uma das propriedades que distingue os corantes dos pigmentos é a sua solubilidade, uma vez que os pigmentos são constituídos por pequenas partículas insolúveis no meio onde são aplicados, enquanto que os corantes são solúveis.<sup>8,12-13</sup> Outra propriedade que os distingue é a cobertura que proporcionam, uma vez que quando se utiliza um pigmento numa tinta este promove a cobertura, opacidade, tingimento e cor, enquanto que um corante só promove o tingimento.<sup>13</sup> Assim, os corantes são normalmente utilizados na indústria têxtil, enquanto os pigmentos são normalmente utilizados em tintas, plásticos e cerâmicas.<sup>8,12-13</sup>

## 2.4 Espectroscopia molecular

Por espectroscopia entende-se um conjunto de técnicas baseadas em processos de interação da radiação eletromagnética com as moléculas (ou materiais em geral), podendo aquela ser emitida, absorvida ou dispersa.<sup>14-15</sup>

Tanto no caso da radiação emitida como no caso da radiação absorvida, a energia dos fótons é obtida através de:

$$h\nu = |E_0 - E_1| \quad (1)$$

onde  $h$  corresponde à constante de Planck,  $\nu$  à frequência da radiação emitida ou absorvida,  $E_0$  ao estado de menor energia e  $E_1$  ao estado de maior energia.

Na espectroscopia de absorção, ocorre uma transição de um nível energético mais baixo para outro mais elevado, com a absorção de um fóton. No caso da espectroscopia de emissão ocorre a transição de um nível energético mais elevado para outro mais baixo, havendo assim a emissão de um fóton.

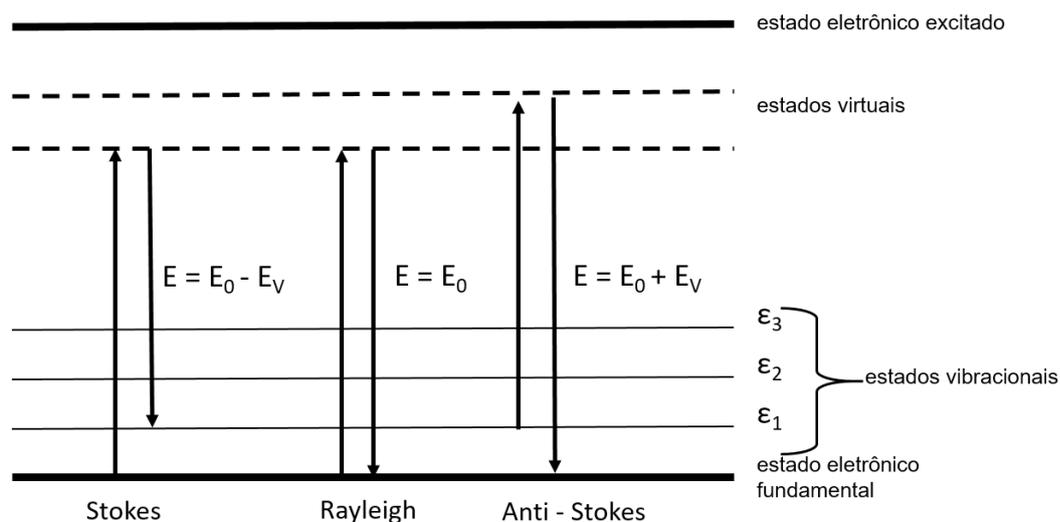
As duas técnicas de espectroscopia vibracional fundamentais são a espectroscopia de infravermelho (IV) e a espectroscopia de Raman, que têm por processos base a absorção no IV e a dispersão de Raman, respetivamente. Estas duas técnicas irão ser discutidas em maior pormenor de seguida.<sup>16</sup>

### 2.4.1 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman resulta de interação entre uma radiação monocromática, em geral, com comprimento de onda na região do visível-ultravioleta (UV-Vis) e uma molécula (ou material) resultando na excitação desta para um estado altamente instável.<sup>17-18</sup> Subsequentemente, a molécula emite outro fóton passando para um estado de energia diferente do original. Ao contrário do que acontece nos fenómenos de fluorescência e de fosforescência, no caso da espectroscopia de Raman a excitação e a emissão são fenómenos praticamente simultâneos, não existindo assim nenhum estado estacionário entre eles.<sup>18</sup>

Em termos gerais, a interação de radiação com uma molécula (ou material) pode levar à ocorrência de dois tipos de dispersão da luz, a dispersão elástica e a dispersão inelástica.<sup>17-19</sup> Na dispersão elástica a interação entre o fóton de luz e a molécula não provoca nenhuma troca de energia (Figura 5). Assim  $E = E_0$ , onde  $E$  corresponde à energia do fóton após a interação com a molécula e  $E_0$  a energia do mesmo antes da interação, uma vez que a frequência de

dispersão é igual à frequência da luz incidente. Este processo tem o nome de dispersão de Rayleigh e é o fenômeno dominante, uma vez que apenas um fóton em cada  $10^5 - 10^9$  sofre dispersão inelástica.<sup>17,19</sup> A dispersão inelástica da luz tem o nome de dispersão de Raman, e foi observada experimentalmente pela primeira vez por C. V. Raman em 1928.<sup>17-18</sup> Como o próprio nome indica, é este tipo de dispersão que é utilizada em espectroscopia de Raman para sondar a estrutura dos níveis vibracionais nas moléculas. Na dispersão inelástica, a interação entre o fóton de luz e a molécula vai provocar transferência de energia. Podemos dividir a dispersão de Raman em dois tipos, a dispersão Stokes e a dispersão Anti- Stokes. Na dispersão Stokes ocorre uma transferência de energia do fóton para a molécula fazendo com que a frequência de dispersão seja inferior à frequência da luz incidente. Assim temos que  $E = E_0 - E_v$ , onde E corresponde à energia do fóton após a interação com a molécula,  $E_0$  a energia do mesmo antes da interação e  $E_v$  à energia trocada.<sup>17,19</sup> Como ocorre transferência de energia do fóton para a molécula, os níveis energéticos inicial e final não vão ser os mesmos e, por isso, a molécula, que inicialmente se encontra no estado vibracional fundamental, passa para um estado vibracional de energia mais elevada (Figura 5).<sup>17</sup> Na dispersão Anti- Stokes ocorre uma transferência de energia vibracional da molécula para o fóton, fazendo com que a frequência de dispersão seja superior à frequência da luz incidente. Assim temos que  $E = E_0 + E_v$ , onde E corresponde à energia do fóton após a interação com a molécula,  $E_0$  a energia do mesmo antes da interação e  $E_v$  à energia vibracional cedida pela molécula.<sup>17,19</sup> Neste caso, como a transferência de energia ocorre da molécula para o fóton, a molécula que inicialmente se encontra num estado vibracional excitado decai para um estado de menor energia (Figura 5).<sup>17</sup>



**Figura 5 - Mecanismo da dispersão de Raman e dispersão de Rayleigh. Figura adaptada de Hinrichs, R., Vasconcellos 2014; Das and Agrawal 2011**

A intensidade dos sinais espectroscópicos em espectroscopia de Raman é proporcional à população do estado de partida. Segundo a Lei de Boltzmann, à temperatura ambiente a probabilidade das moléculas se encontrarem no estado vibracional fundamental é muito superior à probabilidade das moléculas se encontrarem num estado excitado. Por este motivo, as bandas Anti-Stokes são mais fracas do que as bandas Stokes, embora com desvios de frequência relativamente à frequência de excitação com igual valor absoluto. Por isso, é normal considerar-se apenas a região de Stokes, quando se apresenta um espectro de Raman de uma amostra.<sup>14,17</sup>

## 2.4.2 Espectroscopia de infravermelho

Um espectro de IV é obtido incidindo radiação eletromagnética na região do IV na amostra e analisando a fração de radiação incidente que é absorvida pela molécula a cada frequência. As frequências a que a radiação é absorvida estão relacionadas com as vibrações moleculares ou, de forma mais correta, com o espaçamento entre os níveis de energia associados a cada coordenada vibracional da molécula. Um espectro vibracional é considerado uma propriedade única e característica da molécula, uma vez que as características estruturais da molécula produzem absorções características e reproduzíveis que podem ser utilizadas para comparação com os espectros presentes na literatura. Esta comparação é útil, por exemplo, para identificar a molécula (ou o material) em estudo, estudar os diversos polimorfos que um composto pode originar em fase cristalina e identificar isómeros de uma mesma molécula, por exemplo.<sup>9,20</sup>

Para que ocorra absorção na região do IV e, por conseguinte, o aparecimento de uma banda no espectro, é necessário que ocorra uma mudança no momento dipolar durante a vibração. Isto deve-se ao facto de que para existir transferência de energia entre a radiação incidente e a molécula a vibrar é necessário que entre estas exista um acoplamento elétrico. Este acoplamento só se verifica se a vibração molecular apresentar uma variação do momento dipolar não nula. Assim, as moléculas homonucleares monoatómicas, como o O<sub>2</sub>, são inativas no IV, uma vez que o momento dipolar permanece nulo durante a vibração de alongação (a única vibração neste caso) pois estas são constituídas por dois átomos do mesmo elemento e, por isso, não existe separação de carga. Por outro lado, moléculas diatómicas heteronucleares, como o HCl, são ativas no IV, pois o momento dipolar é alterado durante a vibração de alongação, ou seja, enquanto a ligação H-Cl expande e contrai.<sup>9,18,20-21</sup>

É comum dividir-se a região IV do espectro eletromagnético em três regiões distintas: IV próximo, IV médio e IV longínquo.

O IV próximo corresponde a  $\tilde{\nu}$  (número de onda) superior a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e as bandas que aparecem a estes números de onda normalmente correspondem a sobretons ou bandas de combinação de modos de elongação fundamentais que ocorrem na região  $3000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .<sup>18,20</sup>

O IV longínquo corresponde a  $\tilde{\nu}$  inferiores a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região surgem sinais devido às vibrações atribuídas a átomos pesados, ou modos torsionais de baixa energia.

O IV médio corresponde à região  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Esta região pode ser dividida em quatro zonas: a região de elongação X-H ( $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ ), a região de ligação tripla ( $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ), a região de ligação dupla ( $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) e a região de impressão digital ( $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ). Na região  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  surgem as bandas correspondentes às vibrações não localizadas da molécula (isto é, vibrações que se estendem a todos os átomos, ou à maioria dos átomos, que compõem a molécula). Esta região é muito útil para a identificação da molécula (ou dos materiais estudados), e é conhecida como a região de “impressão digital”. A região do IV médio é a mais utilizada em espectroscopia de IV.

Em espectroscopia de IV podemos trabalhar em dois modos, o modo de transmissão e o modo de refletância.

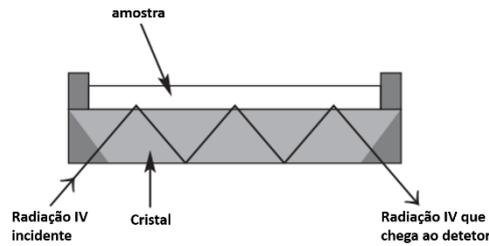
- (1) **Modo de transmissão** – o espectro é obtido com base nos números de onda em que a radiação IV é absorvida pela molécula quando esta passa através da amostra. Este modo pode ser utilizado para amostras no estado sólido, líquido e gasoso desde que se utilize um porta amostras adequado.<sup>20</sup> A absorção obedece à Lei de Beer – Lambert (Equação 2)

$$A = \epsilon lc \quad (2)$$

onde  $\epsilon$  corresponde à absorvidade molar ( $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ),  $l$  corresponde ao percurso óptico (cm) e  $c$  corresponde à concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

- (2) **Modo de refletância** – Neste modo existem duas técnicas fundamentais que podem ser utilizadas:

- a. Refletância total atenuada (ATR) - neste modo o feixe de radiação IV é direcionado a um cristal em cima do qual se encontra depositada a amostra, com um ângulo  $\theta$  superior ao ângulo crítico, de modo a que ocorra reflexão total da luz. Tal como se encontra representado na Figura 6, a cada reflexão total uma quantidade pequena de radiação entra em contacto com a amostra e é absorvida pela mesma.



**Figura 6 - Representação das reflexões totais que ocorrem numa experiência de ATR. Figura adaptada da referência Schuttlefield and Grassian 2008**

Tal como no modo de transmissão a absorção é obtida por uma expressão de Beer - Lambert, ligeiramente modificada, uma vez que o percurso ( $b'$ ) é obtido através de

$$b' = Ndp \quad (3)$$

onde  $N$  corresponde ao número de reflexões e  $dp$  corresponde à profundidade de penetração a cada reflexão.

Por sua vez  $dp$  é obtida através de

$$dp = \frac{\lambda_1}{2\pi n_1 [\text{sen}^2 \theta - (n_1/n_2)^2]^{1/2}} \quad (4)$$

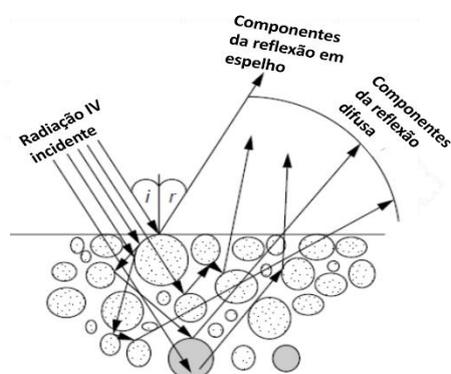
onde  $n_1$  corresponde ao índice de refração do cristal,  $n_2$  corresponde ao índice de refração da amostra e  $\lambda_1 = \lambda_{\text{vácuo}}/n_1 = 1/\tilde{\nu}_1$

Na escolha do cristal a utilizar é necessário ter em consideração vários fatores, tais como a compatibilidade do cristal com a amostra, a sua gama espectral e o seu índice de refração. Na Tabela 3 estão indicados os principais cristais utilizados em ATR. É de ressaltar que os valores de  $dp$  apresentados foram obtidos quando  $\theta=45^\circ$  e  $\tilde{\nu}=1000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>20,22-23</sup>

**Tabela 3 - Características dos cristais mais utilizados em ATR. Tabela adaptada da referência BRUKER 2011**

Material	Gama espectral (cm <sup>-1</sup> )	Índice de refração	$dp$ (μm)
Diamante	45000 - 10	2.40	1.66
ZnSe	20000 - 500	2.43	1.66
Ge	5000-600	4.01	0.65

b. Refletância difusa (DRIFT) – quando o feixe de radiação IV incide numa amostra podem ocorrer dois tipos de reflexão. Se o feixe de radiação é refletido na superfície da amostra sem que exista penetração estamos perante a chamada reflexão especular. Se, por outro lado, o feixe de radiação penetra na amostra e é posteriormente refletido estamos na presença de reflexão difusa. Numa experiência de DRIFT temos presente os dois tipos de reflexão, sendo que a reflexão especular deve ser minimizada, pois não traz consigo informação acerca do material. Na reflexão difusa, o feixe, ao penetrar a amostra, pode ser logo refletido ou sofrer transmissão adicional para o interior do material e só posteriormente ser refletido (Figura 7). Estas reflexões são coletadas por um espelho esférico e dirigidas ao detetor.<sup>20,24</sup>



**Figura 7 - Esquema dos tipos de reflexão que ocorrem numa experiência DRIFT. Figura adaptada da referência Eusébio 2018**

Kubelka e Munk desenvolveram uma teoria que relaciona a absortividade molar da amostra com a intensidade da radiação dispersa e que permite descrever a refletância difusa obtida para amostras em pó

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (5)$$

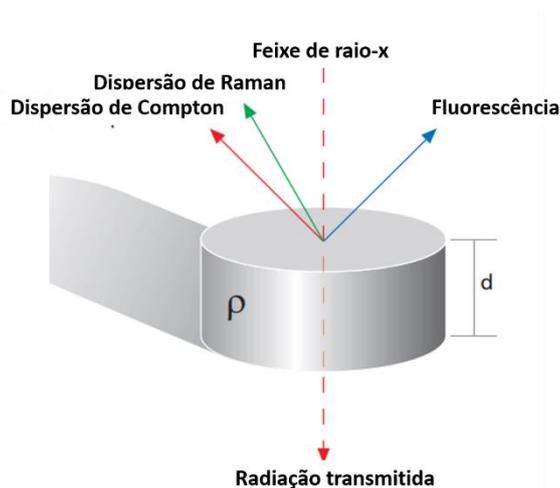
onde  $s$  corresponde ao coeficiente de dispersão,  $k$  corresponde ao coeficiente de absorção molar e  $R_{\infty}$  corresponde à refletância absoluta da camada do material de espessura semi-infinita (de modo a não haver transmissão) e com refletância especular desprezável.<sup>20,24</sup>

## 2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-x (XRF)

Os raios-X foram descobertos em 1895 por Wilhelm K. Röntgen. No entanto, só a partir de 1950 é que os raios-x começaram a ser utilizados na análise elementar de amostras. Em 1909, Charles G. Barka encontrou a relação entre os raios-X que são emitidos da amostra e o peso atômico da mesma, e, em 1913, Henry G. J. Moseley estabeleceu a base da espectroscopia de raios-X, ao verificar que existe uma relação direta entre a frequência dos raios-x reemitidos pela amostra e o número atômico dos elementos.<sup>25</sup>

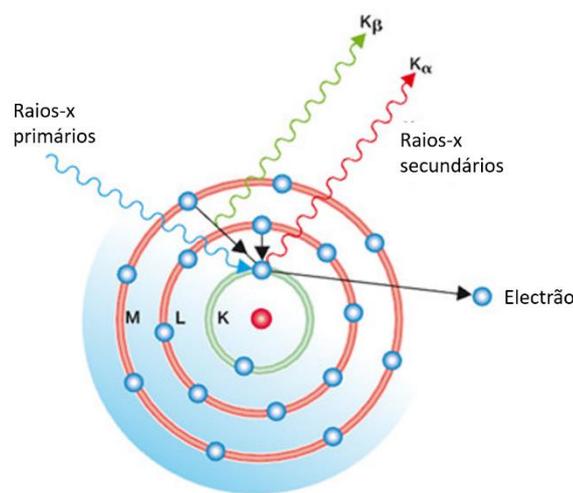
Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética que possui comprimentos de onda inferiores à radiação UV-vis e IV e, por isso, são mais energéticos que estes tipos de radiação.

A XRF assenta nos mesmos princípios que os outros métodos experimentais que envolvem a interação entre os raios-X e amostras, como a espectroscopia de raios-X e a difração de raios-X (XRD). Todos estes métodos assentam no comportamento dos átomos da amostra quando estes interagem com os raios-X. Existem três tipos de interação entre os raios-X e a matéria: fluorescência, dispersão de Raman e dispersão de Compton. Quando um feixe de raios-X atinge a amostra, uma fração da radiação é transmitida através da mesma, outra fração é absorvida produzindo fluorescência e a restante sofre dispersão (Figura 8). A dispersão pode ocorrer com ou sem perda de energia, a primeira é conhecida como dispersão de Compton e a segunda como dispersão de Raman.<sup>26</sup>



*Figura 8 - Interação do feixe de raios-x com a amostra. Figura adaptada da referência Brouwer 2010*

Em XRF, os elétrons provenientes de um tubo de tungstênio são acelerados gerando raios-X quando colidem no alvo de tungstênio. Estes raios-X, chamados de raios-X primários, são então direcionados à amostra. Quando colidem com os átomos que constituem a mesma, fazem com que os elétrons das camadas mais internas sejam ejetados. Isto faz com que o lugar onde esses elétrons se encontravam fique livre tornando o átomo instável. De modo a restaurar a estabilidade do átomo, o lugar é ocupado por um elétron de uma camada superior. Esta transição envolve liberação de energia, uma vez que a camada superior é mais energética do que a camada mais interna. A energia liberada é menos energética do que os raios-X primários e tem o nome de raios-X secundários (Figura 9). O detector capta os raios-X secundários registrando os valores energéticos de cada um.<sup>25,27</sup>



**Figura 9 - Representação esquemática da interação dos raios-x com os átomos da amostra**

As camadas eletrônicas de um átomo são nomeadas e lidas pelo *software* como K, L e M (Figura 9). Os raios-X emitidos podem ser alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ). Os raios-X alfa ocorrem quando o elétron que ocupa o lugar deixado vago pelo elétron que é ejetado provém da camada imediatamente a seguir à de onde o mesmo foi ejetado e são os mais energéticos. Por sua vez, os raios-X beta ocorrem quando o elétron que ocupa o lugar do elétron ejetado provém da segunda camada a seguir à camada de onde o mesmo foi ejetado. A transição mais frequente é a que ocorre quando um elétron proveniente da camada L ocupa o lugar deixado vago por um elétron da camada K, que é ejetado, emitindo radiação  $K\alpha$ .

Os picos correspondentes à  $K\alpha$  de cada elemento aparecem a energias específicas. Estas energias encontram-se tabeladas, permitindo a identificação dos elementos que constituem a amostra através da análise das energias a que aparecem os picos no espectro de XRF.

O XRF é uma técnica bastante utilizada na identificação de pigmentos em obras de arte devido à combinação de várias vantagens práticas e económicas. Em primeiro lugar é uma técnica não destrutiva, o que, como já se disse, é uma vantagem ao nível da análise de obras de arte uma vez que permite que as amostras sejam conservadas para serem guardadas ou para a análise das mesmas por outras técnicas. É também uma técnica rápida e uma das que tem um custo por amostra mais baixo. No entanto a XRF só deteta os elementos entre o sódio e o urânio, não se obtendo resultados para amostras que sejam constituídas por elementos leves como o carbono, o oxigénio ou o hidrogénio, o que é uma limitação importante, em particular quando estamos na presença de material orgânico. Além disso, se a amostra for constituída por mais do que uma camada, o alto poder de penetração do XRF vai dar informações acerca dos elementos presentes nas camadas inferiores.



Capítulo 3

# Materiais e Métodos



## Capítulo 3 – Materiais e métodos

### 3.1 Alfaias religiosas

Na realização deste trabalho foram estudados dois tipos de alfaias religiosas. Em primeiro lugar, foram estudadas fibras constituintes de paramentos religiosos pertencentes à coleção de têxteis do MNMC datados da primeira metade do século XVIII e originários das Oficinas Chinesas. De seguida, foram estudadas duas estátuas religiosas pertencentes à coleção de escultura do MNMC.

