

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

UNESP

Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais – POSMAT

Adriana Segato Cavalheri

**IDENTIFICAÇÃO DE PIGMENTOS EM ARTEFATOS
ARQUEOLÓGICOS VIA ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN**

Presidente Prudente

2010

Adriana Segato Cavalheri

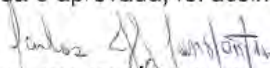
**IDENTIFICAÇÃO DE PIGMENTOS EM ARTEFATOS
ARQUEOLÓGICOS VIA ESPECTROSCOPIA
MICRO-RAMAN**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

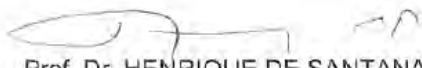
Presidente Prudente/SP
2010

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ADRIANA SEGATO CAVALHERI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de julho do ano de 2010, às 14:30 horas, no(a) Discente IV - Anfiteatro II - Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP - Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina, Profa. Dra. RUTH KUNZLI do(a) Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ADRIANA SEGATO CAVALHERI, intitulada "IDENTIFICAÇÃO DE PIGMENTOS EM ARTEFATOS ARQUEOLÓGICOS VIA ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO



Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA



Profa. Dra. RUTH KUNZLI

*Aos meus amados pais, João e Fátima
e à minha irmã Marcela.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João e Fátima, que sempre acreditaram e apoiaram minhas escolhas. Obrigada pelo amor, amizade, confiança, paciência e ajuda em mais uma etapa da minha vida. Sem vocês nada disso faria sentido, amo vocês!

Ao professor Casé pela orientação e colaboração neste trabalho, pela seriedade empregada no desenvolvimento de toda a pesquisa e pela amizade adquirida ao longo desses anos.

Aos professores Aldo e Ana Maria pela amizade, incentivo e apoio dentro e fora da Universidade. Aos professores Silvio, Ruth, Henrique e Dalva pelas discussões, correções e ensinamentos. A todos os demais professores e funcionários do DFQB, em especial a Juvanir e a Aninha.

Aos amigos do DFQB, Pedrera, Diogão, Gabriel, Elton, Furlan, Deuber, Pirapó, Sonchine, Leandra, Felipe, Makoto, Airton entre outros pela convivência, discussões, cafés, churras...

As amigas, Priscila, Liliane, Rebeca, Carol, Érica, Glaucia e Angel pelos momentos de diversão e descontração. Pessoas que fizeram a diferença na minha vida durante esta etapa, as quais nunca esquecerei. Amigas que fizeram papel de família, dando apoio e carinho nos momentos mais difíceis.

A minha irmã, Marcela, pelo carinho, amizade e atenção dedicados nesses anos. Sem palavras.. Amo você tatá! A todos os meus familiares queridos (avós e tios) que tenho um carinho imenso. Em especial às minhas flores, Nani, Juim, Fernandinha, Pi, Brú, Margarida, Carlinha, Duda e Tilis, pelos encontros de primas que amo tanto! E claro ao Tito, grande cara para aturar todas essas mulheres.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de Mestrado.

SEGATO, A. S. **Identificação de pigmentos em artefatos arqueológicos via espectroscopia micro-Raman**. 2010. 63f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2010.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas amostras do Centro de Museologia, Antropologia e Arqueologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente, o qual é coordenado pela professora Dra. Ruth Künzli. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional via espalhamento micro-Raman e absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica por termogravimetria (TG) e energia dispersiva de raio-X (EDX). O objetivo principal do trabalho foi identificar os pigmentos utilizados na fabricação dos artefatos cerâmicos encontrados no sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02, Presidente Epitácio, SP, bem como os aditivos incorporados ao corpo cerâmico para entender como os artefatos foram confeccionados. Para o pigmento vermelho os resultados de Raman, FTIR, EDX e TG sugerem a utilização de hematita, um óxido de ferro consistente com o que podia ser encontrado nas rochas avermelhadas das encostas dos rios que eram desgastadas pela água. O pigmento preto apresenta bandas Raman características do carvão, provavelmente, este pigmento era encontrado na natureza como o produto da queima de material orgânico, possivelmente de origem vegetal. Para o pigmento branco, os espectros de FTIR e as curvas de TG sugerem o uso do caulim pela presença das bandas de absorção e do pico endotérmico em 550°C característico da caulinita, o que é consistente com os dados arqueológicos.

Os aditivos identificados foram o carvão e o quartzo, sendo este último encontrado nas rochas presentes na região do sítio arqueológico. Tais aditivos são adicionados na confecção das cerâmicas para evitar o rachamento quando do cozimento, facilitar uma secagem homogênea e, ao mesmo tempo, reduzir a porosidade e a plasticidade. O processo de queima das amostras foi investigado via TG e revelaram que todas elas passaram por processos de queima. Entretanto, os resultados sugerem que a amostra com pigmento branco foi levada à

queima, retirada para fazer a decoração com o pigmento branco e levada novamente à queima. A amostra decorada com os pigmentos vermelho e preto nas superfícies oposta passou por apenas um processo de queima. Os resultados para a amostra com pigmento vermelho sugerem que o artefato cerâmico foi confeccionado, levado à queima, em seguida foi recoberto pela argila preparada com adição do antiplástico, feita a decoração e levado novamente à queima.

Palavras Chave: espectroscopia Raman, arqueologia, pigmentos, artefatos cerâmicos.

SEGATO, A. S. **Identificação de pigmentos em artefatos arqueológicos via espectroscopia micro-Raman**. 2010. 63f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2010.

ABSTRACT

In this study samples from the “Centro de Museologia, Antropologia e Arqueologia (CEMAARQ)” of the “Unesp Univ Estadual Paulista” in Presidente Prudente, Sao Paulo State, Brazil, coordinated by professor Dra. Ruth Künzli, were investigated. The samples were characterized by vibrational spectroscopy via micro-Raman scattering and Fourier transform infrared absorption (FTIR), thermal analysis by termogravimetry (TG) and energy dispersive X-ray (EDX). The main objective was to identify the pigments used in the manufacture of ceramic artifacts found in the archaeological site “Lagoa Sao Paulo – 02”, Presidente Epitácio, SP, and the additives incorporated to the ceramic body to understand how the artifacts were made. For the red pigment of the results of Raman, FTIR, EDX e TG suggested the use of hematite, an iron oxide consistent with that found in the red rocks of the river banks eroded by water. The black pigment has Raman bands characteristic of charcoal, probably, this pigment was found in nature as the product of burning organic material, possibly from vegetable. For the white pigment, the FTIR spectra and TG curves suggest the use of kaolin by the presence of the absorption bands and the endothermic peak at 550°C, characteristic of kaolinite, which is consistent with the archaeological data.

The additives were identified as charcoal and quartz, the latter being found in rocks present in the archaeological site. These additives are added in the manufacture of ceramics to prevent cracking when burning, to promote a homogeneous drying and to reduce porosity and plasticity. The burning process of the samples was investigated by TG and revealed that all of them were submitted to burning processes. However, the results suggest that the sample with white pigment was burnt, then removed for decorating with white pigment and finally burnt again. The sample with red and black pigments in the opposite surfaces was submitted to only

one burning process. The results for the sample with red pigment suggest that the ceramic artifact was made, then burnt, covered with the clay and finally burnt again.

Keywords: Raman spectroscopy, archeology, pigments, archaeological artifacts.

Lista de Figuras

Figura 1: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.....	21
Figura 2: localização do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02.....	23
Figura 3: fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02.....	24
Figura 4: amostras da Lagoa São Paulo – 02: (a) 6679 – pigmento preto, (b) 6679 – pigmento vermelho, (c) 6090 – pigmento branco e (d) 6605 – pigmento vermelho.....	25
Figura 5: corte transversal da cerâmica 6679.....	26
Figura 6: corte transversal da cerâmica 6605.....	26
Figura 7: corte transversal da cerâmica 6090.....	27
Figura 8: espectros Raman obtidos da superfície das amostras 6605, 6679 e 6090, utilizando o laser 514,5 nm.....	29
Figura 9: espectros Raman obtidos da superfície das amostras 6605, 6679 e 6090, utilizando o laser 633 nm.....	30
Figura 10: espectros Raman obtidos da superfície das amostras 6605, 6679 e 6090, utilizando o laser 785 nm.....	30
Figura 11: espectros Raman do pigmento branco presente na cerâmica 6090 e da referência [17] para o laser 633 nm.....	32
Figura 12: espectros Raman do pigmento branco presente na cerâmica 6090 e da referência [45] para o laser 785 nm.....	34
Figura 13: espectros Raman da referência [14], do pigmento preto da amostra 6679 e do negro de fumo para o laser 633 nm.....	35
Figura 14: espectros Raman dos pigmentos vermelhos das amostras 6605, 6679 e da referência [14] para o laser 633 nm.....	36
Figura 15: espectros Raman das regiões escuras da amostra 6090, das cerâmicas escura das amostras 6605 e 6679 e do negro de fumo para o laser 633 nm.....	38
Figura 16: espectros Raman dos pontos brancos presentes nas cerâmicas das amostras 6090, 6679, 6605 e da referência [15], para os lasers 633 e 785 nm. O <i>inset</i> mostra um espectro do quartzo para o laser 633 nm [57].....	39
Figura 17: espectro EDX dos pontos brancos presentes na cerâmica da amostra 6090.....	40