### 3.2 Espectros de Raman

Os espectros de micro Raman foram obtidos utilizando um espectrómetro *Horiba LabRam HR Evolution* (equipado com um detetor *CCD*, um microscópio confocal de espaço aberto e alta estabilidade *BXFM* arrefecido a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  e rede de difração de  $600\text{ gr/mm}$ ) com duas fontes laser ( $532\text{ nm}$  e  $633\text{ nm}$ ) e. Os espectros foram recolhidos num intervalo de comprimento de onda entre  $100$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , o tempo de aquisição e o número de acumulações foram sendo alterados ao longo das recolhas e encontram-se especificados no Capítulo seguinte nos locais apropriados. Os espectros de macro Raman foram obtidos utilizando um espectrómetro *Thermo Scientific DXR SmartRaman*, equipado com um laser a  $780\text{ nm}$  e rede de difração de  $600\text{ gr/mm}$ .

### 3.3 Espectros de infravermelho

Os espectros de IV foram obtidos utilizando um espectrómetro equipado com um microscópio *Thermo Scientific Nicolet iN10 MX*, com um detetor MCT arrefecido a azoto líquido, e um desdobrador de feixe de KBr/germânio. Os espectros foram recolhidos num intervalo de número de onda entre  $650$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  e  $256$  scans, sendo que o *background* foi recolhido antes de cada espectro usando as mesmas condições de recolha. Na recolha dos espectros de ATR foi utilizado um acessório *Smart Orbit ATR* com cristal de germânio. O espectrómetro utilizado pertence ao laboratório TAIL-UC.

### **3.4 Fluorescência de raios-x**

Os espectros de XRF foram obtidos utilizando um analisador de fluorescência de raios-X de alta sensibilidade Hitachi EA6000VX. Os espectros foram recolhidos durante 120 s, usando voltagens de ampola de 15 keV e 50 keV. Quando foi utilizada a voltagem de 50 keV, foi usado um filtro universal. O analisador utilizado pertence ao laboratório TAIL-UC.

### **3.5 Microscopia ótica (MO)**

De modo a estudar a estratigrafia das estátuas recorreu-se a um microscópio óptico metalúrgico Nikon Optihot do laboratório TAIL-UC, equipado com uma câmara fotográfica Canon.

### **3.6 Extração de pigmentos das fibras de seda**

Uma vez que a presença da seda que constitui as fibras estudadas, que foram obtidas a partir do interior da veste de imagem, dificultou a obtenção de bons espectros de Raman devido à ocorrência de fluorescência, procedeu-se à aplicação de um método de extração dos pigmentos, descrito por Zhang et al., 2005, de modo a separar o pigmento da fibra. Aqueceram-se a 100 °C, em banho de parafina, 0.2 mg de amostra, com 400 µL de uma solução de HCl 37%/MeOH/H<sub>2</sub>O 2:1:1 (v/v/v) durante 10 minutos. Posteriormente, a solução foi deixada à temperatura ambiente para arrefecer e, depois, foi colocada num exsiccador sob vácuo, até os solventes evaporarem completamente. Após os solventes terem evaporado, repetiram-se os espectros de Raman, tendo-se continuado a observar fluorescência. Assim as amostras foram sujeitas a filtração, no intuito de separar as fibras dos pigmentos. Para tal, prepararam-se 50 mL de uma solução igual à utilizada durante a extração. Foram, então, obtidos os espectros de Raman dos materiais obtidos.

Capítulo 4

# Resultados e Discussão



## Capítulo 4 – Resultados e discussão

### 4.1 Estola

Esta peça tem grande valor para o MNMC e, por esse motivo, apenas foi possível realizar análises diretamente na peça e que não fossem destrutivas.

Iniciaram-se os estudos realizando as análises por espectroscopia de Raman. Verificou-se que o cetim (um tecido brilhante de seda) presente na amostra leva à ocorrência de fluorescência nos têxteis disponíveis para análise. Esta fluorescência, tal como explicado anteriormente, mascara os sinais de Raman dos componentes da amostra e, por tal motivo, as análises por esta técnica foram interrompidas.

Infelizmente, não foi também possível realizar análises por espectroscopia de IV. A forma da peça impede a sua análise por transmissão, enquanto que a análise por refletância, mais concretamente por ATR, colocaria a integridade da peça em risco, pelo que se decidiu também pela sua não utilização. Por outro lado, o estudo da peça por XRF também não foi possível, devido às suas dimensões. Deste modo, não foi possível obter informação sobre os pigmentos presentes nesta peça por nenhuma das técnicas disponíveis; apesar dos esforços realizados.

### 4.2 Veste de imagem

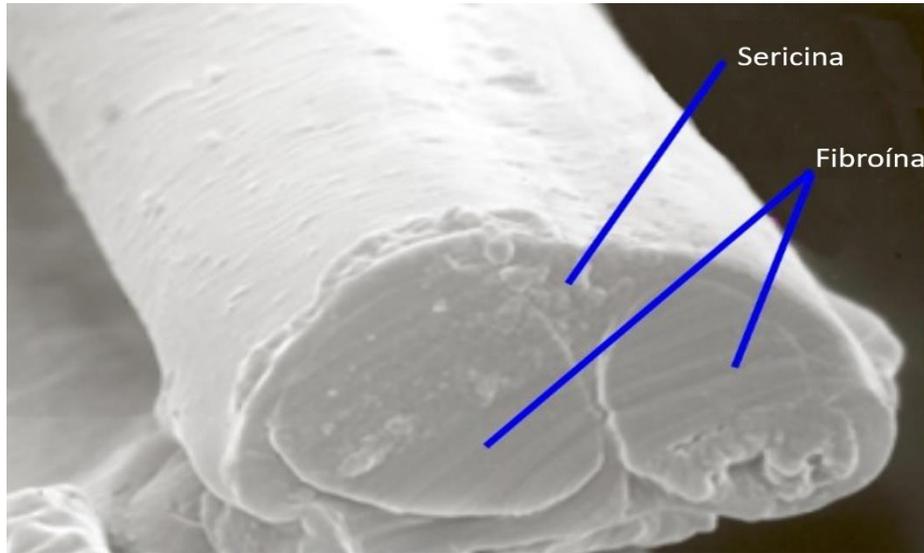
Tal como explicado no Capítulo 1, esta peça foi oferecida ao museu e não possui um grande valor patrimonial, o que permitiu que fossem realizadas análises mais aprofundadas, visto ter sido possível obter amostras dos fios para análises em separado.

#### 4.2.1 Tecido base

Pela análise visual do tecido da peça, e comparando-o com o tecido da estola (ver secção 4.1), supôs-se que o mesmo fosse seda.

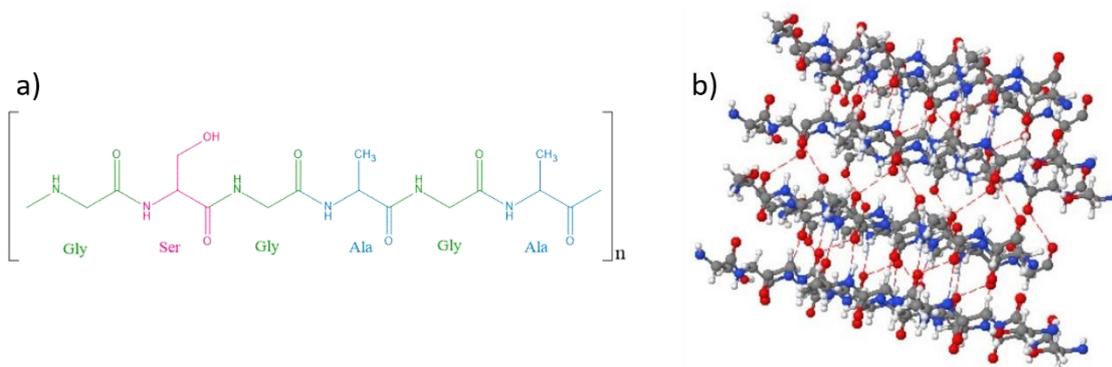
A seda é uma proteína fibrosa, semicristalina e constituída, maioritariamente, por dois componentes: a fibroína e a sericina. Estruturalmente, um fio de seda produzido pelo bicho-da-seda é constituído por duas fibras de fibroína envolvidas por uma goma (a sericina), que

tem como objetivo unir as duas fibras e que é responsável pelo brilho e textura da seda (Figura 10).<sup>28-30</sup>



**Figura 10 - Estrutura de um fio de seda produzido pelo bicho-da-seda. Figura adaptada de "Estrutura da seda" n.d.**

A fibroína é constituída por sequências de seis aminoácidos (Figura 11a) que se repetem ao longo das cadeias. Normalmente as proteínas fibrosas tendem a ter uma estrutura secundária cristalina dominante, folhas beta, devido às sequências de aminoácidos repetitivas (Figura 11b). Esta estrutura secundária é a responsável pelas propriedades mecânicas únicas da seda, como a elevada elasticidade.<sup>28-29,31-32</sup>

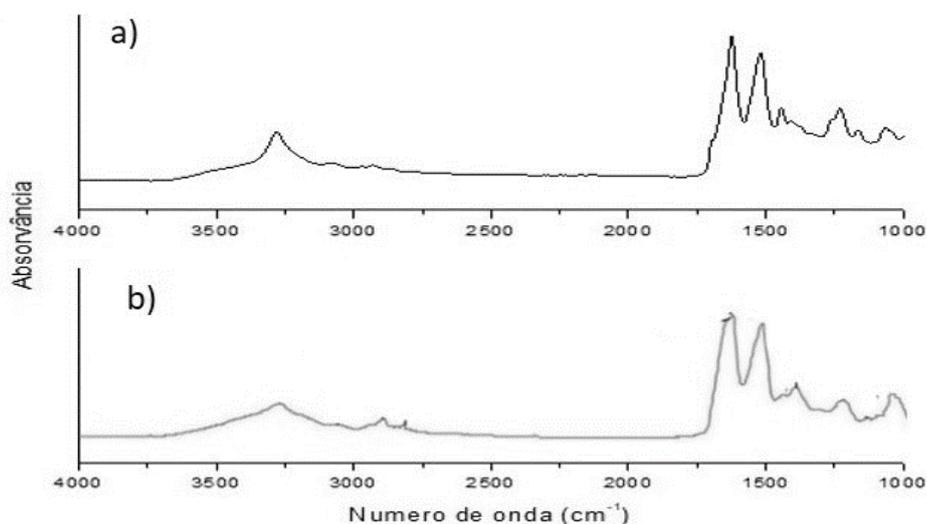


**Figura 11 - a) - Estrutura química da fibroína; b) - Estrutura secundária da fibroína. Figuras adaptadas de Miah et al. 2017 e "Estrutura da seda" n.d.**

Tal como aconteceu para a estola (ver secção 4.1), a seda presente na amostra leva à ocorrência de fluorescência que mascara os sinais de Raman dos componentes da amostra. Por este motivo, as análises por espectroscopia de Raman do tecido base da peça foram abandonadas.

Como as experiências realizadas por espectroscopia de Raman não permitiram obter espectros de qualidade para estudo dos pigmentos presentes no tecido, procedeu-se à análise da peça por espectroscopia de IV, nomeadamente por ATR.

A Figura 12 apresenta o espectro de IV obtido para o tecido (Figura 12 a) e o espectro de referência da seda (Figura 12 b).<sup>33</sup>



*Figura 12 – a) Espectro obtido para o tecido b) Espectro de referência da seda*

Através da comparação dos dois espectros, foi possível confirmar que o tecido da peça é, efetivamente, seda. Na Tabela 4 estão indicados os números de onda a que surgem as bandas observadas nos espectros da peça estudada e de referência.

*Tabela 4 - Números de onda das bandas observadas no espectro do tecido e do espectro de referência*

Tecido da peça/cm <sup>-1</sup>	Referência/cm <sup>-1</sup> <sup>33</sup>
3279	3281
1623	1625
1518	1525
1443	1445
1230	1240
1065	1068

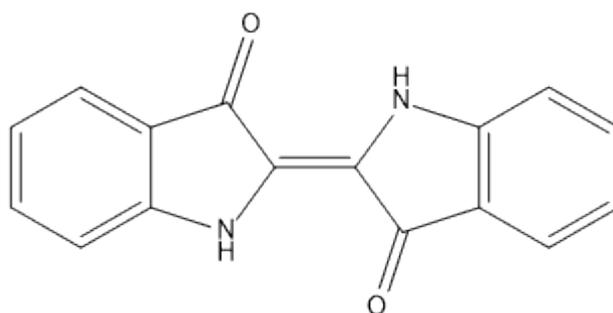
As bandas características da seda devem-se a vibrações próprias das cadeias polipeptídicas: Amida A ( $3281\text{ cm}^{-1}$ , no espectro de referência), Amida I ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ), Amida II ( $1525\text{ cm}^{-1}$ ), Amida III ( $1240\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu\text{ C-C}$  ( $1068\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>33-34</sup>

## 4.2.2 Bordados

Foram analisados, de seguida, fios provenientes dos bordados da peça, em 5 cores, sendo elas: amarelo, laranja, bege, verde e azul. Através da análise por microscópio, verificou-se que se tratava de fios de seda corados.

### 4.2.2.1 Fio de cor azul

Na análise por espectroscopia de Raman, verificou-se que, tal como foi referido anteriormente nas análises da seda, os espectros dos fios são afetados pela fluorescência deste material, de forma que não foi possível obter espectros que pudessem ser utilizados para a identificação dos pigmentos responsáveis pela cor dos fios, exceto no caso dos fios azuis, onde se observaram bandas indicando a presença de índigo (Figura 13), um corante de tonalidade azul bastante utilizado na indústria têxtil.<sup>35</sup>



*Figura 13 – Estrutura química do índigo*

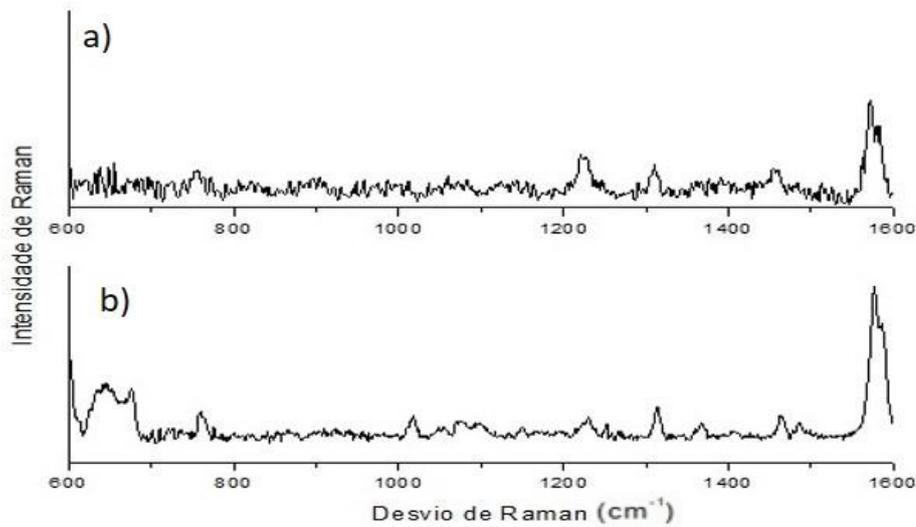
O espectro do índigo obtido por espectroscopia de Raman é caracterizado por 9 bandas, observadas a  $1576, 1485, 1463, 1367, 1314, 1224, 1018, 757$  e  $675\text{ cm}^{-1}$ .<sup>35</sup> Na Tabela 5 encontram-se indicadas as vibrações correspondentes a cada uma destas bandas.

**Tabela 5 - Atribuição das bandas mais características observadas no espectro do índigo. Tabela adaptada da referência Baran, Fiedler, and Baranska 2010<sup>a</sup>**

Raman/cm <sup>-1</sup>	IV/cm <sup>-1</sup>	Atribuição de bandas
	1623	$\nu_{C=O}$
	1609	$\nu_{CC}$ anel6 ep
1576	1584	
	1481	$\rho_{CH}$ ef, sim + $\nu_{CC}$ anel6
1485		$\rho_{CH}$ ef, assim + $\nu_{CC}$ anel6
	1459	$\rho_{CH}$ ff, assim + $\nu_{CC}$ anel6
1463		$\rho_{CH}$ ff, sim + $\nu_{CC}$ anel6
	1389	$\rho_{NH} + \nu_{CN}$
1367		$\rho_{NH} + \nu_{CN} + \rho_{CH}$ ef, assim
	1315	$\nu_{CC}$ anel6 + $\nu_{CC}$ anel5 + $\rho_{CH}$ ff, assim
1314		$\nu_{CC}$ anel6 + $\rho_{CH}$ ef, assim
	1297	$\rho_{CH}$ ef, sim + $\beta$ anel5 ep
1224		$\rho_{NH} + \nu_{CN} + \nu_{C=C}$
	1170	$\nu_{CN} + \rho_{CH}$ ff, assim + $\rho_{NH}$
	1123	$\rho_{NH} + \nu_{CN}$
	1085	$\nu_{CC}$ anel5 + $\rho_{CO}$
1018		$\nu_{CC}$ anel6, sim
	878	$\beta$ anel6 ep + $\beta$ anel5 ep
757		$\beta$ anel5 + $\nu_{CC}$ anel5 + $\rho_{C=C} + \nu_{CN}$
	751	$\omega_{CH} + \beta$ anel6 fp
	712	$\beta$ anel6 ef + $\beta$ anel5 ep
	697	$\beta$ anel6 fp + $\beta$ anel5 fp + $\omega_{CO}$
675		$\beta$ anel6 ep + $\rho_{CO} + \rho_{C=C}$

<sup>a</sup>  $\nu$  - elongação,  $\beta$  - deformação angular,  $\omega$  - abano,  $\rho$  - curvação, **ep** - em plano, **fp** - fora do plano, **ef** - em fase, **ff** - fora de fase, **assim** - assimétrica, **sim** - simétrica, **anel6** - anel benzénico da molécula do índigo, **anel5** - anel indólico da molécula do índigo

Na Figura 14 compara-se o espectro obtido para o fio de cor azul extraído da peça e o espectro de referência do índigo. No espectro obtido para o fio de cor azul conseguem-se identificar 5 das 9 bandas características do índigo ( $1572, 1460, 1310, 1220, 756 \text{ cm}^{-1}$ ).

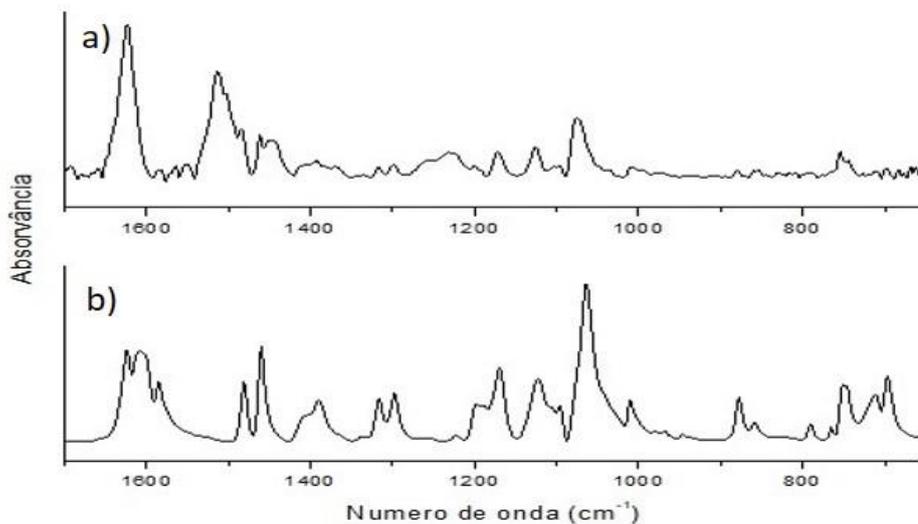


*Figura 14 - a) Espectro obtido para o fio de cor azul. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 2.5 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações.*

*b) Espectro de referência do índigo*

Realizaram-se de seguida estudos por espectroscopia de IV (ATR) no fio azul do bordado da peça.

Tal como referido anteriormente, os fios utilizados nos bordados são fios de seda corados. Assim, nos espectros de IV (ATR) obtidos para o fio de cor azul, as bandas pertencentes ao pigmento encontram-se mascaradas pelas bandas pertencentes à seda e, por isso, aquando do tratamento dos espectros, procedeu-se à subtração do espectro de seda ao espectro do fio azul.



*Figura 15 - a) Espectro obtido para o fio azul b) Espectro de referência do índigo*

O espectro de IV (ATR) de referência do índigo utilizado foi obtido a partir de uma amostra genuína de índigo.

Comparando os dois espectros, verificou-se que o espectro obtido para o fio de cor azul (Figura 15a) apresenta onze bandas, das quais nove são bandas características do índigo (Tabela 6). A banda a  $1513\text{ cm}^{-1}$  é bastante intensa e pode ser identificada como pertencente à seda (Amida II), comparando o espectro com o apresentado na Figura 12. A banda a  $1623\text{ cm}^{-1}$  também contém contribuição da banda Amida I da seda; a banda a  $1074\text{ cm}^{-1}$  poderá também conter uma pequena contribuição da banda atribuída às vibrações de alongação C-C da seda.

**Tabela 6 - Números de onda das bandas obtidas no espectro do tecido e do espectro de referência e vibrações correspondentes**

Fio de cor azul/ $\text{cm}^{-1}$	Referência/ $\text{cm}^{-1}$
1624	1624
1514	
1485	1481
1462	1460
1390	1390
1317	1315
1298	1298
1172	1169
1126	1122
1074	
754	750

A observação de intensidade espectral atribuída à seda mostra que a subtração espectral efetuada não permite a eliminação completa do espectro da seda, o que demonstra que os espectros de seda no fio e de referência não são perfeitamente semelhantes (isto é, a forma de tingimento pode influenciar de algum modo as características da seda, ou a seda do tecido e dos fios não é exatamente a mesma).

Tendo em conta os resultados obtidos nas análises pelas duas técnicas utilizadas, foi então possível identificar o pigmento que confere a cor azul aos fios como sendo o índigo.