Figura 18: termogravimetria da amostra 6679.....	41
Figura 19: termogravimetria da amostra 6605.....	42
Figura 20: TG/DTG da cerâmica escura da amostra 6605.....	43
Figura 21: termogravimetria da amostra 6090.....	44
Figura 22: espectros de absorção FTIR de uma referência [62] e das amostras cerâmicas 6090 (pigmento branco), 6605 (pigmento vermelho) e 6679 (pigmentos vermelho e preto).....	46
Figura 23: ampliação dos espectros de absorção FTIR apresentados na Figura 17 correspondentes às amostras cerâmicas para os diferentes pigmentos.....	46
Figura 24: espectros de absorção FTIR da cerâmica 6090 que possui decoração com o pigmento branco. O <i>inset</i> detalha a região de 1200 a 500 cm ⁻¹	48
Figura 25: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6679 para o laser 633 nm.....	51
Figura 26: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6679 para o laser 785 nm.....	51
Figura 27: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6605 para o laser 633 nm.....	52
Figura 28: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6605 para o laser 785 nm.....	53
Figura 29: espectros Raman das regiões claras da borda da amostra 6605 para o laser 633 nm.....	54
Figura 30: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6090 para o laser 633 m.....	54
Figura 31: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6090 para o laser 785 m.....	55

SUMÁRIO

Apresentação.....	13
Capítulo I – Introdução.....	15
1. Uso da Espectroscopia Raman em Arte e Arqueologia.....	15
2. Espalhamento Raman.....	19
3. Absorção no Infravermelho.....	21
Capítulo II – Procedimento Experimental.....	22
1. Amostras.....	22
1.1. Seleção das Amostras.....	24
1.2. Corte Transversal.....	25
2. Espectroscopia Micro-Raman.....	27
3. Termogravimetria (TG).....	28
4. Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	28
5. Espectroscopia de Absorção FTIR.....	28
Capítulo III – Resultados e Discussão.....	29
1. Análise Preliminar.....	29
2. Pigmentos.....	31
2.1. Pigmento Branco.....	31
2.2. Pigmento Preto.....	35
2.3. Pigmento Vermelho.....	36
3. Aditivos.....	37
3.1. Carvão	37
3.2. Quartzo.....	39
4. Termogravimetria (TG).....	40
5. Espectroscopia de Absorção FTIR.....	45
6. Confecção das Cerâmicas Arqueológicas da Lagoa São Paulo – 02: uma Proposta.....	49
6.1. Cerâmica 6679.....	51
6.2. Cerâmica 6605.....	52
6.3. Cerâmica 6090.....	54
Capítulo IV – Conclusões.....	57
Referências.....	59

APRESENTAÇÃO

A arqueologia tem como propósito a obtenção do maior número de informações possíveis de artefatos únicos e, por muitas vezes, frágeis. Por este motivo há a necessidade do uso de técnicas que respeitem a integridade das amostras. Dentre estas técnicas destaca-se a espectroscopia micro-Raman, a qual permite a obtenção de informações químicas pela aquisição de espectros da luz espalhada (inelasticamente) por até mesmo um único grão de amostra, complementada por imagem óptica a partir do acoplamento microscópio óptico/espectrógrafo Raman.

Uma peça arqueológica pode ser vista como um elemento cronológico que ajudaria determinar a idade da cultura do objeto de estudo; um elemento de valor estético; ou um instrumento para compreender o pensamento, os valores e a própria sociedade a que pertenceram. Deste modo, a classificação de materiais arqueológicos é um dos meios utilizados para estudar o sistema sociocultural de povos antigos, numa tentativa de reconstituir sua história. O Centro de Museologia, Antropologia e Arqueologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente, coordenado pela professora Ruth Künzli, desenvolve projetos de resgate arqueológico, como é o caso do Sítio Arqueológico Lagoa São Paulo – 02 descoberto em 1993, e localizado no município de Presidente Epitácio, SP, às margens do rio Paraná. Este sítio possui fragmentos cerâmicos de diferentes formas e tamanhos que apresentam forte influência de traços da cultura Guarani.

Esta dissertação de mestrado aplica a potencialidade da espectroscopia micro-Raman na investigação de amostras cerâmicas do Sítio Arqueológico Lagoa São Paulo – 02 com o objetivo de contribuir com os estudos das cerâmicas arqueológicas do Centro de Museologia, Antropologia e Arqueologia da FCT – UNESP. Foram estudados os pigmentos utilizados na fabricação destes artefatos cerâmicos, bem como a análise da composição das cerâmicas para entender como estes artefatos foram confeccionados. Desta forma, este trabalho pode auxiliar

em outras pesquisas, como organização interna do sítio, interpretações sociológicas, análises funcionais e estilísticas dos vestígios materiais, além de contribuir para o resgate do patrimônio cultural nacional. A inserção do nosso grupo de pesquisa neste tema e a partir de uma colaboração interdisciplinar com as professoras Ruth Künzli e Ana Maria Osório Araya Balan, ambas da FCT, também é parte dos objetivos deste trabalho.

Estrutura da Monografia para Qualificação de Mestrado

Esta monografia para qualificação de mestrado está estruturada de forma que o capítulo I traz uma revisão da literatura sobre as pesquisas na área de arqueologia utilizando métodos analíticos, principalmente a espectroscopia Raman. Os princípios básicos das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho de mestrado também são descritos no capítulo I. O capítulo II aborda os procedimentos experimentais utilizados começando pelas amostras estudadas, passando pela forma de preparo delas para a realização das análises e se estendendo até as caracterizações micro-Raman, TG, FTIR e EDX. A apresentação e discussão dos resultados são feitas no capítulo III e abrangem as análises por espectroscopia micro-Raman, EDX, TG e FTIR. A partir destes dados, baseando-nos na literatura e no contexto arqueológico destas amostras, procurou-se identificar os pigmentos e aditivos e propor uma possível metodologia utilizada na confecção das cerâmicas arqueológicas (seção 6, capítulo III). O capítulo IV contém as conclusões.

CAPÍTULO I

Introdução

1. Uso da Espectroscopia Raman em Arte e Arqueologia

A introdução da espectroscopia Raman no estudo do patrimônio histórico é um campo de pesquisa essencialmente interdisciplinar, envolvendo historiadores, arqueólogos, trabalhadores de museus, físicos e químicos, entre outros, que buscam consolidar a interação ciência/arte visando a fusão de conhecimentos e técnicas diferentes e complementares para análise não destrutiva de bens móveis e imóveis. Esta interação é possível graças às melhorias tecnológicas com o desenvolvimento de equipamentos móveis, já que muitos objetos não podem ser removidos de museus [1] ou são imóveis por natureza, pois fazem parte de monumentos arquitetônicos [2]. O aparato móvel consiste em elementos que podem ser movidos facilmente, sendo composto por um espectrômetro, lasers, uma sonda de fibra óptica e um computador que registra as análises. A utilização de sondas é possível, pois a espectroscopia Raman é baseada em radiação incidente e espalhada, geralmente no visível ou infravermelho próximo, que pode ser transmitida por uma distância considerável (até 100 m ou mais) por meio de fibras óticas. Estas sondas são compostas de fibras óticas iluminadoras conectadas a lente objetiva do microscópio e responsáveis por levar radiação até a amostra e fibras óticas coletoras capazes de transmitir a radiação espalhada até o monocromador do espectrógrafo [3].

O trabalho realizado por Vandenabeele e colaboradores [4] mostra que o uso da espectroscopia Raman na investigação de antiguidades e objetos de arte tem crescido exponencialmente. O artigo, além de tratar dos tipos de estudos realizados na última década, focaliza a quantidade e a evolução de grupos de pesquisa e publicações neste campo e deixa clara a importância que a técnica Raman tem neste contexto. Previamente, as aplicações desta

técnica estavam limitadas pela pouca eficiência do dispositivo, levando a possível degradação da amostra pela irradiação do laser, e/ou estado de preservação do material, gerando um baixo sinal Raman e altos sinais de fluorescência [5]. Um modo alternativo é o aumento do sinal Raman por espalhamento Raman amplificado em superfície (efeito SERS). Esta técnica oferece a oportunidade de obter espectros Raman de materiais altamente fluorescentes e também de micro-amostras, permitindo sua aplicação para trabalhar em arte e tinturas [6].