#### **4.2.2.2 Fios de cor amarela, bege, laranja e verde**

Infelizmente, não foi possível identificar os pigmentos que conferem a cor aos restantes fios (amarelo, bege, laranja e verde) devido a interferências da seda nas análises espectroscópicas realizadas. No caso dos espectros de Raman, a fluorescência devida à seda não permitiu a obtenção de espectros de qualidade necessária para identificação dos pigmentos. No caso dos espectros de IV (ATR), a subtração do espectro da seda ao espectro obtido para cada cor de fio, aliada à baixa quantidade de pigmento em comparação à seda, não permitiu obter espectros com qualidade suficiente para permitir uma identificação dos pigmentos responsáveis por conferir a cor aos fios. Os espectros de IV (ATR) obtidos para cada cor de fio encontram-se no anexo 7.1.1. As características da técnica utilizada não permitiram obter espectros IV destes pigmentos com qualidade suficiente para identificação, contrariamente ao sucedido para o pigmento azul. No entanto, como será detalhado abaixo, é muito provável que os pigmentos que dão origem às cores amarela, bege, verde e laranja, sejam inorgânicos. Os compostos inorgânicos dão, normalmente, origem a espectros de IV com bandas largas e pouco intensas, em contraste com materiais orgânicos como o índigo. Tal facto, justifica os diferentes resultados obtidos para o índigo e os restantes pigmentos.

Numa tentativa de separar os pigmentos da seda de modo a que a mesma deixasse de interferir nas análises, procedeu-se à extração dos pigmentos das fibras da seda (tal como explicado na secção 3.6). No fim do processo de extração as soluções obtidas foram analisadas por espectroscopia de Raman tendo-se verificado que continuava a existir fluorescência nas amostras que impediram a sua análise, devido à presença de partículas de seda. De seguida as amostras foram sujeitas a filtração, no intuito de separar as fibras dos pigmentos. No entanto, a quantidade de material obtido foi insuficiente para análise. Chegou-se assim à conclusão que seria necessária uma quantidade maior de fibras para que a extração fosse bem-sucedida, o que não foi possível pois não houve autorização para recolha de mais fibras da peça.

#### **4.2.2.3 Pigmentos esperados para cada cor**

Tal como referido anteriormente (ver secção 1.1), a linha cronológica definida através de diversos estudos permite determinar o período de utilização de determinado pigmento. Assim, sabendo a época a que pertence a peça que está a ser analisada pode-se restringir os pigmentos que poderão estar presentes na mesma.

No caso da peça em estudo, não existe uma datação da mesma, o que dificulta esta determinação. Segundo informações obtidas junto do MNMC, a peça deve pertencer ao mesmo período que a estola apresentada na secção 1.3.1. Assim, podemos fazer uma proposta tentativa para os pigmentos presentes na mesma.

Começando pela **cor azul**, visto ter sido o único pigmento a ser identificado, é possível afirmar sem dúvida que se trata de índigo. O índigo é um pigmento natural extraído de plantas do género *Indigofera* que é nativa dos trópicos; é utilizado desde a pré-história até aos dias de hoje, sendo o pigmento mais utilizado na indústria têxtil para a cor azul.<sup>35-36</sup>

Tendo em conta a época a que supostamente pertence a peça, podemos restringir a três os candidatos a pigmentos responsáveis pela **cor amarela** dos fios: o ocre amarelo, o amarelo de chumbo e estanho, e o ouropigmento. O ocre amarelo é um mineral natural de sílica e argila; a sua tonalidade amarela é devida ao mineral goethite (FeO(OH)); é utilizado desde a pré-história até aos dias de hoje. O amarelo de chumbo e estanho é um pigmento artificial descoberto no fim do séc. XIII e utilizado até ao fim do séc. XVIII; existem dois tipos de amarelo de chumbo e estanho: o tipo I (Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) e o tipo II (PbSn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>3</sub>). Por fim, o ouropigmento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) é um pigmento natural encontrado em pequenos depósitos que foi utilizado desde a antiguidade até ao fim do séc. XVIII.<sup>36</sup>

O fio de **cor bege** parece ser originalmente um fio de cor amarela que devido à exposição solar perdeu parcialmente a cor. Assim os pigmentos candidatos são os mesmos indicados no parágrafo anterior.

A **cor laranja** pode ser obtida através da mistura da cor amarela com a cor vermelha ou através de pigmentos de tons laranjas como os ocre. Deste modo, no fio de cor laranja os pigmentos possíveis são destas duas cores. O pigmento amarelo é provavelmente um dos três acima referidos: ocre amarelo, amarelo de chumbo e estanho ou ouropigmento. No caso do pigmento vermelho podemos restringir a dois candidatos: o vermelho de chumbo e o vermelhão. O vermelho de chumbo (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi um dos primeiros pigmentos a ser preparado artificialmente e foi utilizado desde a antiguidade até finais do séc. XVIII; é uma forma de óxido de chumbo e pode ser encontrado na forma de mineral (minium). O vermelhão (HgS) é um pigmento mais caro do que o vermelho de chumbo, pois é sintetizado a partir do cinábrio, que é um mineral bastante raro, ou a partir da reação entre o mercúrio e o enxofre; foi bastante utilizado desde a antiguidade até ao séc. XIX.<sup>36</sup>

A **cor verde** é obtida através da mistura da cor amarela com a cor azul. Assim, no fio verde os pigmentos esperados são o índigo como responsável pela cor azul e o ocre amarelo, amarelo de chumbo, ou o ouropigmento, como responsáveis pela cor amarela.

## 4.3 Pietá

### 4.3.1 Pedra

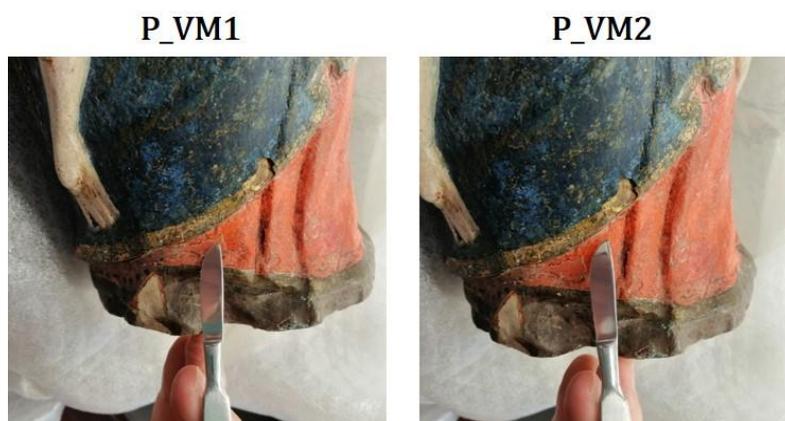
Tal como referido no Capítulo 1, a estátua da Pietá é esculpida em pedra de Ançã. A Pedra de Ançã é proveniente da região de Cantanhede e, devido ao facto de se tratar de uma pedra macia, fina e compacta, e por isso fácil de trabalhar, tornou-se durante vários séculos a rocha de eleição dos arquitetos e escultores, especialmente os portugueses.<sup>37</sup>

A Pedra de Ançã é uma pedra calcária que apresenta uma coloração clara, entre o amarelo e o branco-azulado. Tem uma textura oolítica, ou seja, é formada por diversos grãos arredondados e de pequenas dimensões que têm a sua origem na precipitação de carbonato de cálcio sobre águas agitadas. Embora a composição predominante da Pedra de Ançã seja o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ela também apresenta quantidades consideráveis de sílica e fosfatos.<sup>37-38</sup>

Devido ao alto poder de penetração da XRF os feixes de raios-x atravessam as amostras e por isso a presença de cálcio em todas as amostras é justificada pelo carbonato de cálcio que compõe a base da peça e a do potássio pelas impurezas presentes na pedra.

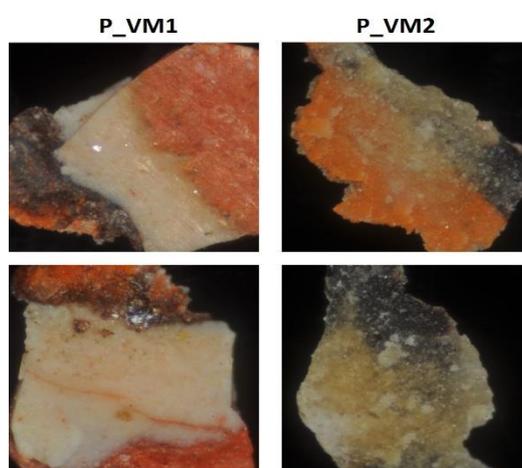
### 4.3.2 Túnica

Na túnica da Pietá foram recolhidas duas amostras de cor vermelha, cuja localização pode ser consultada na Figura 16, que foram posteriormente analisadas por MO, espectroscopia de Raman e XRF.



*Figura 16 - Locais de amostragem das amostras P\_VM1 e P\_VM2*

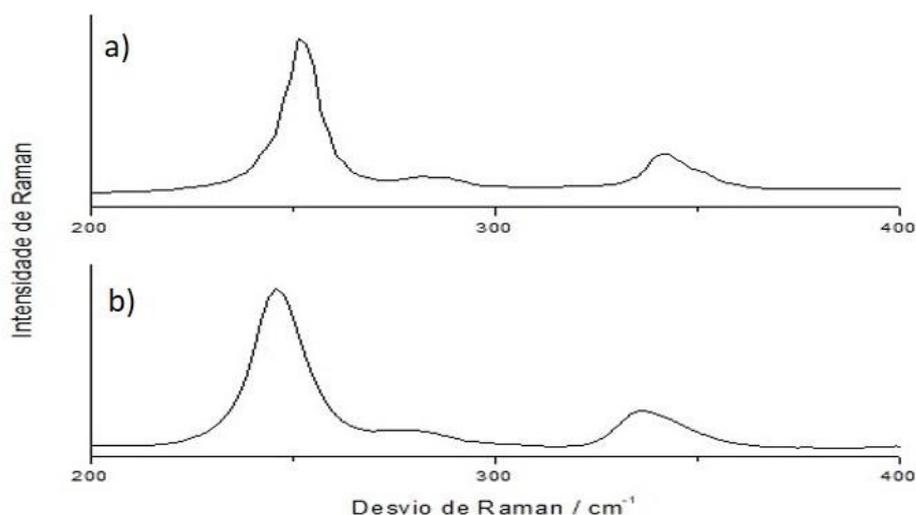
Através da análise visual e por MO da peça, verificou-se que a túnica era constituída por várias camadas (Figura 17). Nestas camadas consegue-se visualizar duas tonalidades distintas de vermelho, sendo um tom mais vivo do que o outro. Esta informação, aliada à época em que a peça se encontra datada, levou à suspeita que os pigmentos presentes responsáveis pela cor vermelha deveriam ser o vermelho de chumbo e o vermelhão. No séc. XVII estes dois pigmentos eram os pigmentos vermelhos preferidos pelos pintores e escultores da época, sendo que o vermelho de chumbo ( $Pb_3O_4$ ) apresenta uma tonalidade pálida quando comparado com o vermelhão (HgS), que apresenta um brilho intenso. Embora na Idade Média o vermelho de chumbo tivesse uma utilização mais recorrente do que o vermelhão devido ao preço elevado deste último, a partir do séc. XIV o vermelhão começou a ser mais acessível e por conseguinte mais utilizado, sendo por vezes utilizado em conjunto com o vermelho de chumbo.<sup>36,39</sup>



*Figura 17 - Imagens obtidas por MO para as amostras P\_VM1 e P\_VM2*

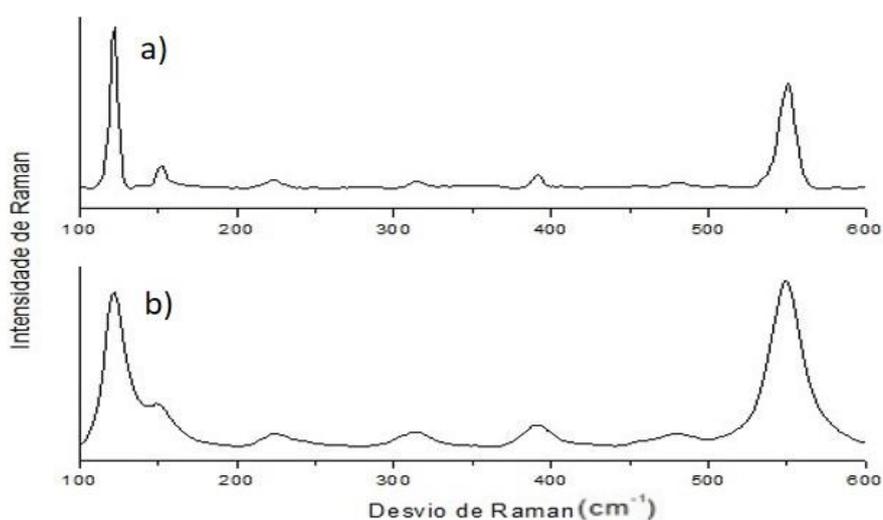
#### 4.3.2.1 Espectroscopia de Raman

Comparando o espectro da amostra P\_VM1 e o espectro de referência do vermelhão<sup>40-43</sup>, verificou-se que o espectro obtido para a amostra P\_VM1 (Figura 18a) apresenta as três bandas características do vermelhão ( $252$ ,  $282$  e  $343\text{ cm}^{-1}$ ), confirmando assim a presença deste pigmento na amostra.



**Figura 18 - a) Espectro obtido para a amostra P\_VM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.4 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações b) Espectro de referência do vermelho**

De seguida foi analisada a amostra P\_VM2. Ao comparar o espectro obtido com o espectro de referência do vermelho de chumbo<sup>40-43</sup> (Figura 19a) verificou-se que o espectro obtido para a amostra P\_VM2 apresenta as sete bandas características do vermelho de chumbo (122, 149, 223, 315, 390, 480, 548  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando assim a presença deste pigmento nesta amostra.



**Figura 19 - a) Espectro obtido para a amostra P\_VM2. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.9 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações b) Espectro de referência do vermelho de chumbo**

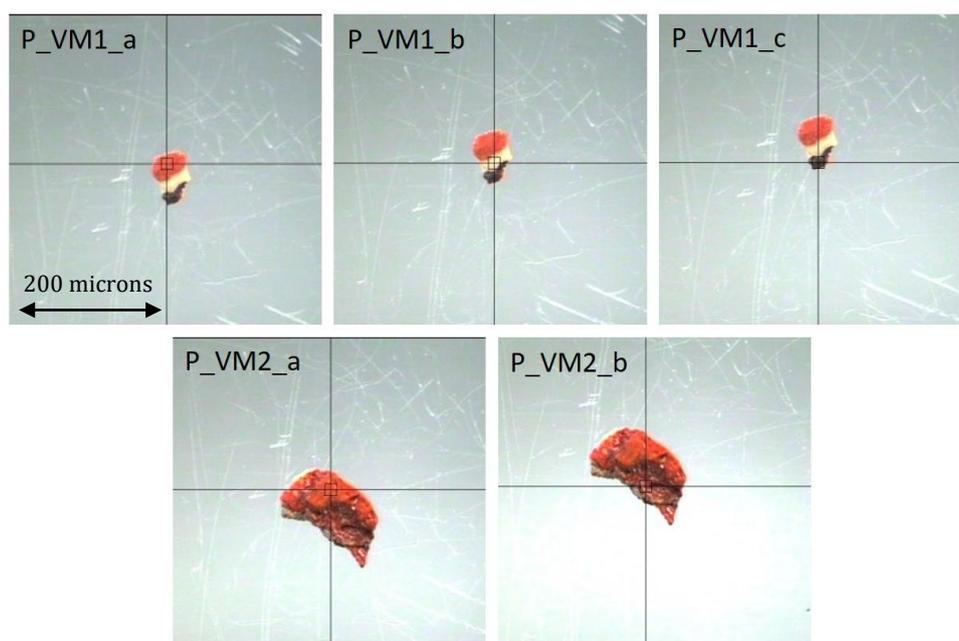
#### 4.3.2.2 XRF

Por XRF foram analisadas 3 zonas da amostra P\_VM1 e duas zonas da amostra P\_VM2 (Figura 20).

Em todas as amostras foi detetada a presença de mercúrio, chumbo, cálcio, ferro e zinco (Figura 21).

A presença de cálcio em todas as amostras deve ter origem no carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) componente principal da Pedra de Ançã em que a peça é esculpida.

A presença de ferro deve ser devida ao ocre vermelho, que deve ser responsável pela camada castanha que se observa na amostra P\_VM1. O ocre vermelho é um pigmento natural composto maioritariamente por óxidos de ferro; é utilizado desde a pré-história até aos dias de hoje.<sup>36</sup>



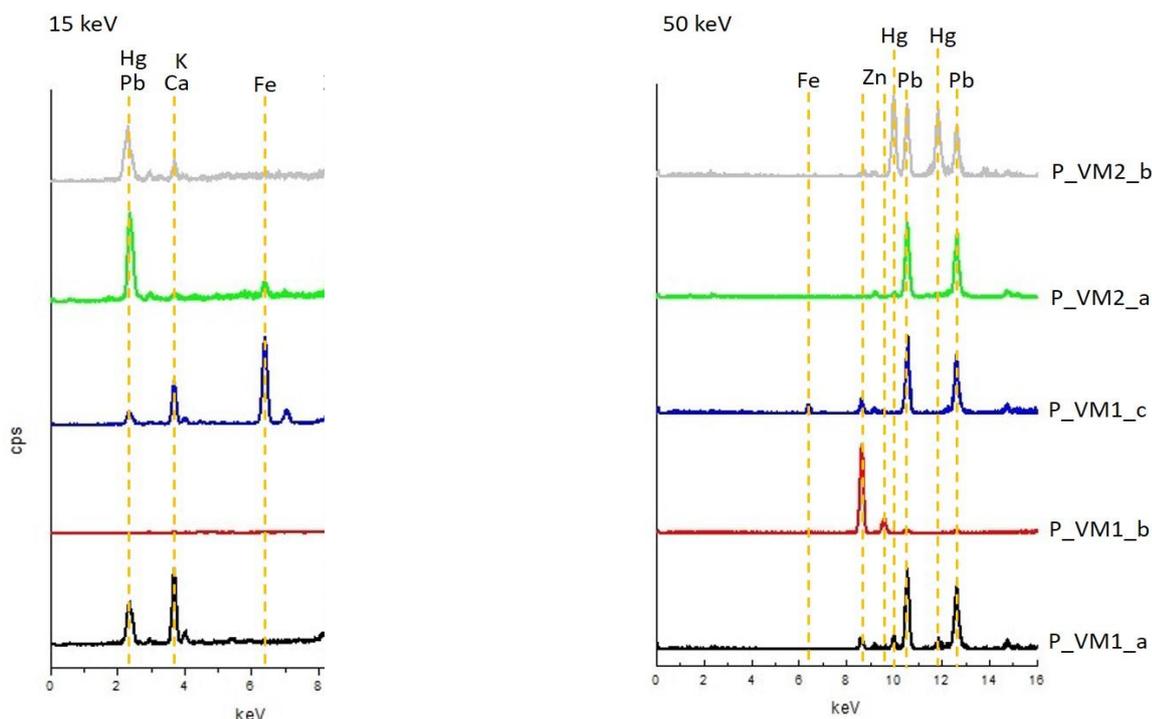
*Figura 20 - Zonas onde foram realizadas as análises por XRF nas amostras P\_VM1 e P\_VM2*

No caso do mercúrio, a sua presença na amostra P\_VM1 vem de encontro aos resultados obtidos por espectroscopia de Raman, que permitiu identificar o pigmento vermelhão, uma vez que este é o único pigmento vermelho que tem mercúrio na sua composição. Já no caso da amostra P\_VM2, a deteção do mercúrio vem explicar a estratigrafia da túnica. Uma vez que através da espectroscopia de Raman foi detetado vermelho de chumbo, pode-se concluir que

inicialmente a túnica foi pintada utilizando o vermelhão e, posteriormente, houve uma repintura com vermelho de chumbo (mais barato).

O chumbo, encontrado em todas as amostras pode ter origem no vermelho de chumbo já referido anteriormente ou no branco de chumbo. O branco de chumbo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) é um pigmento natural que, juntamente com óleo constitui a camada de preparação utilizada em escultura para preparar a pedra para receber a policromia.<sup>36</sup>

A presença de zinco deve-se ao pigmento branco de zinco que, possivelmente, foi utilizado misturado com o vermelho de chumbo aquando da repintura da peça. O branco de zinco ( $\text{ZnO}$ ) surge em 1834 com o intuito de substituir o branco de chumbo devido à elevada toxicidade deste último. Era prática comum misturar este pigmento com outras tonalidades para definir ou suavizar as cores.<sup>36</sup>

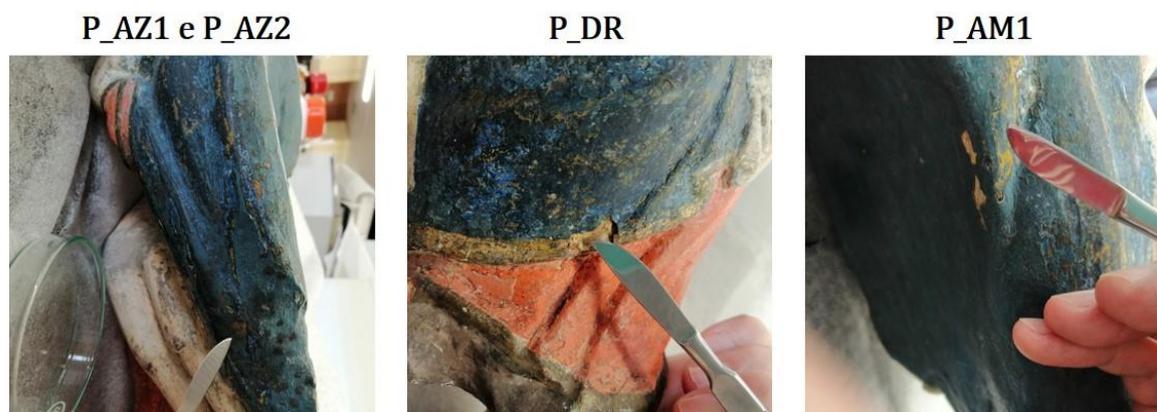


*Figura 21 - Espectros de XRF das amostras P\_VM1 e P\_VM2 (15 e 50 kV) com identificação dos elementos presentes*

### 4.3.3 Manto

O manto da Pietá, tal como pode ser observado na Figura 3 apresentada na secção 1.3.3, apresenta tonalidade azulada, é decorado com algumas flores pontilhadas de tons amarelados e apresenta uma faixa em tons amarelos/dourados na parte da frente. Assim, de

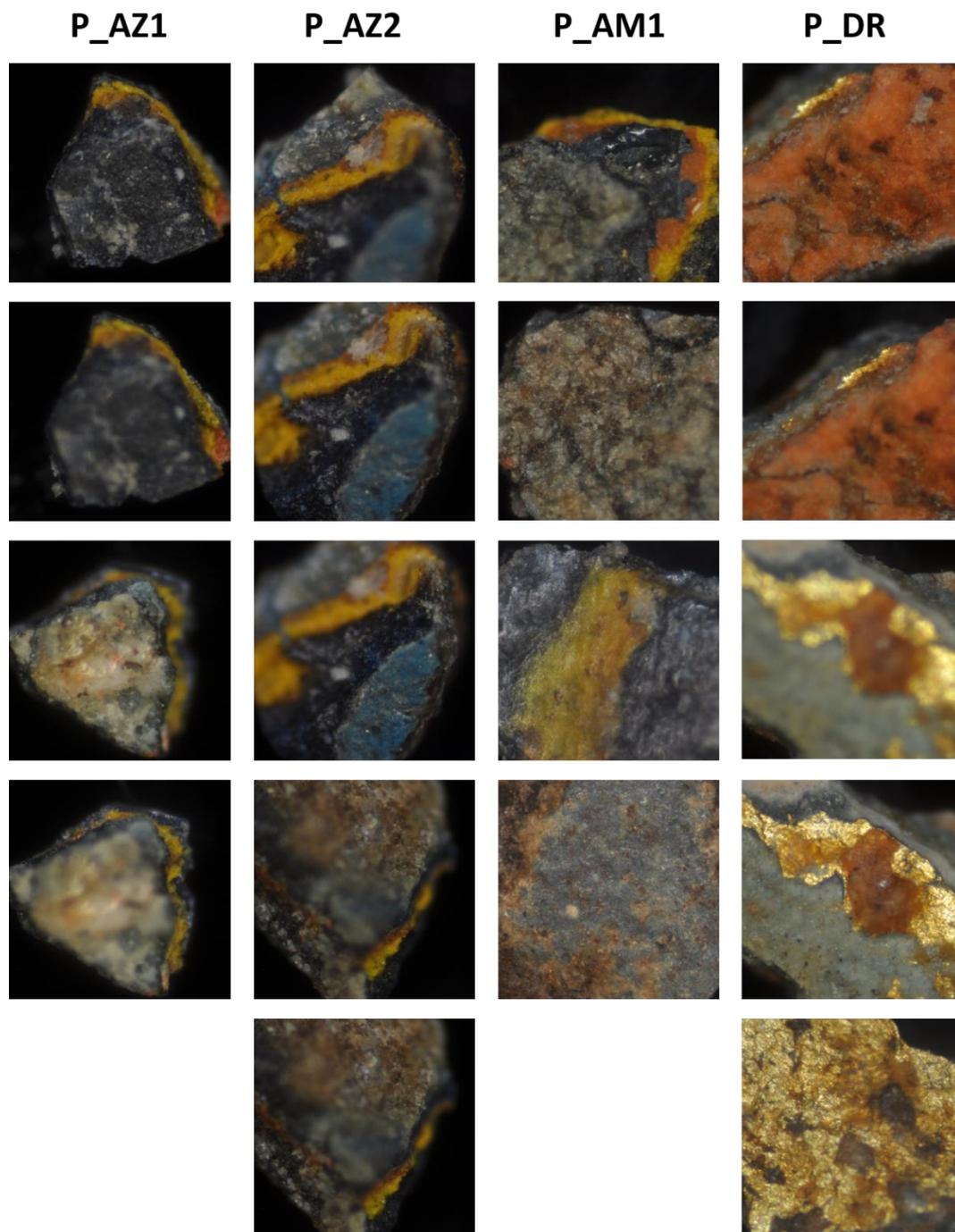
modo a identificar os pigmentos responsáveis pelas tonalidades observadas no manto, foram recolhidas quatro amostras cuja localização pode ser consultada na Figura 22. As quatro amostras foram posteriormente analisadas por MO, espectroscopia de Raman e XRF.



*Figura 22 - Locais de amostragem das amostras P\_AZ1, P\_AZ2, P\_DR e P\_AM1*

Através da análise visual e por MO da peça, verificou-se que o manto era constituído por várias camadas. Nas amostras recolhidas do manto (P\_AZ1, P\_AZ2 e P\_AM1) consegue-se visualizar duas camadas azuis intercaladas por uma camada amarela (Figura 23).

Na amostra recolhida da faixa (P\_DR) consegue-se visualizar quatro camadas. Tal como se consegue visualizar na Figura 23, duas destas camadas são douradas e as duas restantes são uma camada vermelha e outra de uma substância pastosa esbranquiçada.



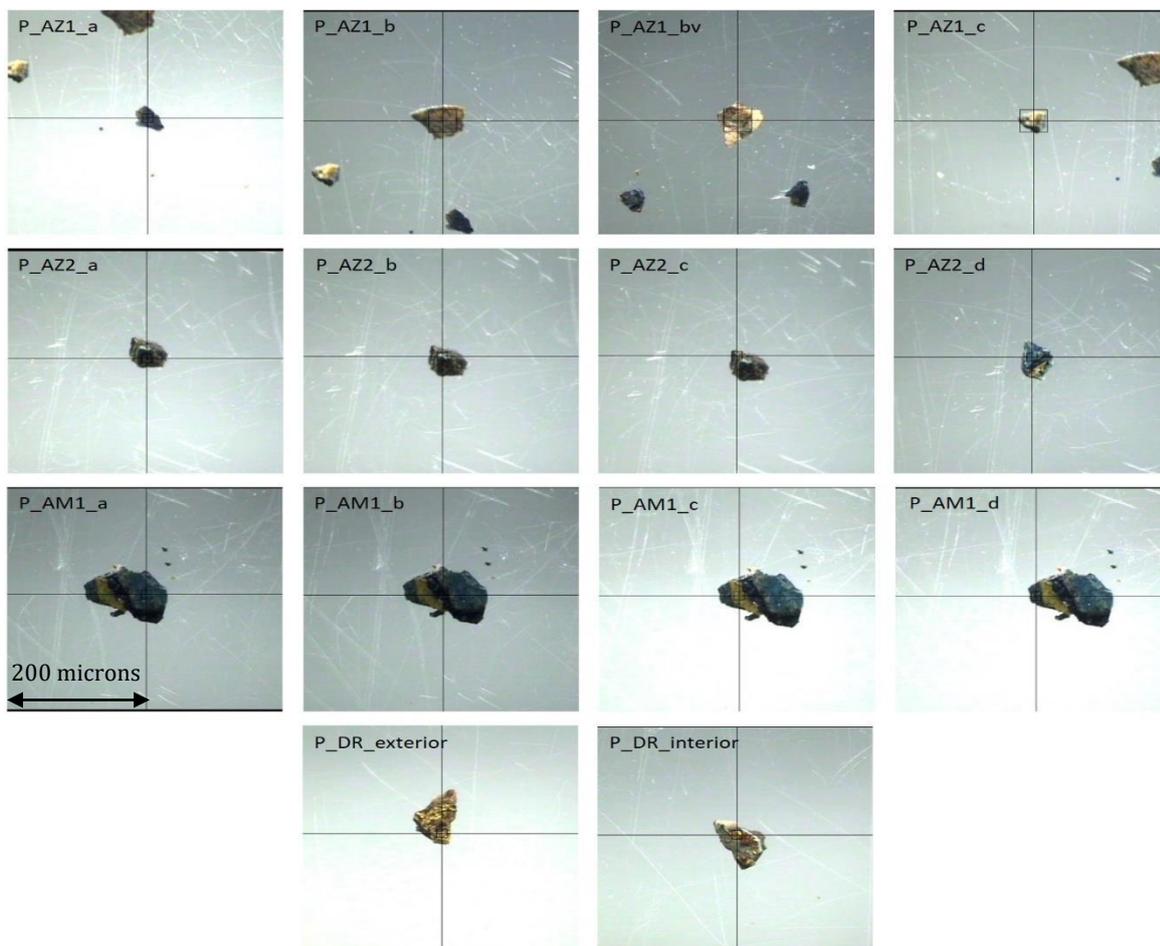
*Figura 23 - Imagens obtidas por MO para as amostras P\_AZ1, P\_AZ2, P\_AM1 e P\_DR*

Tendo em conta a época em que a peça se encontra datada, suspeitou-se que o pigmento presente responsável pela cor azul podia ser ou azurite ou lazurite. No séc. XVII estes dois pigmentos eram os pigmentos azuis preferidos pelos pintores e escultores da época. A lazurite ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$ ) provém da rocha lápis-lazúli, era o pigmento mais importante e valioso na Idade Média devido tanto à sua cor intensa e estabilidade como ao processo de preparação que era bastante trabalhoso; devido ao facto da lazurite ser um pigmento de elevado valor monetário a sua utilização em determinada peça era acompanhada de um grande valor simbólico, assim era apenas utilizada em obras destinadas a lugares importantes ou nos motivos mais importantes das obras (ex: na Idade Média o manto da Virgem Maria passou a ser pintado de azul substituindo o vermelho e o branco utilizados anteriormente). A azurite ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), por sua vez, tinha um custo mais baixo quando comparada com a lazurite e era por isso mais utilizada do que esta; como a lazurite é transparente, para se obter uma boa cobertura era necessária uma quantidade significativa deste pigmento. Assim, de modo a baixar o custo de produção da obra, os pintores e escultores aplicavam uma fina camada de lazurite à superfície para dar a cor nobre e por baixo uma camada de azurite para fornecer a opacidade.<sup>36,44</sup>

Através da análise visual verificou-se que as flores pontilhadas que decoram o manto apresentam zonas com brilho metálico, o que leva a suspeitar que foram inicialmente realizadas com recurso a folha de ouro e posteriormente numa repintura foi utilizado um pigmento amarelo. Tal foi também verificado na faixa que se encontra na parte da frente do manto a onde se encontraram zonas ainda douradas e zonas em tons amarelos. Uma vez que não existem indicações da época em que foi realizada a repintura, não é possível restringir os pigmentos candidatos a serem responsáveis pela cor amarela.

#### 4.3.3.1 XRF

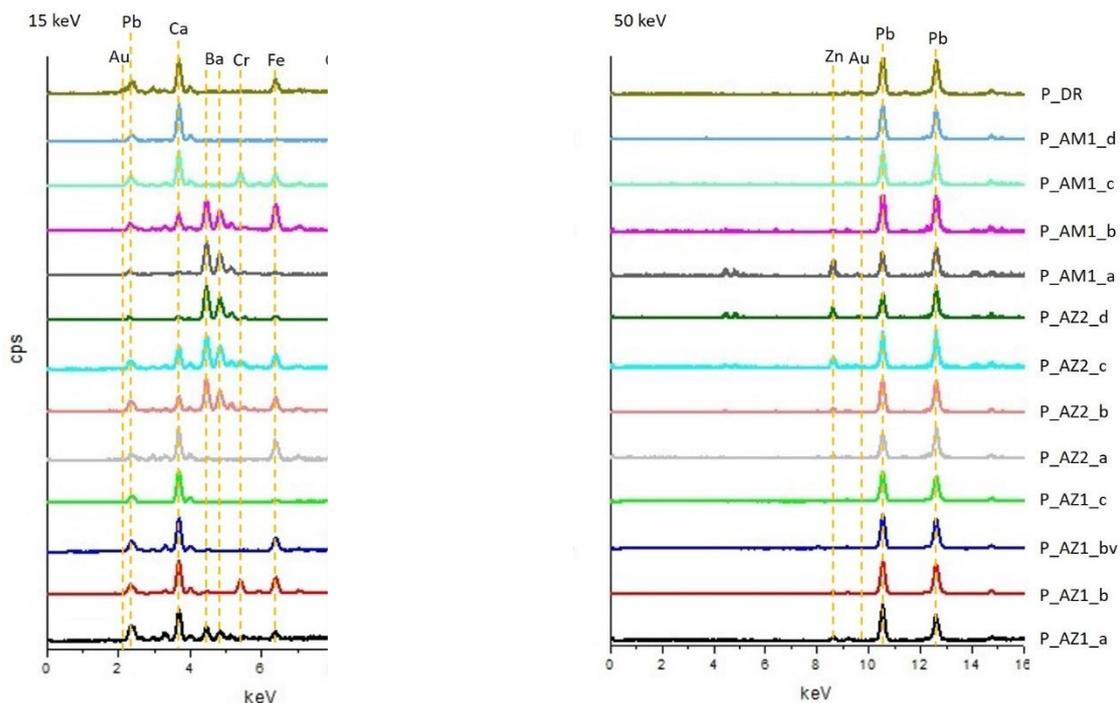
Iniciaram-se as análises pela técnica de XRF. Foram analisadas quatro zonas de cada uma das três amostras (P\_AZ1, P\_AZ2 e P\_AM1) e na amostra P\_DR foram analisadas as duas faces; na Figura 24 encontram-se identificados os locais onde foram efetuadas as análises.



**Figura 24 - Zonas onde foram realizadas as análises por XRF nas amostras P\_AZ1, P\_AZ2, P\_AM1 e P\_DR**

Nas amostras foi detetada a presença de chumbo, cálcio, ferro e zinco como elementos maioritários e bário, crómio e cobre como elementos minoritários (Figura 25).

Tal como referido anteriormente, a presença de cálcio é justificada pelo carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que é o componente principal da Pedra de Ançã que serve de base à escultura da peça.



**Figura 25 - Espectros de XRF das amostras P\_AZ1, P\_AZ2, P\_AM1 e P\_DR (15 e 50 kV) com identificação dos elementos presentes**

O chumbo pode ser devido à presença de três pigmentos: o branco de chumbo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) que é um pigmento natural que juntamente com óleo constitui uma camada de preparação bastante utilizada em escultura para preparar a pedra para receber a pintura, o amarelo de chumbo e estanho que é um pigmento artificial descoberto no fim do séc. XIII e utilizado até ao fim do séc. XVIII [existem dois tipos de amarelo de chumbo e estanho: o tipo I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) e o tipo II ( $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ )] e o amarelo de crómio ( $\text{PbCrO}_4$ ) que é um pigmento amarelo de baixo custo e alto poder de cobertura que foi sintetizado pela primeira vez em 1809.<sup>36</sup>

A presença de ferro pode ser devida a dois fatores: ao bolo arménico, que é um material composto por argilas e compostos de ferro utilizado como base de preparação para posterior aplicação de folhas de ouro (este parece ser a fonte mais provável do ferro uma vez que nas amostras se observa uma camada vermelha; cor do bolo arménico para fixação de folhas de ouro), nas zonas brilhantes ou amarelas, ou aos aglutinantes utilizados no processo de policromia.<sup>45</sup>

No caso do zinco, a sua presença pode-se dever a três pigmentos: o branco de zinco ( $\text{ZnO}$ ), que pode ter sido misturado com o pigmento azul aquando da repintura, o amarelo de zinco ( $\text{ZnCrO}_4$ ), pigmento sintetizado pela primeira vez em 1850 e por isso (se este se encontrar presente na peça) sugerindo que a repintura tenha ocorrido a partir do séc. XIX, e o lithopone

(ZnS e BaSO<sub>4</sub>), um pigmento branco que consiste numa mistura de sulfureto de zinco e sulfato de bário e foi sintetizado pela primeira vez em 1874.<sup>36,46</sup>

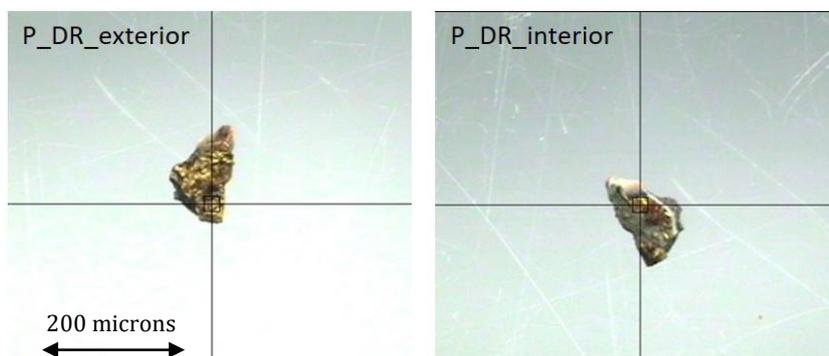
Em termos dos elementos minoritários, a sua presença não apresenta tanta importância como os elementos que foram detetados como componente major. No entanto, a sua presença pode auxiliar na identificação dos pigmentos candidatos a serem responsáveis pela policromia do manto.

Assim, o bário pode indicar a presença de três pigmentos: o branco de bário (BaSO<sub>4</sub>), que é um pigmento natural e que começou a ser utilizado no séc. XVIII como alternativa ao branco de chumbo, o lithopone, que já foi explicado anteriormente, e o amarelo de bário (BaCrO<sub>4</sub>) que não é muito usado pelos artistas devido à sua baixa estabilidade à luz.<sup>47-48</sup>

O crómio pode derivar de três pigmentos: o amarelo de bário, o amarelo de zinco e o amarelo de crómio, já referidos anteriormente.

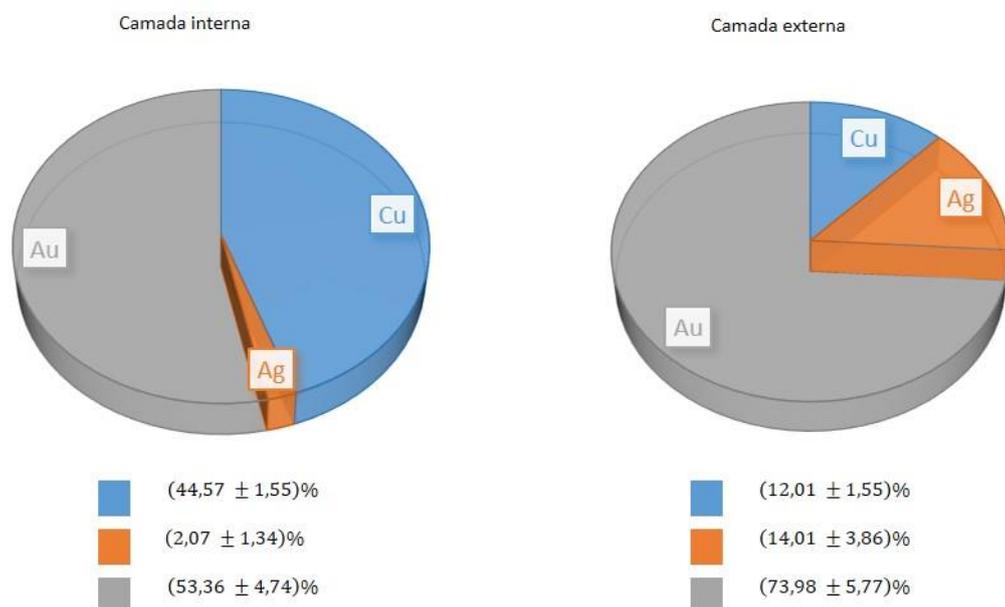
A presença de cobre vem de encontro às suspeitas iniciais relativamente ao pigmento responsável pela cor azul, a azurite (2CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>).

Finalmente, tal como suspeitado, na amostra P\_DR foi detetada a presença de ouro. Uma vez que por MO se verificou que existiam duas camadas de ouro na amostra, procedeu-se à análise quantitativa da amostra de modo a analisar a constituição de cada uma das camadas. Tal como se pode verificar na Figura 26, na face externa da amostra P\_DR a camada de ouro é uniforme em toda ela, contrariamente ao que ocorre na face interna, onde apenas se observa ouro na ponta da mesma; este facto não pode ser ignorado aquando da interpretação dos resultados obtidos uma vez que, devido ao alto poder de penetração do XRF, os resultados obtidos para a camada interna vão ter contribuição da camada externa.



**Figura 26 - Locais onde foram realizadas as análises quantitativas de XRF na amostra P\_DR**

Através da análise quantitativa verificou-se que as duas faces são constituídas por ligas diferentes (Figura 27), reafirmando assim as suspeitas de que ao longo dos tempos ocorreram duas aplicações distintas de folha de ouro.

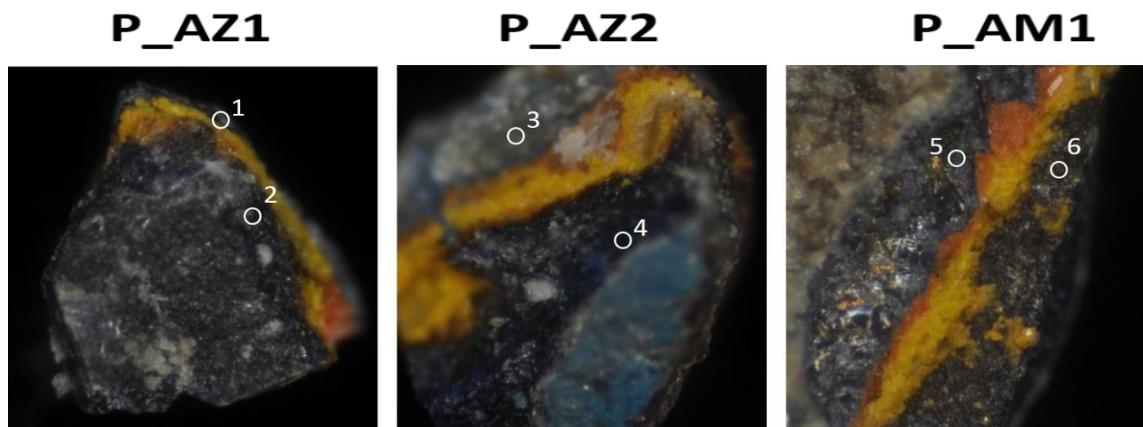


**Figura 27 – Resultados obtidos na análise quantitativa da amostra P\_DR**

No entanto, tal como explicado na secção 1.2, a XRF apenas permite determinar a análise química elementar das amostras, e mesmo esta análise elementar só deteta elementos a partir do sódio. Assim, de modo a identificar os pigmentos presentes recorreu-se à espectroscopia de Raman.