Com o avanço desta área de pesquisa fez-se necessária a sistematização destes estudos na forma de bases de dados ou bibliotecas espectrais para análise de espectros de substâncias desconhecidas através de comparação. Uma das primeiras bibliotecas espectrais publicadas por Clark [7], apresenta a avaliação dos espectros Raman de 56 pigmentos inorgânicos examinados usando excitação com laser de HeNe (632,8 nm) e Ar^+ (514,5 nm). Outras grandes bibliotecas espectrais são o projeto COLORAMAN [8] e o banco de dados de Clark e Burgio [9].

A aplicação da técnica Raman em arte e arqueologia pode complementar o estudo artístico de obras, pois se utiliza de métodos científicos para caracterizar e identificar os materiais empregados na composição dos artefatos. A análise de pigmentos por espectroscopia Raman vem sendo realizada para pigmentos sobre papel, como papiros egípcios [10], iluminuras medievais [11], manuscritos chineses [12] e persas [13], além de peças arqueológicas egípcias [14], artes sacras [15,16] e fragmentos arqueológicos cerâmicos [17]. Neste contexto, esta técnica é capaz de investigar e assim proporcionar informações sobre a paleta característica do artista, do uso de misturas destes materiais e assim contribuir para a verificação de autenticidade da obra e critérios para procedimentos de conservação e restauração.

No caso dos papiros egípcios [10] foram analisados seis papiros por espectroscopia micro-Raman para estabelecer a paleta utilizada e assim verificar a autenticidade da obra. Os

papiros eram considerados retratos da rainha Cleópatra que viveu no século I a.C. Com os estudos foi possível verificar que a paleta dos seis papiros era principalmente composta de pigmentos modernos, como no caso dos pigmentos brancos e azuis. Os espectros Raman da mistura destes dois pigmentos correspondem a giz e ftalocianina azul ($\text{Cu}[\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8]$), a qual foi sintetizada pela primeira vez na Inglaterra em 1927. Portanto não poderia ter sido usada pelos egípcios na fabricação destes papiros há três milênios atrás. O pigmento azul mais comum normalmente descoberto em artefatos egípcios antigos autênticos é o azul egípcio, uma combinação sintética que contém várias fases, como *cuprorivaite*, $\text{CaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$, cobre *wollastonite*, $(\text{CaCu})_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$, sílica (SiO_2) e vidro. Todos os outros pigmentos identificados envolvem materiais que não estavam disponíveis no Egito antigo.

Artefatos arqueológicos da coleção do Museu Manchester associados a práticas funerárias no Egito Antigo foram estudados por Edwards e colaboradores [14] com o objetivo de estabelecer a identificação dos pigmentos e informações que possibilitem a interpretação da construção dos artefatos. As peças são fragmentos de múmias e tampas de caixões decoradas que datam do Novo Reino ao período greco-romano, 3900-1800 anos a.C. Utilizou-se neste estudo a caracterização não destrutiva com excitação no vermelho (Raman) e no infravermelho próximo (FT-Raman). Um dos problemas encontrados para as análises desses artefatos foi a fluorescência devido aos compostos orgânicos e a degradação. No entanto, puderam ser obtidas informações sobre os pigmentos utilizados, dentre eles foram identificados a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para o vermelho, mistura de hematita e calcita (CaCO_3) para o rosa, carvão para o preto e verde egípcio para o verde.

Outro estudo realizado por Edwards e colaboradores [15] foi a identificação de pigmentos de decorações da Igreja de Nossa Senhora de Egmonton (Reino Unido). Trata-se da investigação da paleta de um famoso arquiteto eclesiástico, John Ninian Comper (1864-1960), que realizou construções e restaurações de mais de 500 igrejas e duas cores levam seu nome, o verde Comper

e o vermelho Comper. As amostras foram extraídas das decorações usando um bisturi e foram analisadas por espectroscopia Raman. As cores "vermelho Comper" e "verde Comper" foram atribuídas às misturas de vermelhão (HgS) e baritina (BaSO_4), e azul prussiano ($\text{Fe}_7\text{N}_{18}\text{C}_{18}$) e amarelo cromo (PbCrO_4), respectivamente. Outros componentes da paleta contêm uma série de pigmentos brancos, incluindo misturas de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4) e calcita. As amostras vermelhas mostram evidências de hematita e as amarelas de estanho e chumbo II.