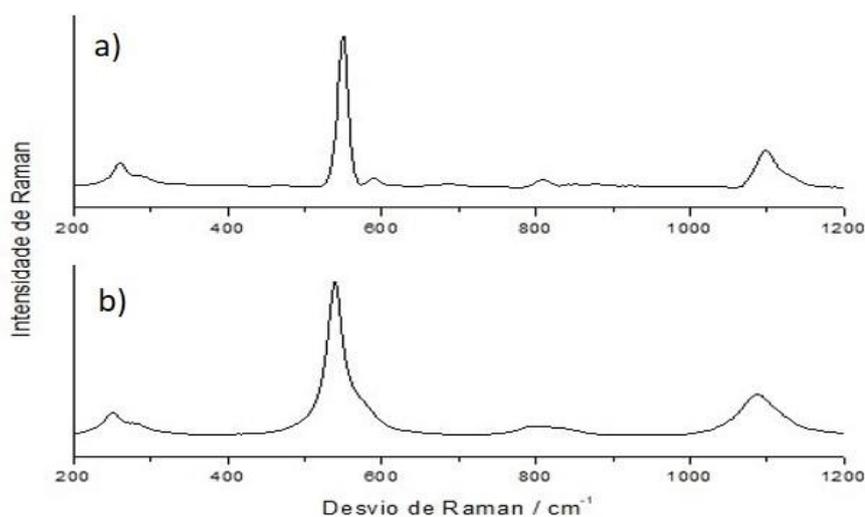
#### 4.3.3.2 Espectroscopia de Raman

De modo a identificar o pigmento responsável pelas camadas azuis foram analisados seis locais das amostras P\_AZ1, P\_AZ2 e P\_AM1 (Figura 28).



*Figura 28 - Locais onde foram realizadas as análises por espectroscopia de Raman*

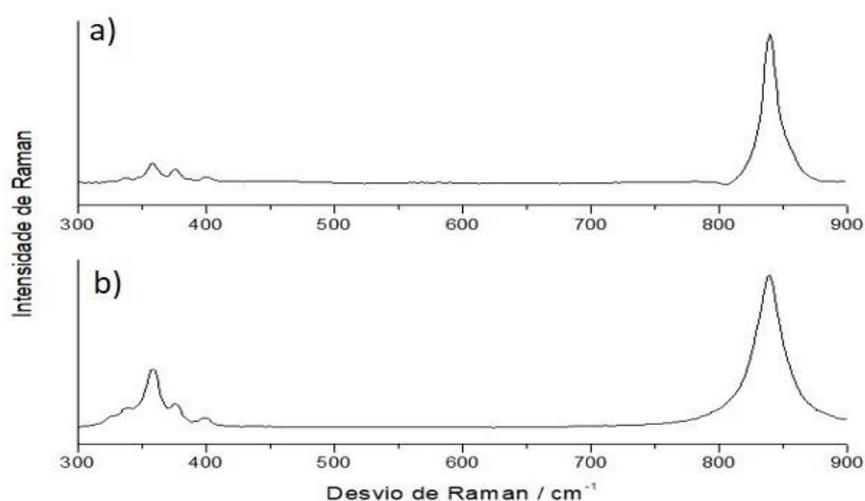
Nos seis locais analisados por espectroscopia de Raman foi possível identificar a lazurite como pigmento responsável pela cor azul. Uma vez que se obtiveram os mesmos resultados nos seis locais, decidiu-se apresentar somente um dos espectros obtidos, sendo que os restantes se encontram no anexo 7.2.2. Comparando o espectro obtido para a amostra P\_AZ2 no local 4 e o espectro de referência da lazurite<sup>40-43</sup>, verificou-se que o espectro obtido para esta amostra (Figura 29a) apresenta as quatro bandas características da lazurite (258, 548, 822 e 1096  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando assim a presença deste pigmento na amostra.



*Figura 29 – a) Espectro obtido para a amostra P\_AZ2\_local4. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 50 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 50 acumulações  
b) Espectro de referência da lazurite*

De seguida analisaram-se as camadas amarelas de cada uma das amostras, tendo-se identificado o amarelo de crómio como pigmento responsável pela cor amarela das mesmas. Tal como aconteceu para as camadas azuis, uma vez que se obtiveram os mesmos resultados para as três amostras decidiu-se apenas apresentar o espectro obtido para a camada amarela da amostra P\_AZ1, sendo que os restantes espectros se encontram no anexo 7.2.2.

Comparando o espectro obtido para a camada amarela da amostra P\_AZ1 e o espectro de referência do amarelo de crómio<sup>40-43</sup>, verificou-se que a camada amarela da amostra P\_AZ1 (Figura 30a) apresenta as cinco bandas características do amarelo de crómio (338, 360, 372, 403, 841  $\text{cm}^{-1}$ ).



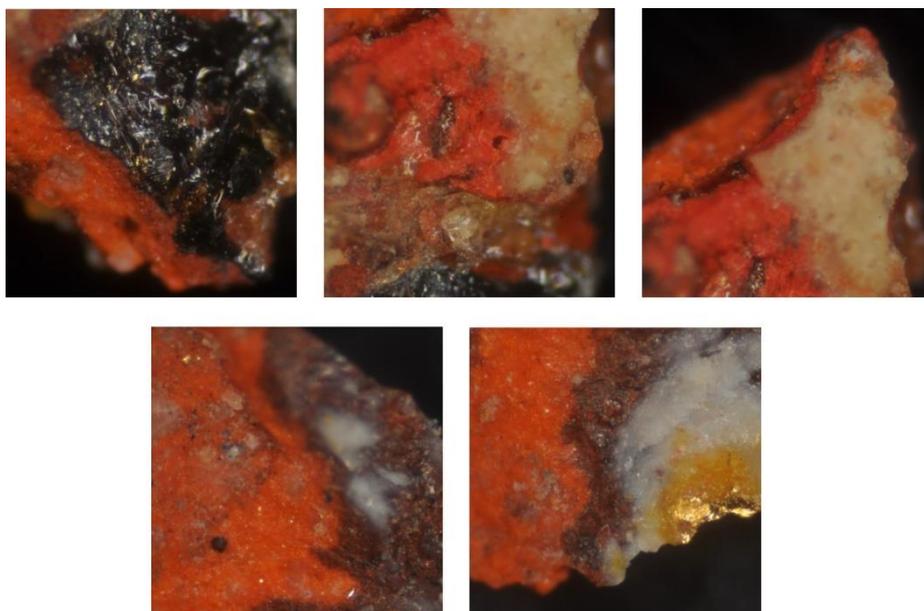
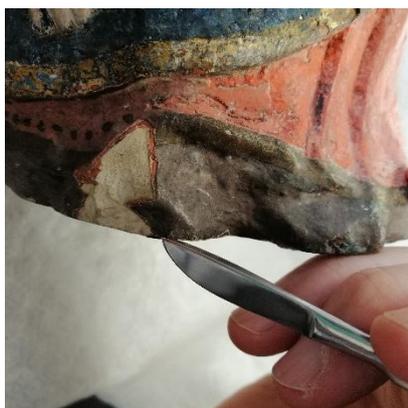
**Figura 30 - a) Espectro obtido para a camada amarela da amostra P\_AZ1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.17 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações**  
**b) Espectro de referência do amarelo de crómio**

#### 4.3.4 Base

De modo a analisar a base da Pietá, recolheu-se uma amostra cuja localização pode ser consultada na Figura 31.

Através da análise visual e por MO da peça, verificou-se que a base era constituída por duas camadas. Na amostra recolhida da base (P\_CAST1) conseguem-se visualizar duas camadas, uma camada vermelha por baixo de uma camada castanha (Figura 31).

## P\_CAST1

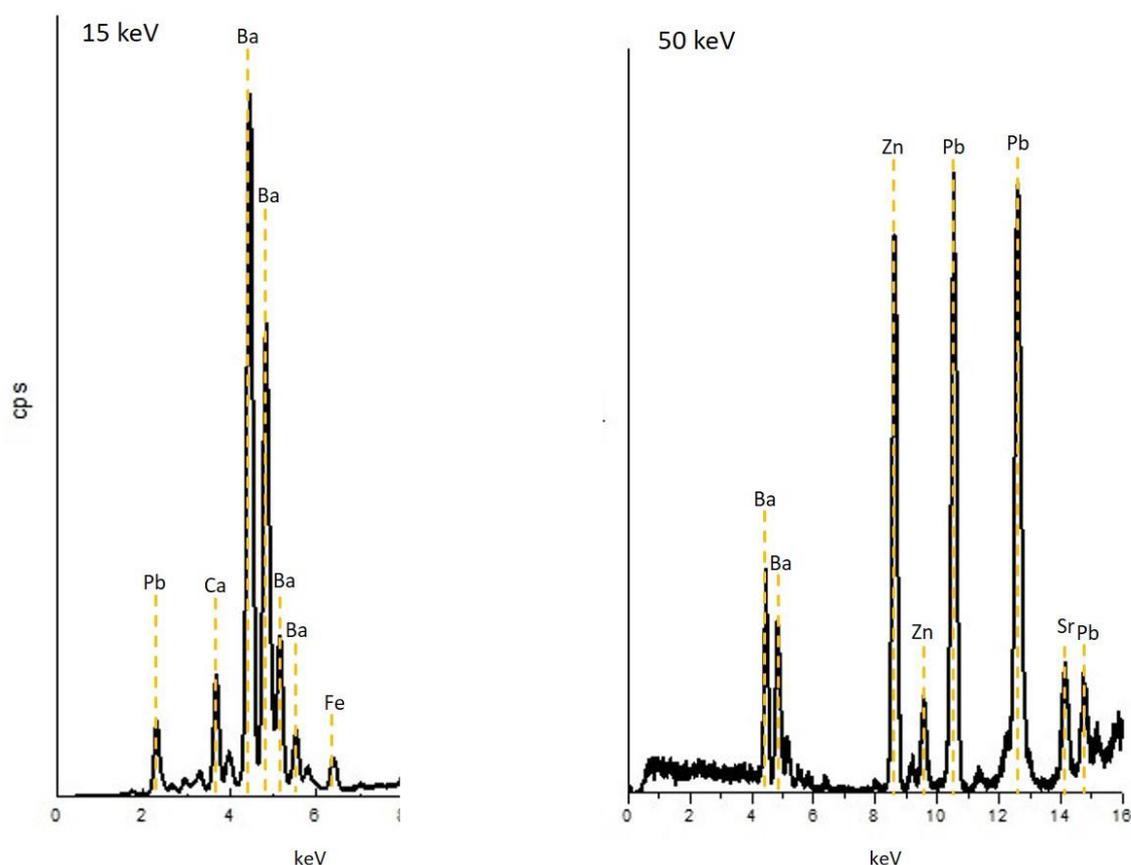


*Figura 31 – Local de amostragem da amostra P\_CAST1; imagens obtidas por MO para a amostra P\_CAST1*

A época em que a peça se encontra datada, aliada aos resultados obtidos anteriormente, levou à suspeita que o pigmento responsável pela cor vermelha da camada interna deveria ser o vermelhão ou o vermelho de chumbo. O pigmento responsável pela cor castanha deverá ser um ocre.

#### 4.3.4.1 XRF

Por XRF analisou-se a amostra P\_CAST1. Na amostra foi detetada a presença de bário, chumbo, cálcio, ferro, zinco e estrôncio (Figura 32).



*Figura 32 - Espectros de XRF da amostra P\_CAST1 (15 e 50 kV) com identificação dos elementos presentes*

A presença de cálcio é justificada pelo carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que é o componente principal da Pedra de Ançã que serve de base à escultura da peça.

O chumbo pode ser devido à presença de dois pigmentos: o branco de chumbo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) que é um pigmento natural que juntamente com óleo constitui uma camada de preparação bastante utilizada em escultura para preparar a pedra para receber a pintura ou o vermelho de chumbo. Tendo em conta que não foi identificado mercúrio pelas análises de XRF, o pigmento responsável pela cor vermelha deverá ser o vermelho de chumbo.

A presença de Fe deve ser devida a um pigmento terra: ocre vermelho, siena ou umbra, que deve ser responsável pela camada castanha que se observa na amostra. Os pigmentos terra

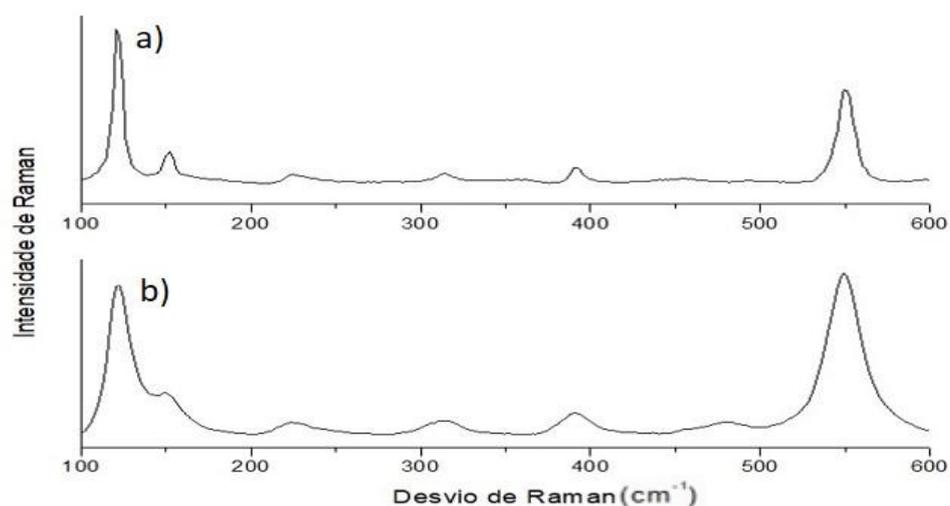
são pigmentos naturais compostos maioritariamente por óxidos de ferro; e que são utilizados desde a pré-história até aos dias de hoje.

A presença de zinco e bário deve-se a pigmentos brancos, uma vez que no contexto da amostra em estudo não faz sentido outra cor de pigmento, sendo que existem três candidatos: o branco de zinco, o lithopone e o branco de bário. Os três pigmentos foram sintetizados após o séc. XVII e por isso a sua identificação na peça é um forte indicador de uma repintura.

#### 4.3.4.2 Espectroscopia de Raman

As análises da camada castanha da amostra não resultaram em espectros com qualidade suficiente para possibilitar uma identificação. Em relação à camada de cor vermelha, tal como já suspeitado, identificou-se o vermelho de chumbo como pigmento responsável pela cor vermelha da camada.

Comparando o espectro obtido para a amostra P\_CAST1 na zona vermelha com o espectro de referência do vermelho de chumbo<sup>40-43</sup> (Figura 33a) verificou-se que o espectro obtido para a amostra apresenta seis das sete bandas características do vermelho de chumbo (122, 149, 223, 315, 390, 548  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando assim a presença deste pigmento nesta amostra.



**Figura 33 - a) Espectro obtido para a camada vermelha da amostra P\_CAST1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.9 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações**  
**b) Espectro de referência do vermelho de chumbo**

## 4.4 Sto. André

### 4.4.1 Pedra

A estátua do Sto. André é esculpida em pedra calcária, não sendo explicitada na ficha que acompanha a mesma que tipo de pedra. Tal como no caso da pedra de Ançã com a qual foi esculpida a estátua da Pietá, a composição predominante é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) apresentando também pequenas quantidades de sílica e argila, entre outros minerais.

Assim, tal como verificado no caso da Pietá, é de esperar a identificação de cálcio derivado do carbonato de cálcio nas análises de XRF devido ao alto poder de penetração da XRF.

### 4.4.2 Túnica

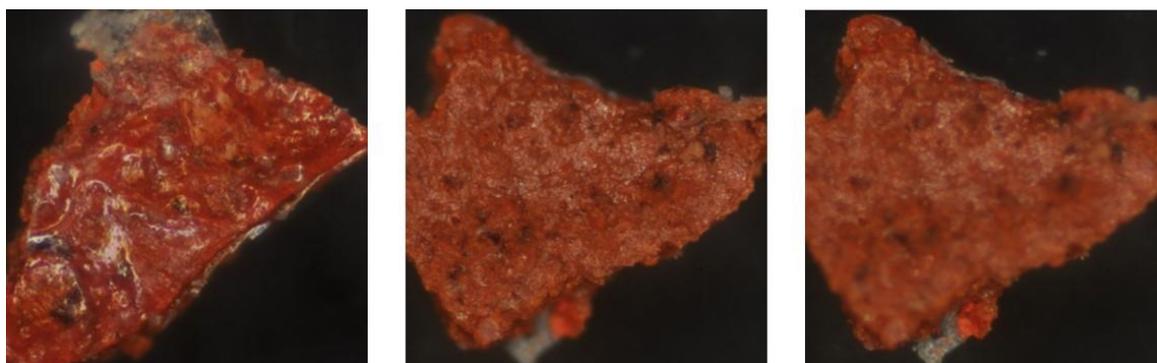
Na túnica do Sto. André foi recolhida uma amostra de cor vermelha, cuja localização pode ser consultada na Figura 34, que foi posteriormente analisada por MO e espectroscopia de Raman. Esta amostra não foi analisada por XRF uma vez que a caracterização por espectroscopia de Raman não deixou dúvidas relativamente à identificação do pigmento.

SA\_VM1



*Figura 34 - Local de amostragem da amostra SA\_VM1*

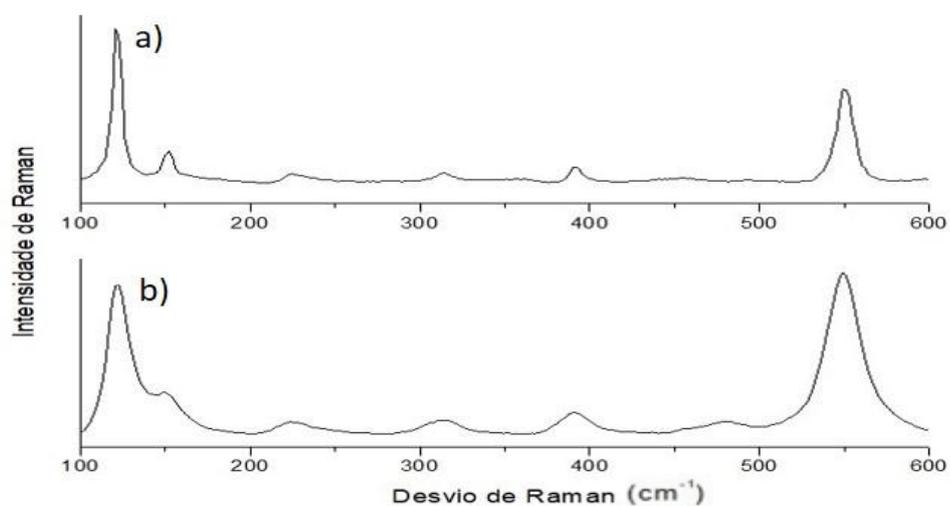
Através da análise visual e por MO, da peça verificou-se que a túnica era constituída apenas por uma camada (Figura 35). Assim, tendo em conta a época em que a peça se encontra datada, o pigmento responsável pela cor vermelha pode ser ou o vermelho de chumbo ou o vermelhão como já foi referido anteriormente, estes dois pigmentos apresentam diferenças na tonalidade das cores, pois o vermelhão apresenta uma tonalidade mais viva quando comparado com o vermelho de chumbo; sendo assim pela tonalidade observada na peça suspeitou-se que o pigmento responsável pela cor era o vermelho de chumbo.



*Figura 35 - Imagens obtidas por MO para a amostra SA\_VM1*

#### 4.4.2.1 Espectroscopia de Raman

Comparando o espectro obtido para a amostra SA\_VM1 e o espectro de referência do vermelho de chumbo<sup>40-43</sup>, verificou-se que o espectro obtido para a amostra SA\_VM1 (Figura 36a) apresenta seis das sete bandas características do vermelho de chumbo (122, 149, 223, 315, 390, 548  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando assim a presença deste pigmento na amostra.



**Figura 36 - a) Espectro obtido para amostra SA\_VM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 0.9 mW na amostra, com um tempo de exposição de 50 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 50 acumulações**  
**b) Espectro de referência do vermelho de chumbo**

#### 4.4.3 Manto

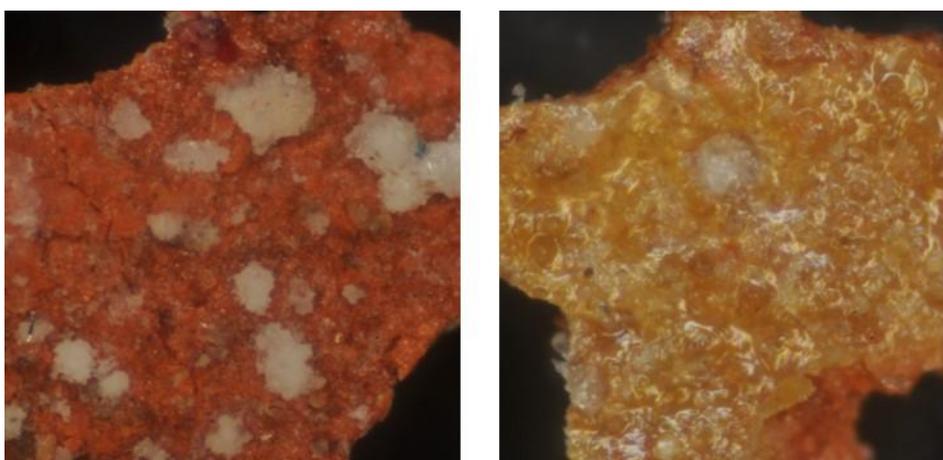
No manto do Sto. André foi recolhida uma amostra de cor amarela, cuja localização pode ser consultada na Figura 37, que foi posteriormente analisada por MO, espectroscopia de Raman e XRF.

**SA\_AM1**



**Figura 37 - Local de amostragem da amostra SA\_AM1**

Através da análise visual e por MO verificou-se que a amostra apresenta duas camadas, uma vermelha e uma amarela (Figura 38). O pigmento responsável pela cor vermelha poderá ser o vermelho de chumbo, já identificado na túnica do Sto. André, ou o vermelhão; quanto ao pigmento responsável pela cor amarela existem vários candidatos e por isso torna necessárias várias análises para a sua identificação.



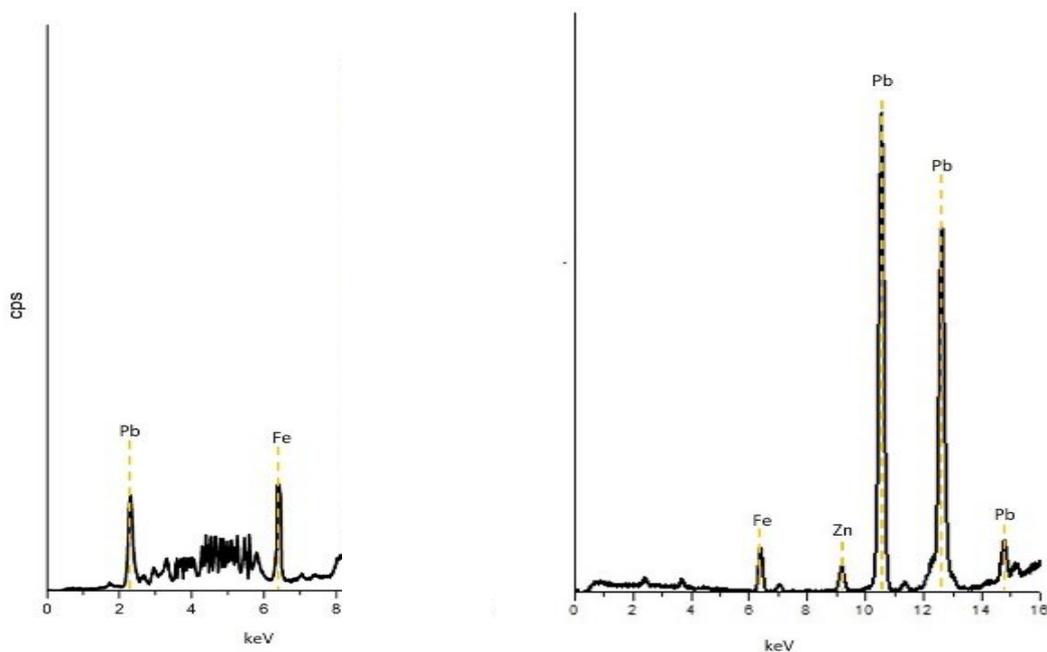
*Figura 38 - Imagens obtidas por MO para a amostra SA\_AM1*

#### 4.4.3.1 XRF

Analisou-se a amostra SA\_AM1 por XRF. Na amostra foi identificada a presença de ferro, chumbo e zinco (Figura 39).

O chumbo, encontrado em todas as amostras pode ter origem no vermelho de chumbo que pode ser responsável pela cor vermelha ou no branco de chumbo. Como já foi referido, o branco de chumbo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) é um pigmento natural que, juntamente com óleo constitui a camada de preparação utilizada em escultura para preparar a pedra para receber a policromia.

A presença de zinco pode ser devido a dois pigmentos: o branco de zinco ou o lithopone. Tendo em conta a época em que estes começaram a ser utilizados, a sua identificação na peça é um forte indicativo de uma repintura mais recente.



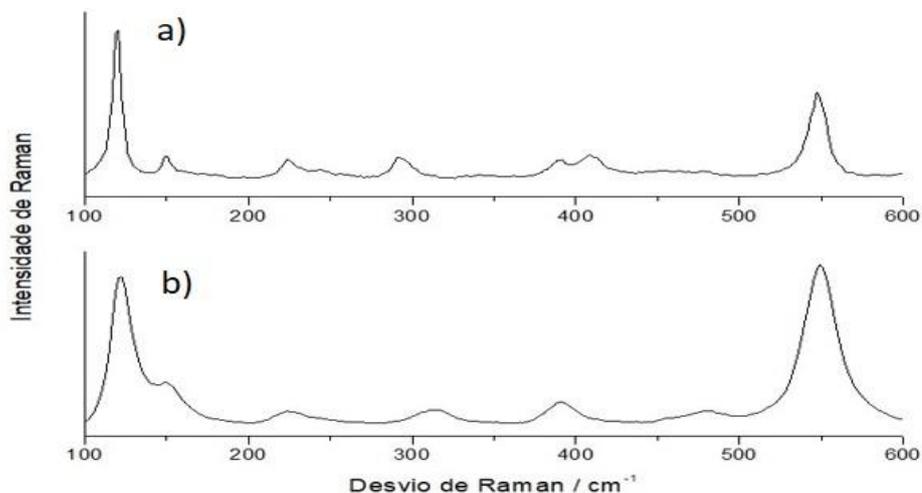
*Figura 39 - Espectros de XRF da amostra SA\_AM1 (15 e 50 kV) com identificação dos elementos presentes*

A presença de ferro deve ser devida a um pigmento terra: ocre vermelho, siena ou umbra, que deve ser responsável pela camada castanha que se observa na amostra.

#### 4.4.3.2 Espectroscopia de Raman

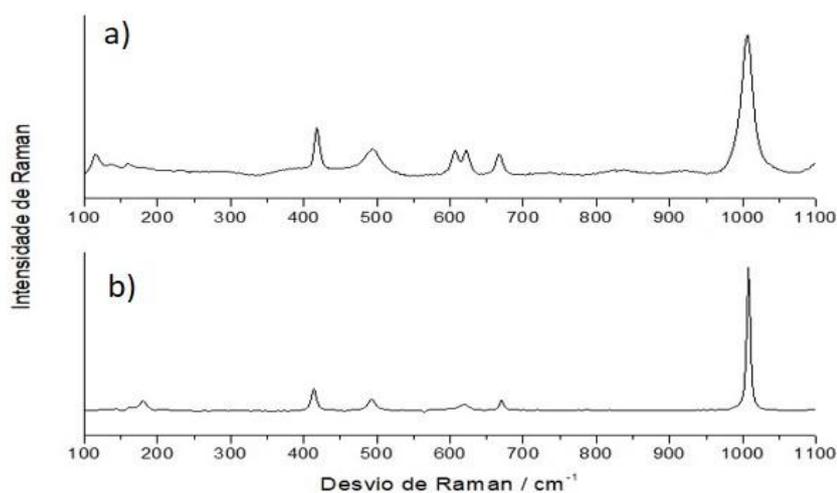
Por espectroscopia de Raman foram analisadas três zonas da amostra SA\_AM1: a camada amarela, a camada vermelha e os pontos brancos que se visualizam na camada vermelha. O pigmento responsável pela camada amarela é, provavelmente, um pigmento terra, o que justifica o facto de não se ter conseguido obter um espectro com qualidade suficiente para a identificação do pigmento, conforme referido anteriormente, ou por provavelmente existir uma camada de verniz pois verifica-se um brilho nas imagens obtidas por MO.

Em relação à camada vermelha, verificou-se que o pigmento presente na mesma é o vermelho de chumbo (Figura 40a) onde se pode ver que o espectro da amostra apresenta seis das sete bandas características deste pigmento (122, 149, 223, 315, 390 e 548  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>40-43</sup>



**Figura 40 - a) Espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA\_AM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações**  
**b) Espectro de referência do vermelho de chumbo**

Relativamente às zonas brancas localizadas na camada vermelha, verificou-se que o pigmento responsável por esta tonalidade é o gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Comparando o espectro obtido com o espectro de referência do gesso<sup>40-43</sup> verificou-se que o espectro recolhido (Figura 41a) apresenta as seis bandas características do gesso (181, 414, 493, 619, 670 e 1007  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 41 - a) Espectro obtido para a zona branca da amostra SA\_AM1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 50 mW na amostra, com um tempo de exposição de 10 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 10 acumulações**  
**b) Espectro de referência do gesso**

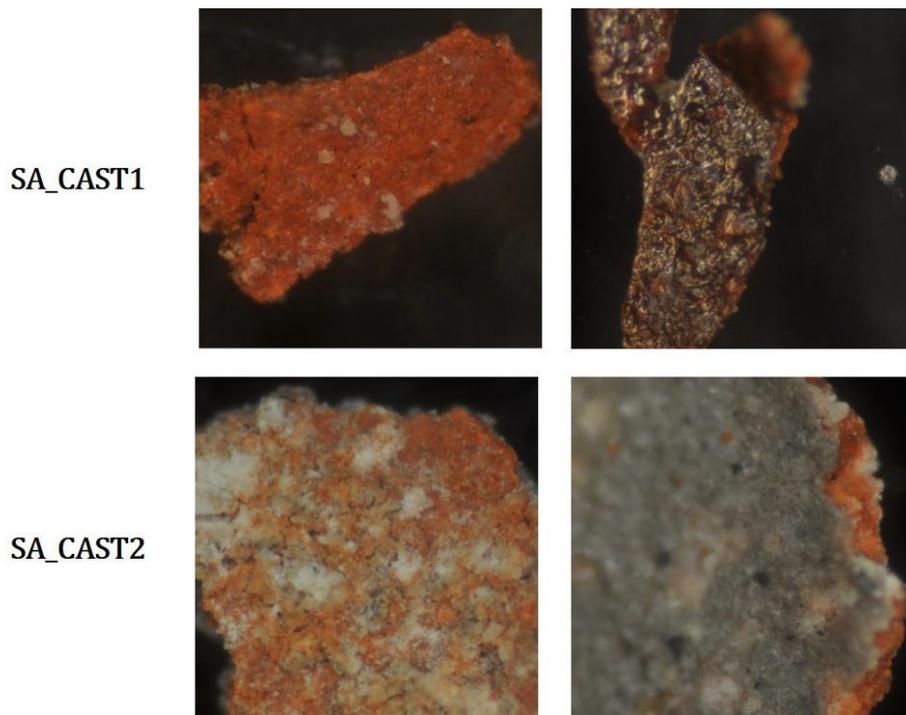
#### 4.4.4 Cruz e cabelo

A cruz e o cabelo do Sto. André apresentam tons castanhos. De modo a identificar os pigmentos presentes nos dois locais recolheu-se uma amostra de cada um deles, cuja localização pode ser consultada na Figura 42. Estas amostras foram posteriormente analisadas por MO, espectroscopia de Raman e XRF.



*Figura 42 - Locais da amostragem da amostra SA\_CAST1 e SA\_CAST2*

Através da análise visual e por MO das amostras, verificou-se que ambas apresentam camadas em tons castanhos sobre camadas que parecem ser de preparação (Figura 43). Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, suspeitou-se que os pigmentos candidatos a serem responsáveis pelos tons castanhos sejam pigmentos terra.



*Figura 43 - Imagens obtidas por MO para as amostras SA\_CAST1 e SA\_CAST2*

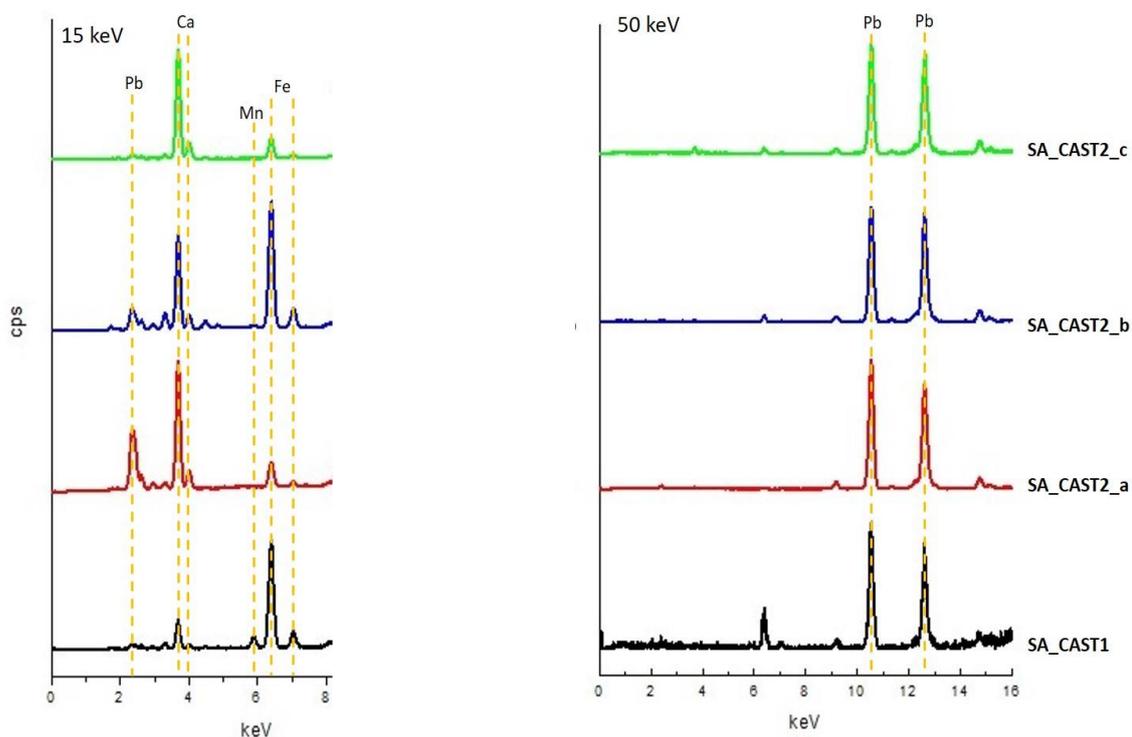
#### 4.4.4.1 XRF

Por XRF foi analisada a amostra SA\_CAST1 e três zonas da amostra SA\_CAST2 (Figura 44).



*Figura 44 - Zonas onde foram realizadas as análises por XRF na amostra SA\_CAST2*

Na amostra SA\_CAST1 e nas três zonas da amostra SA\_CAST2 foi detetada a presença de cálcio, ferro, chumbo como elementos maioritários (Figura 45).



*Figura 45 - Espectros de XRF da amostra SA\_CAST1 e SA\_CAST2 (15 e 50 kV) com identificação dos elementos presentes*

A presença de cálcio deve ter origem no carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) componente principal da pedra calcária em que a estátua é esculpida.

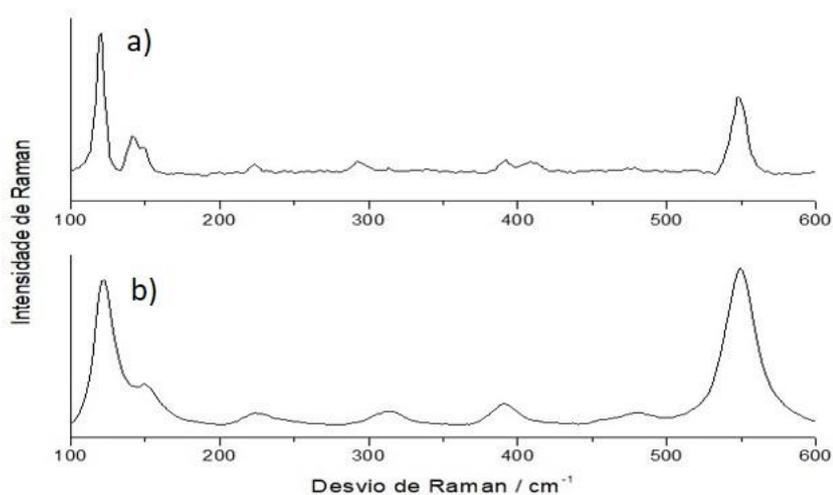
A presença de ferro deve ser devida a um pigmento terra: ocre vermelho, siena ou umbra, que deve ser responsável pela camada castanha que se observa na amostra.

Já a identificação do chumbo pode ter origem no vermelho de chumbo que pode ser responsável pela cor vermelha, ou no branco de chumbo.

#### 4.4.4.2 Espectroscopia de Raman

Por espectroscopia de Raman foram analisadas as duas camadas (vermelha e castanha) da amostra SA\_CAST1 e a camada castanha - acinzentada da amostra SA\_CAST2. O pigmento responsável pelas camadas castanhas é, provavelmente, um pigmento terra, o que justifica o facto de não se ter conseguido obter um espectro com qualidade suficiente para a identificação do pigmento.

No caso da camada vermelha da amostra SA\_CAST1 identificou-se o vermelho de chumbo como pigmento responsável por esta cor. Comparando o espectro obtido para esta camada com o espectro de referência do vermelho de chumbo<sup>40-43</sup> verificou-se que o espectro obtido (Figura 46a) apresenta seis das sete bandas características deste pigmento (122, 149, 223, 315, 390 e 548  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 46 - a) Espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA\_CAST1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações**  
**b) Espectro de referência do vermelho de chumbo**

#### 4.4.5 Base

Na base do Sto. André foi recolhida uma amostra, cuja localização pode ser consultada na Figura 47, e que foi posteriormente analisada por MO e espectroscopia de Raman.

SA\_AZ1



*Figura 47 - Local de amostragem da amostra SA\_AZ1*

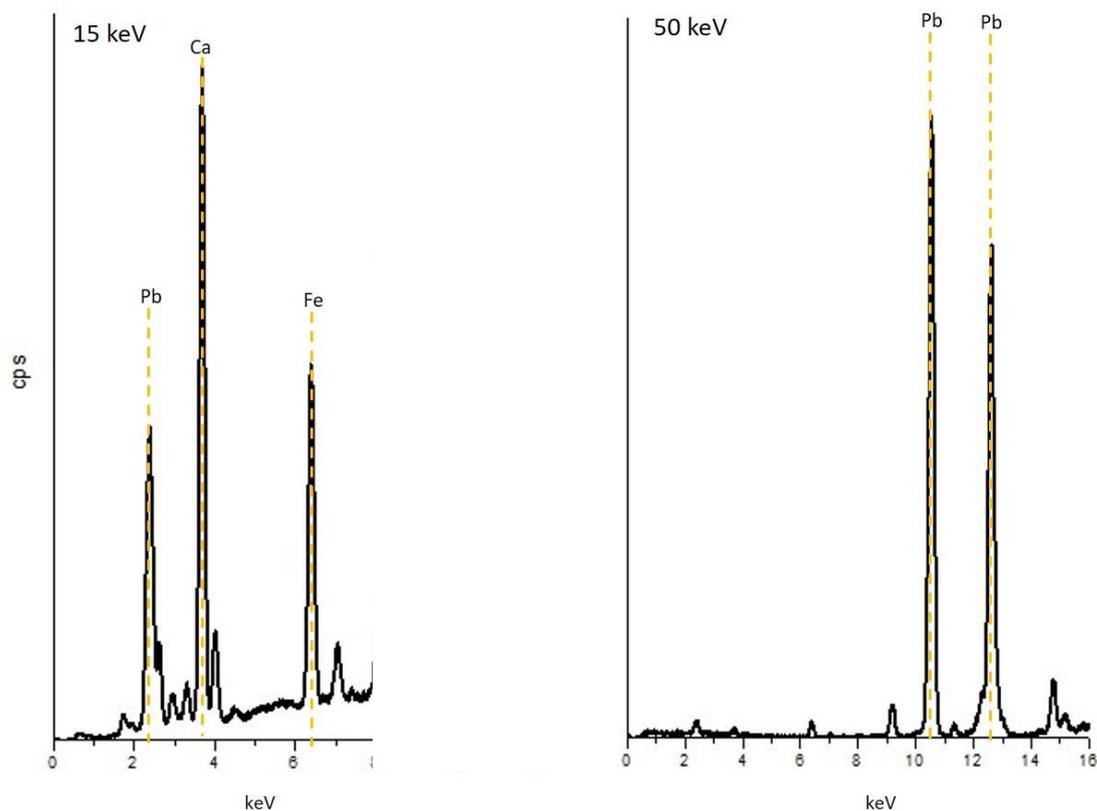
Através da análise visual e por MO verificou-se que a amostra apresenta duas camadas, uma vermelha e uma azul (Figura 48). Tendo em conta a época em que a peça se encontra datada, suspeitou-se de dois pigmentos responsáveis pela cor vermelha (vermelho de chumbo e vermelhão) e dois pigmentos responsáveis pela cor azul (lazurite e azurite).



*Figura 48 - Imagens de MO obtidas para a amostra SA\_AZ1*

#### 4.4.5.1 XRF

Analisou-se por XRF a amostra SA\_AZ1. Na amostra foi detetada a presença de cálcio, ferro, chumbo e zinco (Figura 49).



*Figura 49 - Espectros de XRF da amostra SA\_AZ1 (15 e 50 kV) com identificação dos elementos presentes*

A presença de cálcio deve ter origem no carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) componente principal da pedra calcária em que a estátua é esculpida.

Já a identificação do chumbo pode ter origem no vermelho de chumbo, que pode ser responsável pela cor vermelho, ou no branco de chumbo.

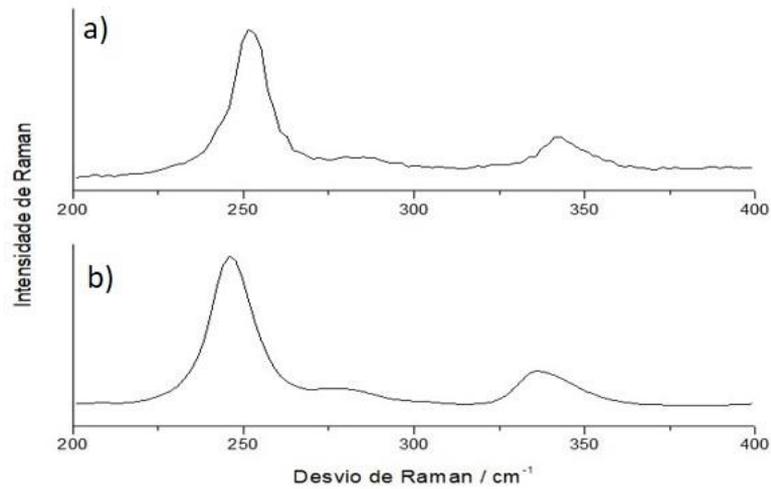
Uma vez que não foi identificado cobre na amostra, podemos excluir a azurite como responsável pelo tom azul.

#### 4.4.5.2 Espectroscopia de Raman

Analisou-se a amostra SA\_AZ1 na zona azul e na zona vermelha. No entanto, na zona azul não foi obtido um espectro com qualidade suficiente para possibilitar a identificação do pigmento responsável por esta cor.

Na zona vermelha identificou-se o pigmento vermelhão como responsável por esta. Comparando o espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA\_AZ1 com o espectro de referência do vermelhão<sup>40-43</sup>, verificou-se que o espectro obtido (Figura 50a) apresenta as

três bandas características do vermelhão (252, 282 e 343  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando assim a presença deste pigmento na amostra.



**Figura 50 - a) Espectro obtido para a zona vermelha da amostra SA\_AZ1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 2 s; foi utilizada uma objetiva de 50x e o espectro final é o resultado da média de 2 acumulações**  
**b) Espectro de referência do vermelhão**



Capítulo 5

# Conclusões e Perspetivas Futuras



## Capítulo 5 - Conclusões e Perspetivas futuras

No final deste trabalho concluiu-se que a análise de têxteis baseadas em seda por espectroscopia de Raman e espectroscopia de IV é bastante complicada.

Na estola, não foi possível identificar os pigmentos presentes, pois trata-se de uma peça com bastante valor para o museu e, portanto, não foi possível realizar análises por espectroscopia de IV e as análises por espectroscopia de Raman não possibilitaram a obtenção de espectros que permitissem a identificação dos pigmentos, pois a seda que constitui o tecido base da peça leva à ocorrência de fluorescência que mascara os sinais de Raman pertencentes aos pigmentos.

No caso da veste de imagem, uma vez que a mesma não apresenta tanto valor para o MNMC como a estola, foi possível realizar análises mais detalhadas. Assim, as análises por espectroscopia de Raman possibilitaram a identificação do índigo como pigmento responsável pela cor azul dos fios. A identificação dos restantes pigmentos por esta técnica não foi possível devido à fluorescência da seda. Foi também possível realizar análises por espectroscopia de IV, nomeadamente por ATR; esta análise permitiu confirmar a seda como tecido base da peça e o índigo como pigmento responsável pela cor azul dos fios. Quanto aos restantes pigmentos não foi possível a sua identificação devido a interferências da seda que resultou em espectros dos pigmentos sobrepostos com o espectro da seda. A subtração do espectro da seda ao espectro obtido para cada cor não permitiu obter espectros com qualidade suficiente para a identificação dos pigmentos, devido à muito reduzida quantidade de pigmentos na amostra por comparação com a seda.

Nas análises da Pietá identificou-se a pedra de Ançã como base da peça. Na túnica foi possível identificar dois pigmentos vermelhos, o vermelhão e o vermelho de chumbo, que se adequam à época em que a peça se encontra datada. No manto da peça identificou-se a presença de lazurite como responsável pela cor azul. Inicialmente, pensou-se que se tratava de lazurite natural mas, devido à identificação de amarelo de crómio, pigmento que apenas começou a ser utilizado no séc. XIX, tanto numa camada entre duas camadas azuis como nos elementos ornamentais do manto, concluiu-se que a camada mais interna deveria conter lazurite natural mas que a camada mais externa contém lazurite artificial; em relação às camadas douradas, concluiu-se que compreendem duas ligas de ouro distintas, o que leva à conclusão de que a peça sofreu mais do que uma repintura. Já na base da peça identificou-se o vermelho de chumbo como responsável pela cor vermelha. No que diz respeito à cor castanha, não foi

possível identificar o pigmento presente. No entanto, os resultados obtidos por XRF fazem suspeitar que se trata de um pigmento terra.

Nas análises do Sto. André verificou-se que a estátua é esculpida em pedra calcária. Na túnica identificou-se o vermelho de chumbo como pigmento responsável pela cor vermelha da mesma. No manto verificou-se a existência de duas camadas, sendo uma vermelha e outra amarela. Na camada vermelha, foi possível identificar a presença de vermelho de chumbo e gesso que, possivelmente, foram misturados. No entanto, à semelhança do que ocorreu nas análises da Pietá, não foi possível identificar o pigmento responsável pela camada amarela, sendo que, também neste caso, os resultados obtidos por XRF sugerem a presença dos mesmos pigmentos terra propostos para aquela peça. Tanto na cruz como no cabelo não foi possível identificar-se o pigmento responsável pela cor castanha, suspeitando-se, também nestes casos, que se trata de pigmentos terra. Por outro lado, observou-se na cruz uma camada vermelha na qual se identificou o vermelho de chumbo. Na base da estátua, embora esta já se encontre bastante desgastada, foi possível retirar uma amostra e verificar a existência de duas camadas, uma azul e outra vermelha. Identificou-se o vermelhão como responsável pela cor da camada vermelha, não tendo sido possível identificar o pigmento responsável pela cor da camada azul.

Sugestões de atividades a realizar no futuro incluem a utilização de uma nova abordagem ao estudo dos têxteis, recolhendo uma quantidade maior de fibras para posterior sujeição a extração, experimentando os três tipos diferentes de protocolos já abordados em artigos publicados anteriormente, e a sua posterior análise por espectrometria de Raman. Seria interessante também analisar as fibras diretamente por XRF.

No que diz respeito às estátuas já estudadas, a identificação dos pigmentos castanhos ficou por fazer, constituindo o trabalho a efetuar no futuro, procurando estratégias de estudo alternativas. Parece também interessante o estudo de outras estátuas das coleções do MNMC de cariz religioso, pertencentes a outras épocas, para posterior comparação do tipo de pigmentos presentes em cada uma.

Numa perspetiva mais académica, importa referir o facto de o trabalho realizado no âmbito desta tese ter permitido a familiarização com várias técnicas importantes em análise química, bem como o estudo de materiais de importância para datação e caracterização de peças de arte. Foi ainda possível estabelecer contacto com a realidade vivida num museu, e também com a realidade vivida num laboratório de investigação.

## Capítulo 6 - Bibliografia

- (1) Alarcão, Adília V. G.; Alcoforado, Ana; Pacheco, António; et. al (2005) “Museu Nacional Machado de Castro, Roteiro”, Coimbra: Instituto português de museus
- (2) Museu Nacional Machado de Castro. Disponível em [www.museumachadocastro.gov.pt](http://www.museumachadocastro.gov.pt), data de consulta 08/10/2018
- (3) Dicionário histórico. Disponível em [www.arqnet.pt/machadocastro.html](http://www.arqnet.pt/machadocastro.html), data de consulta 02/10/2018
- (4) Oliveira, Padre Miguel (1994) “História Eclesiástica de Portugal”, Lisboa: Publicações Europa – América
- (5) “Instruções gerais do Missal Romano” in Missal Romano, Coimbra: Gráfica de Coimbra
- (6) Alarcão, Teresa; Pereira, Teresa P. (2000) “Normas de inventário têxteis – Artes plásticas e artes decorativas”, Coimbra: Instituto português de museus
- (7) Azevedo, Carlos M. (2000) “Dicionário de História Religiosa de Portugal 2ª edição”, Lisboa: Círculo de Leitores
- (8) Christie, Robert M. (2015) “Colour Chemistry 2nd edition”, Cambridge: The Royal Society of Chemistry
- (9) Pérez – Alonso, Maite; Castro, Kepa; Madariaga, Juan M. (2006) “Vibrational Spectroscopic Techniques for the Analysis of Artefacts with Historical, Artistic and Archaeological Value”, Current Analytical Chemistry, Spain: Bentham Science Publishers Ltd, 89-100
- (10) Franquelo, M. L.; Duran, A.; Herrera, L. K.; et. al (2009) “Comparison between micro – Raman and micro – FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain cultural heritage”, Journal of Molecular Structure, Amsterdam: Elsevier B. V., 404-412
- (11) Cruz, António J. (2000) “A matéria de que é feita a cor – os pigmentos utilizados em pintura e sua identificação e caracterização”. Disponível em [www.ciarte.pt/conferencias/html/200001/200001.html](http://www.ciarte.pt/conferencias/html/200001/200001.html), data de consulta 22/05/2019

- (12) Zollinger, Heinrich (2003) "Color Chemistry – Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments 3rd edition", Weinheim: VCH and Wiley – VCH
- (13) Corantes e pigmentos. Disponível em [www.crq4.org.br/quimicaviva\\_corantespigmentos](http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos), data de consulta 03/02/2019
- (14) Atkins, Peter; Paula, Julio de (2009) "Spectroscopy: molecular rotations and vibrations" in Elements of Physical Chemistry 5th edition, New York: W. H. Freeman and Company, 447-466
- (15) Gonsalves, António M. D'A. R.; Serra, Maria Elisa S.; Piñeiro, Marta (2005) "Introdução" in Espectroscopias Vibracional e Electrónica, Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra
- (16) Burrows, Hugh D.; Pereira, Mariette M.; Fausto, Rui (2006) "Técnicas de caracterização – Espectroscopia de infravermelho" in Química – Síntese e Estrutura, Lisboa: Escolar Editora, 109-168
- (17) Hinrichs, Ruth; Vasconcellos, Marcos A. Z. (2014) "Espectroscopia micro-Raman" in Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Biblioteca Geociências, 144-156
- (18) Gonsalves, António M. D'A. R.; Serra, Maria Elisa S.; Piñeiro, Marta (2005) "Espectroscopia Vibracional" in Espectroscopias Vibracional e Electrónica, Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra
- (19) Das, Ruchita S.; Agrawal, Y. K. (2011) "Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications", Vibrational spectroscopy, Amsterdam: Elsevier B. V., 163-176
- (20) Stuart, Barbara (2004) "Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications", Chichester: Wiley
- (21) Momento dipolar. Disponível em [www.wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Momento\\_Dipolar](http://www.wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Momento_Dipolar), data de consulta 02/06/2019
- (22) Schuttlefield, Jennifer D.; Grassian, Vicki H.(2008) "ATR-FTIR spectroscopy in the undergraduate Chemistry Laboratory. Part I: Fundamentals and Examples" Journal of Chemical Education, Washington: American Chemical Society, 279-281

- (23) BRUKER – ATR. Disponível em [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79\\_ATR-Basics\\_EN.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79_ATR-Basics_EN.pdf), data de consulta 04/06/2019
- (24) Eusébio, Maria Ermelinda S. (2018) “Espectroscopia no infravermelho – DRIFTS” apresentado na disciplina de métodos avançados de análise, DQ-UC
- (25) Shackley, M. S. (2011) “An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology” in X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, New York: Springer, 7-40
- (26) Brouwer, Peter (2010) “Basics of XRF” in Theory of XRF, Netherlands: PANalytical B. V., 10-20
- (27) Shackley, MS (2018) “X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)” The Encyclopedia of Archaeological Sciences, New Jersey: John Wiley & Sons, 1-5
- (28) Mazzi, Samantha; Zulker, Emma; Buchicchio, Justin; et. al (2014) “Comparative thermal analysis of Eri, Mori, Muga and Tussar Silk coccons and fibroin fibers” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Budapest: Springer, 1337-1343
- (29) Chu, C. C. (2013) “Materials for absorbable and nonabsorbable surgical sutures” in Biotextiles as Medical Implants, Cambridge: Woodhead Publishing, 275-334
- (30) Estrutura da seda. Disponível em [http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/CHEM2402/Textiles/Animal\\_Fibres.html](http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/CHEM2402/Textiles/Animal_Fibres.html), data de consulta 06/06/2018
- (31) Miah, Md. Raza; Telegin, Felix Y.; Miah, Md. Sumon; et. al (2007) “Comparative Analysis of Colour Strength and Fastness Properties on Extracts Natural Dye from Onion's Outer Shell and Its Use in Eco-friendly Dyeing of Silk Fabric”, International Journal of Photochemistry and Photobiology, New York: Science Publishing Group, 1-8
- (32) Jin, Hyoung-Joon; Kaplan, David L. (2003) “Mechanism of silk processing in insects and spiders” Nature, London: Nature Publishing Group, 1057-1061
- (33) Zhang, XiaoMei; Wyeth, Paul (2010) “Using FTIR spectroscopy to detect sericin on historic silk” Science China Chemistry, New York: Springer, 626-631

- (34) Tang, Cheng-qian; Lin, Ke; Zhou, Xiao-guo; et. al (2016) "In situ detection of Amide A Bands of proteins in water by Raman Ratio Spectrum" Chinese Journal of Chemical Physics, Beijing: Chinese Physical Society, 129-134
- (35) Baran, Anna; Fiedler, Andrea; Schulz, Hartwig; et. al (2010) "In situ Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye" Analytical Methods, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1372-1376
- (36) Pigmentos. Disponível em [www.webexhibits.org/pigments](http://www.webexhibits.org/pigments), data de consulta 07/06/2019
- (37) Pedra de Ançã. Disponível em [www.on-coimbra.pt/index.php/pt/made-in/item/20-pedra-de-anca](http://www.on-coimbra.pt/index.php/pt/made-in/item/20-pedra-de-anca), data de consulta 27/06/2019
- (38) Oólito. Disponível em [www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/oolito](http://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/oolito), data de consulta 27/06/2019
- (39) Catarino, Lídia G.; Gil, Francisco P.S.C. (2014) "Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra" Associação Portuguesa para o Estudo Quaternário
- (40) Raman Spectroscopic Library. Disponível em <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>, data de consulta 10/11/2018
- (41) Free Raman database. Disponível em <https://chsopensource.org/free-raman-database-of-pigments-checker/>, data de consulta 10/11/2018
- (42) Bell, Ian M.; Clark, Robin J.H.; Gibbs, Peter J. (1997) "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre~1850 AD)", Spectrochimica Acta Part A, Amsterdam: Elsevier B. V., 2159-2179
- (43) Burgio, Lucia; Clark, Robin J.H. (2001) "Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigments media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation", Spectrochimica Acta Part A, Amsterdam: Elsevier B. V., 1491-1521
- (44) Cruz, António J. (2007) "Os pigmentos naturais utilizados em pintura". Disponível em <http://ciarte.pt/textos/html/200701.html>, data de consulta 01/07/2019

- (45) Cruz, António J. (2006) “Sobre o uso e o desuso de alguns termos relacionados com os materiais constituintes das obras de arte”. Disponível em <http://ciarte.pt/textos/html/200603.html>, data de consulta 01/07/2019
- (46) Lithopone. Disponível em <http://cameo.mfa.org/wiki/Lithopone>, data de consulta 02/07/2019
- (47) Branco de Bário. Disponível em [http://cameo.mfa.org/wiki/Barium\\_sulfate](http://cameo.mfa.org/wiki/Barium_sulfate), data de consulta 02/07/2019
- (48) Amarelo de Bário. Disponível em [http://cameo.mfa.org/wiki/Barium\\_chromate](http://cameo.mfa.org/wiki/Barium_chromate), data de consulta 02/07/2019



# Capítulo 7

# Anexos

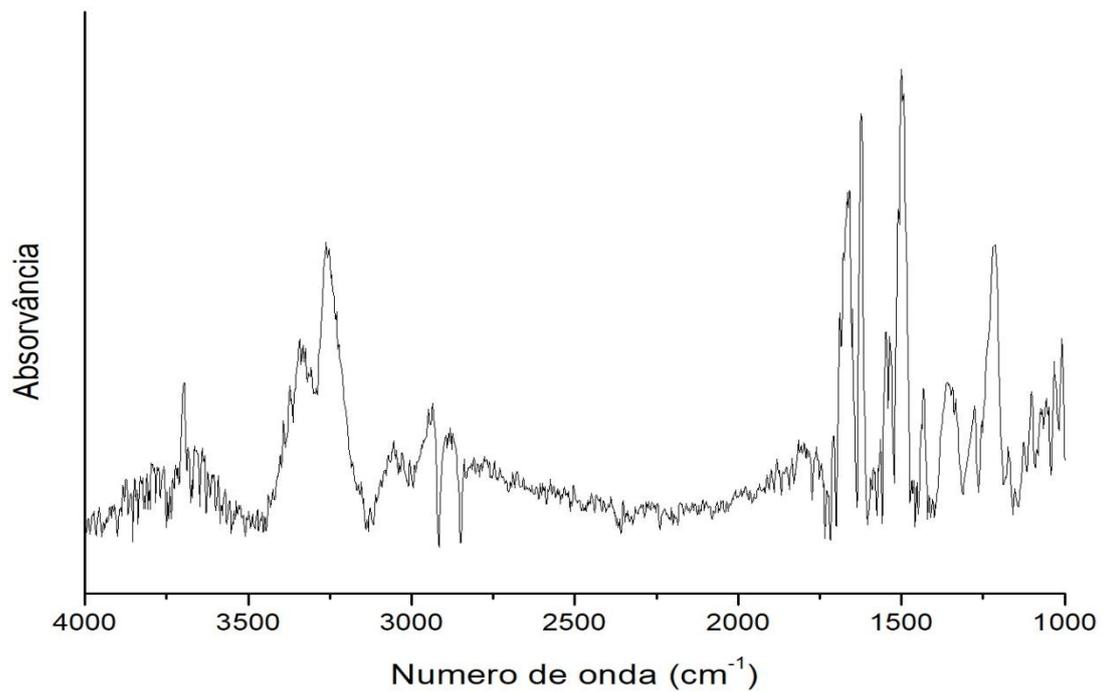


## Capítulo 7 – Anexos

### 7.1 Veste de imagem

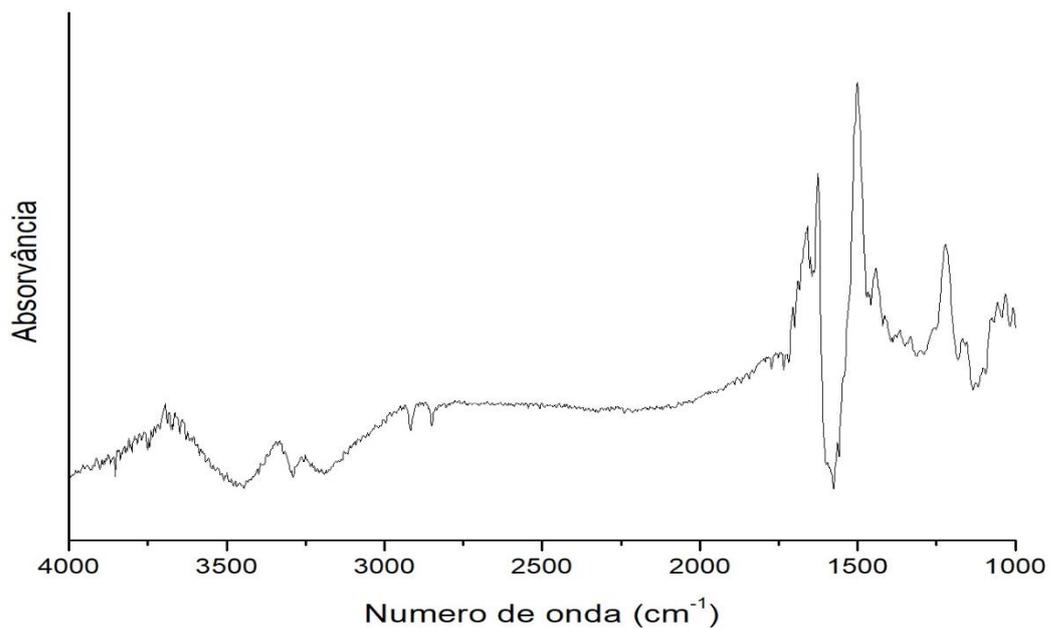
#### 7.1.1 Espectros de IV-ATR obtidos para os fios (após subtração do espectro da seda)

##### 7.1.1.1 Fio de cor amarela



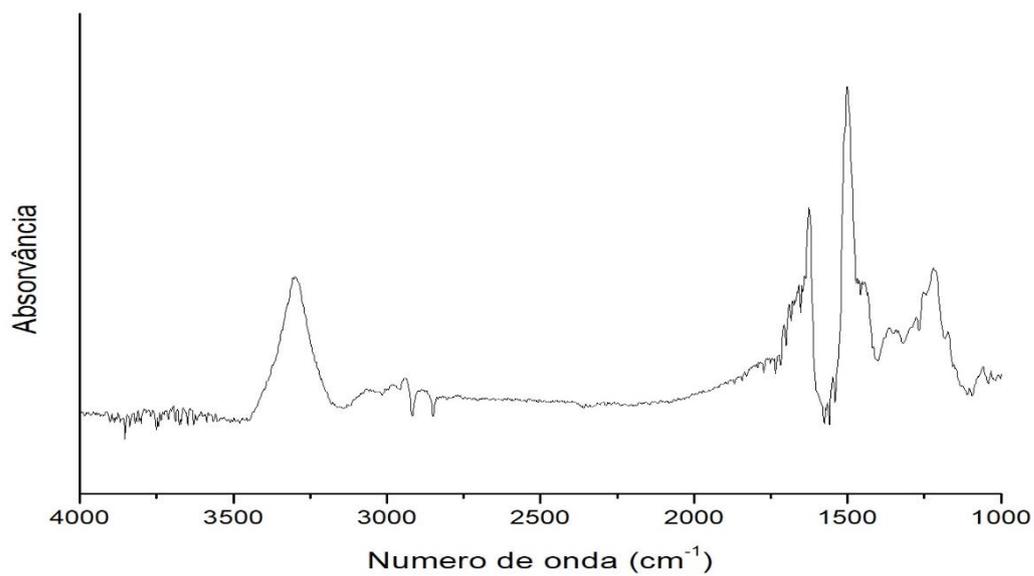
*Figura 51 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor amarela (após subtração do espectro da seda)*

### 7.1.1.2 Fio de cor bege



*Figura 52 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor bege (após subtração do espectro da seda)*

### 7.1.1.3 Fio de cor laranja



*Figura 53 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor laranja (após subtração do espectro da seda)*

#### 7.1.1.4 Fio de cor verde

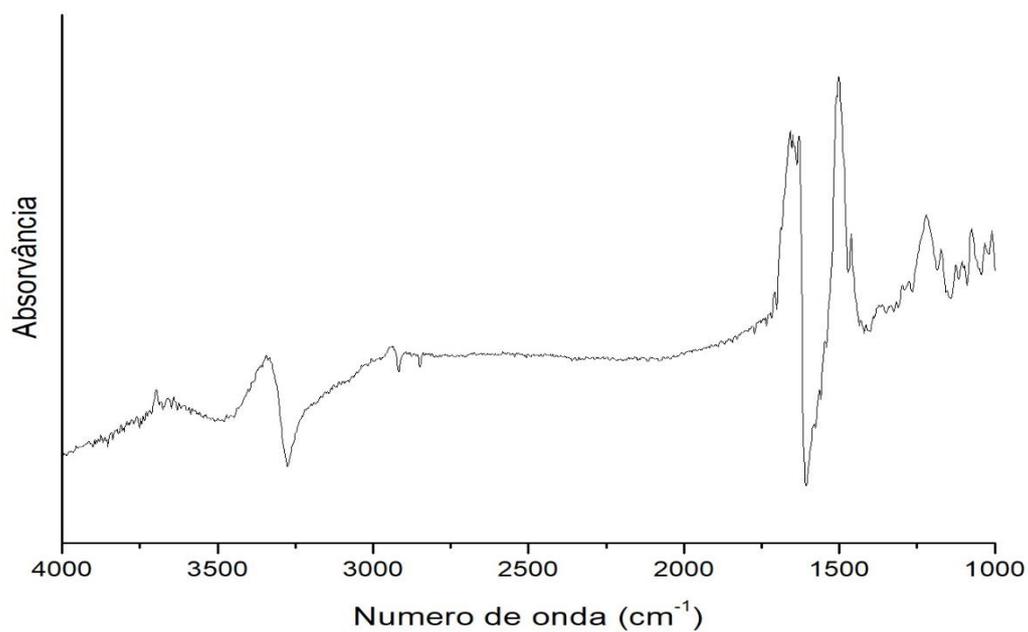


Figura 54 - Espectro de IV-ATR obtido para o fio de cor verde (após subtração do espectro da seda)

## 7.2 Pietá

### 7.2.1 Locais de amostragem

Tabela 7 - Indicação dos locais onde foram recolhidas cada uma das amostras

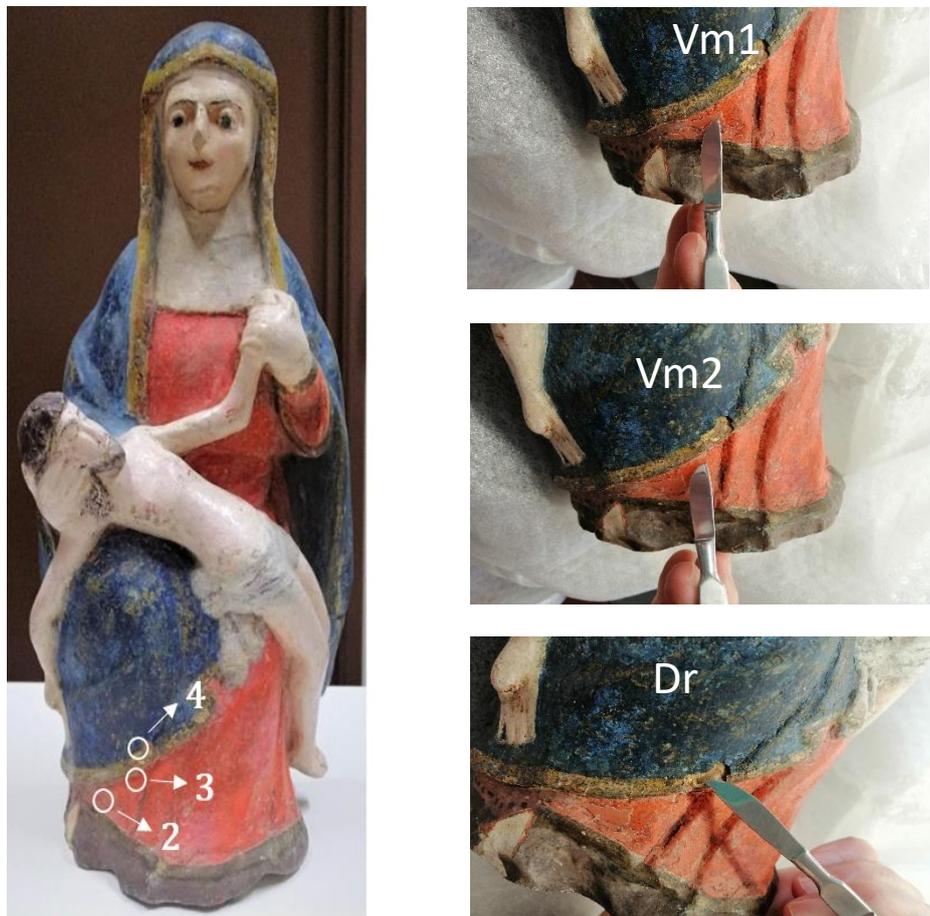
Local	1	2	3	4	5	6
Amostra	P_AZ1; P_AZ2	P_VM1	P_VM2	P_DR	P_AM1	P_CAST1

7.2.1.1 Local 1



*Figura 55 - Local onde foram recolhidas as amostras P\_AZ1 e P\_AZ2*

### 7.2.1.2 Locais 2, 3 e 4



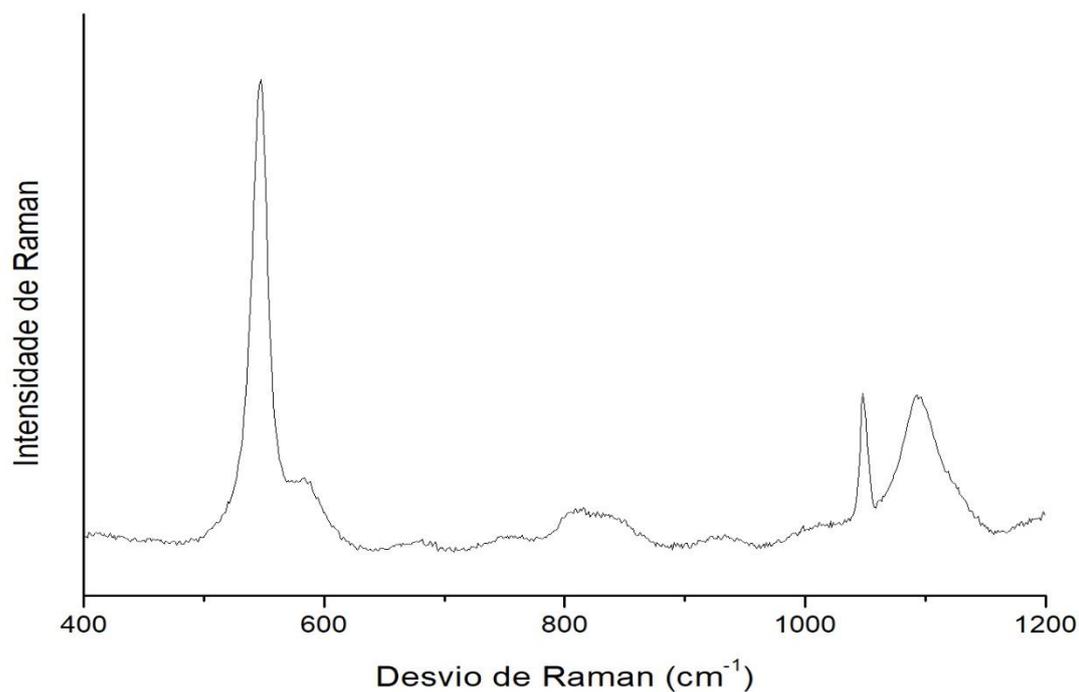
*Figura 56 – Locais onde foram recolhidas as amostras P\_AM1, P\_AM2 e P\_DR*

### 7.2.1.3 Locais 5 e 6

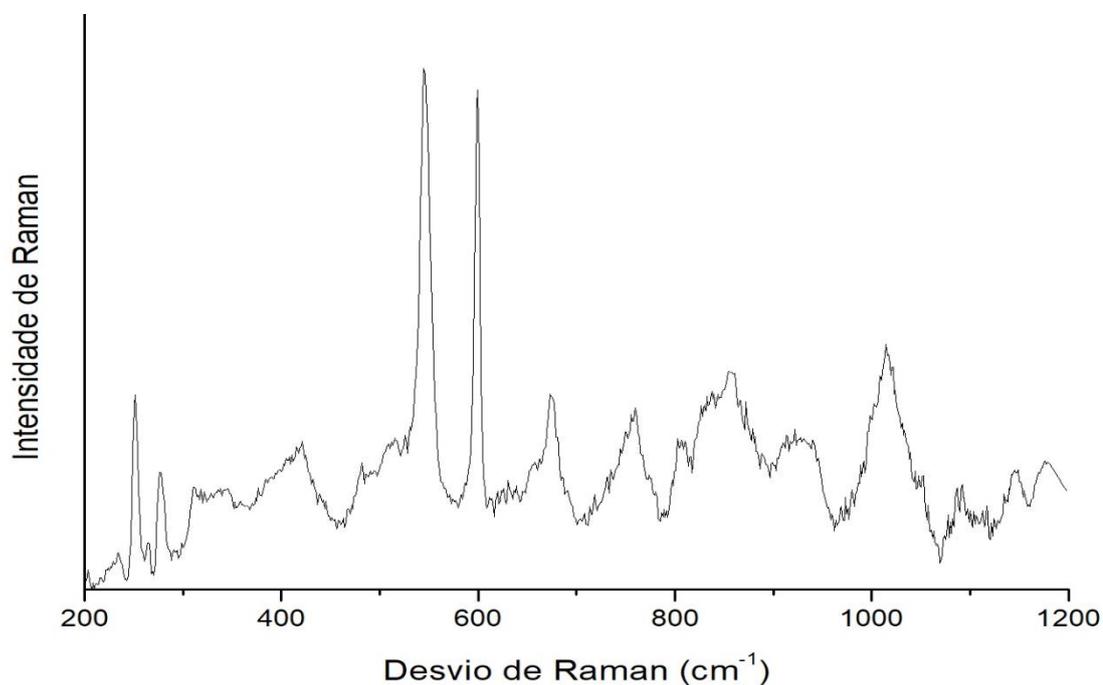


*Figura 57 – Locais onde foram recolhidas as amostras P\_AM1 e P\_CAST1*

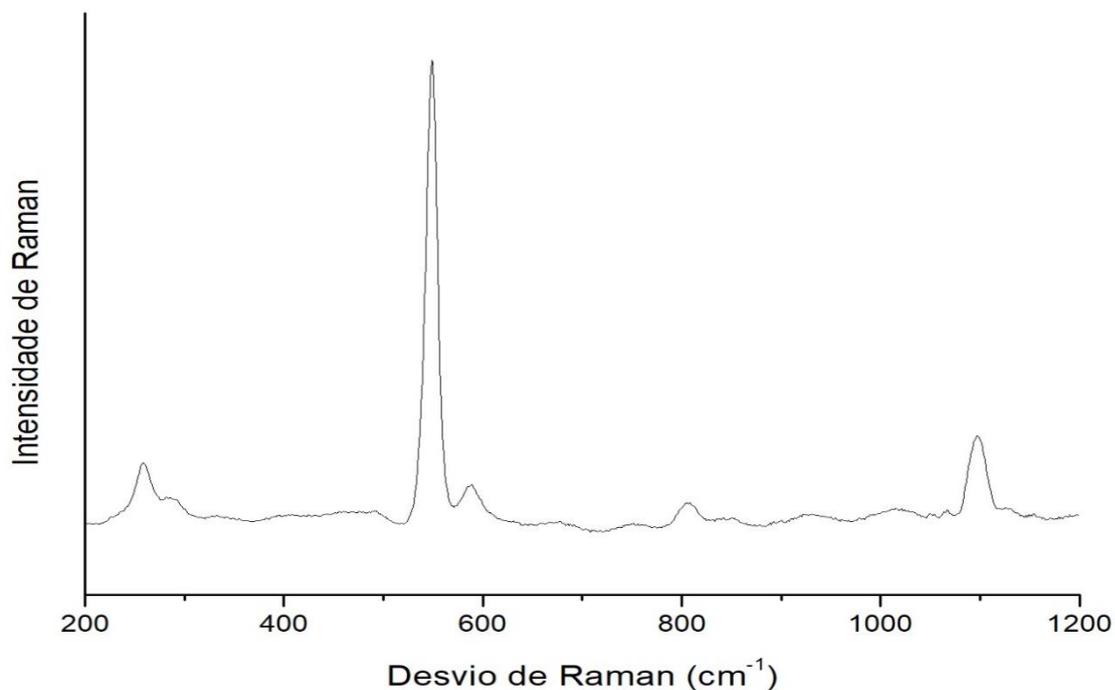
## 7.2.2 Espectros de Raman obtidos para as camadas azuis do manto



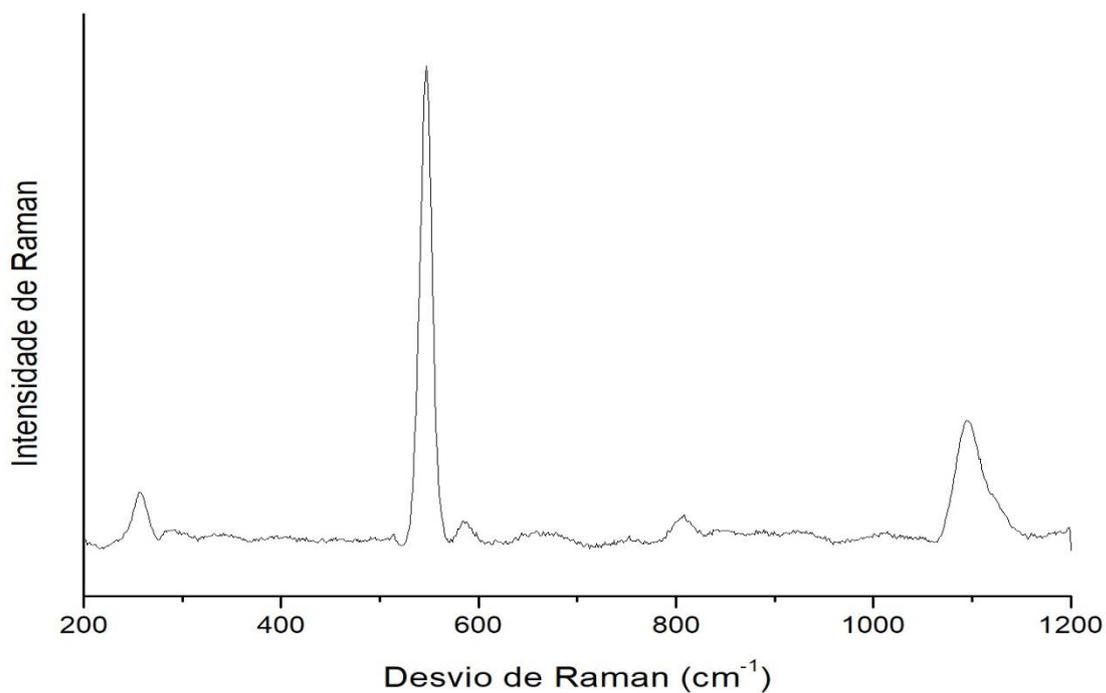
*Figura 58- Espectro obtido para a amostra P\_AZ1\_local1. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações*



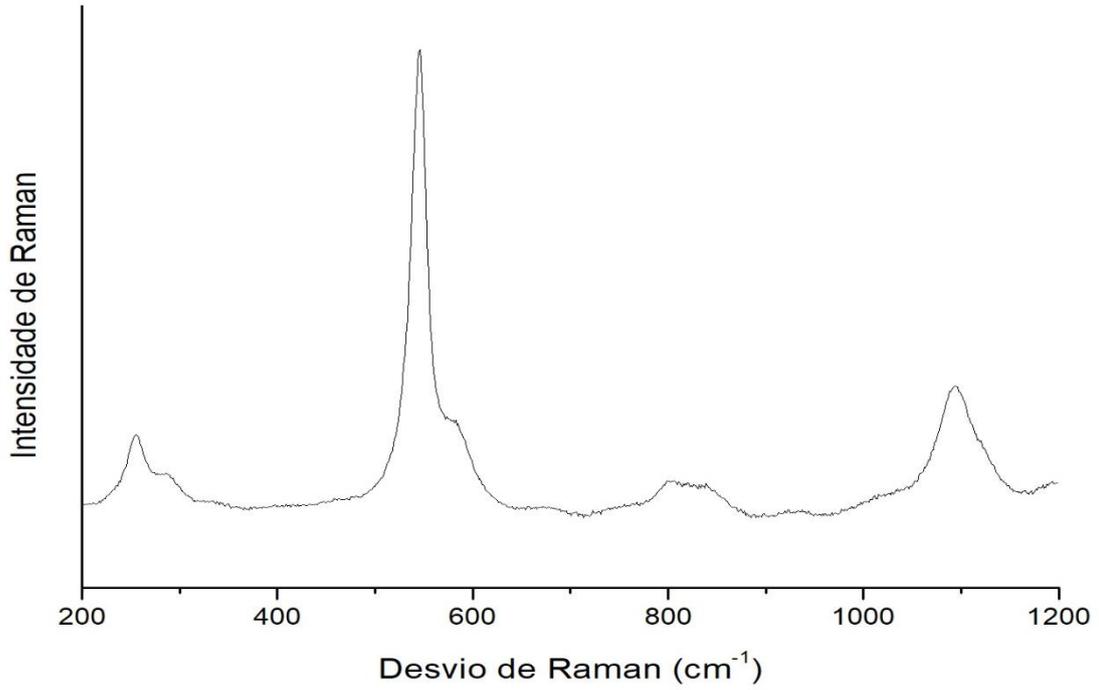
*Figura 59 - Espectro obtido para a amostra P\_AZ1\_local2. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações*



*Figura 58 - Espectro obtido para a amostra P\_AZ2\_local3. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 1.7 mW na amostra, com um tempo de exposição de 50 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 50 acumulações*

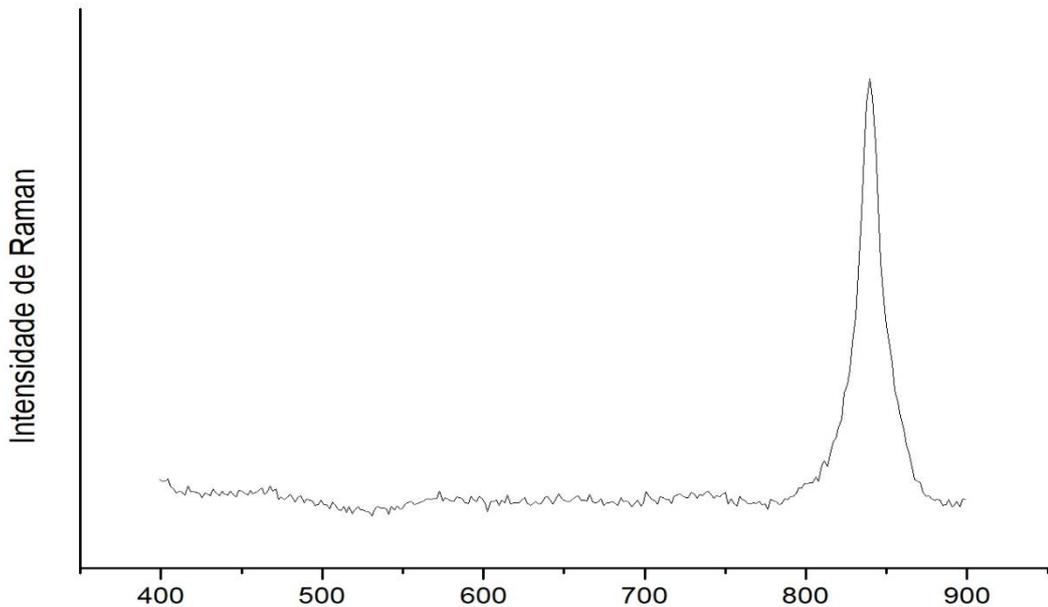


*Figura 59 - Espectro obtido para a amostra P\_AM1\_local5. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4.25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações*

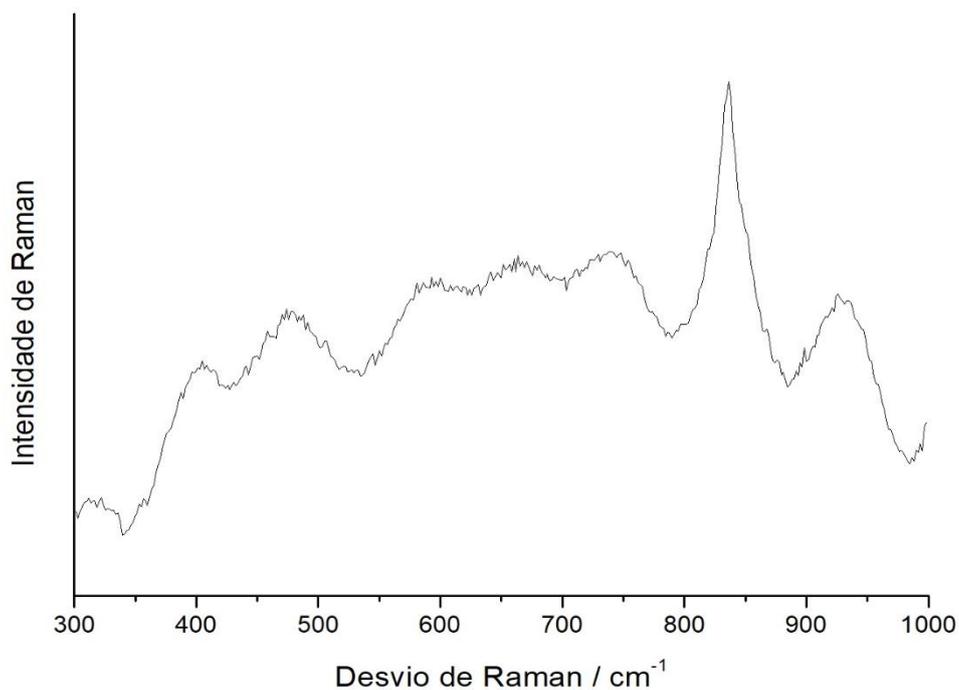


*Figura 60 - Espectro obtido para a amostra P\_AM1\_local6. O espectro foi obtido incidindo o laser de 633 nm com uma potência de aproximadamente 4,25 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações*

### 7.2.3 Espectros de Raman obtidos para as camadas amarelas do manto



*Figura 63 - Espectro obtido para a amostra P\_AZ2\_camada amarela. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 2,5 mW na amostra, com um tempo de exposição de 4 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 2 acumulações*



*Figura 64 - Espectro obtido para a amostra P\_AM1 camada amarela. O espectro foi obtido incidindo o laser de 532 nm com uma potência de aproximadamente 10 mW na amostra, com um tempo de exposição de 20 s; foi utilizada uma objetiva de 50X e o espectro final é o resultado da média de 20 acumulações*

## 7.3 Sto. André

### 7.3.1 Locais de amostragem

*Tabela 8 - Indicação dos locais onde foram recolhidas cada uma das amostras*

Local	1	2	3	4	5	6
Amostra	SA_AZ1	SA_CAST1	SA_VM1	SA_AM1	SA_CAST2	SA_VM2

### 7.3.1.1 Locais 1 e 3



*Figura 61 - Locais onde foram recolhidas as amostras SA\_AZ1 e SA\_VM1*

### 7.3.1.2 Locais 2, 4 e 5



*Figura 62 - Locais onde foram recolhidas as amostras SA\_CAST1, SA\_AM1 e SA\_CAST2*