Outros estudos estão voltados para análises de fragmentos arqueológicos cerâmicos, como é o caso do estudo de fragmentos cerâmicos exumados da necrópole Ibérica de Cabezo Lucero (Espanha) [17]. As amostras investigadas pertencem ao período que vai do final do século V até a primeira metade do século IV a.C. As análises Raman identificaram o pigmento preto como magnetita (Fe_2O_3), o vermelho como hematita e o branco como alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Pesquisas em identificação de pigmentos abordam pinturas em telas [18], materiais cerâmicos [19] e pinturas rupestres [20,21]. O problema encontrado na investigação da paleta utilizada pelo artista no estudo de estátuas policromáticas [20] é o fato de estas estátuas encontrarem-se expostas a ambientes não controláveis, ao contrário de museus, bibliotecas e outros que são protegidos das mudanças climáticas e danos ambientais.

A metodologia científica na conservação de patrimônio cultural é muito importante também para evitar enganos no trabalho de restauração. Devido aos altos custos dos métodos de restauração, é essencial determinar o tratamento mais apropriado. Desse modo, o objetivo de alguns autores consiste em identificar produtos de degradação em obras de arte [22], artefatos de madeira [23], papel [24] e têxtil [25]. Edward e colaboradores [25] realizaram um estudo através de espectroscopia Raman de uma vela de navio considerada tesouro têxtil da Inglaterra, pois foi a única que restou da batalha de Trafalgar durante o século XIX. Os

resultados das análises não destrutivas da espectroscopia Raman mostraram novas informações sobre a degradação de fibras feitas de linho e sugeriram meios de monitorar a deterioração têxtil. Os espectros referem-se a degradação hidrolítica e oxidativa do polímero de celulose fibroso componente da matriz das fibras do biocomposto. O envelhecimento acelerado observado na vela analisada pode ter ocorrido devido às condições operacionais de exposição do artefato.

Um estudo recente realizado por Castro e colaboradores [26] apresenta uma avaliação de algumas técnicas de espectroscopia vibracional a serviço de arqueologia industrial. Particularmente na indústria de papel de parede, as técnicas utilizadas foram as espectroscopias FTIR, usada para avaliar o grau da degradação da celulose, e espalhamento Raman, usada na determinação de pigmentos. Dentre as demais técnicas complementares utilizadas para auxiliar os estudos de obras de arte estão fluorescência de raio-X (XRF), difração de raio-X (XRD), microscopia ótica, além de técnicas de análises térmicas, como calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Porém, a técnica Raman é a que mais se destaca quando se considera que a integridade do objeto é um fator determinante na adoção de uma investigação.

2. Espalhamento Raman

A partir do espectro da radiação eletromagnética pode-se inferir o mecanismo envolvido em cada técnica espectroscópica a partir da energia (que é proporcional à frequência) da radiação eletromagnética absorvida, espalhada ou emitida pelas moléculas que interagem com a radiação incidente. A energia cinética de uma molécula envolve não só a translação da molécula em si, mas também a movimentação de seus elétrons, a vibração de seus átomos e sua rotação [27]. Consequentemente, além das transições entre níveis eletrônicos, devem-se levar em consideração também as transições oriundas de vibrações e rotações, cujas energias envolvidas decrescem nesta sequência. Tipicamente energias de

transições eletrônicas são da ordem de 10^0 eV, de vibrações moleculares da ordem de 10^{-2} eV e de rotação algo em torno de 10^{-5} eV [3,28]. Quando as vibrações moleculares resultam em alterações do momento de dipolo da molécula, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem-se induzir transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a incidência de radiação eletromagnética com energia adequada, ou seja, energia da ordem daquela das vibrações moleculares.

No espalhamento Raman, a radiação incidente, geralmente no visível, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, daí o espalhamento Raman ser conhecido também como espalhamento inelástico da luz, devendo induzir este processo uma variação na polarizabilidade da molécula a partir da radiação incidente [3,28]. A diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do espectro infravermelho. Ainda no caso Raman, outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando os estados estacionários final e inicial são os mesmos, diz-se que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as frequências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia. No caso contrário, ou seja, quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes [29]. Quando a energia da radiação incidente coincide com uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de 10^6) [29,30]. Por outro lado, a seção de choque do espalhamento Raman é pequena e limita a utilização desta técnica para filmes finos (de monocamadas a espessuras

nanométricas). Porém, a deposição dos filmes sobre superfícies metálicas rugosas pode permitir o estudo destes filmes finos, pois promove a amplificação do sinal Raman de um fator entre 10^3 e 10^7 nos casos mais comuns. Tal processo é denominado espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) [31,32,33]. A Figura 1 apresenta um diagrama de energia resumindo as transições relacionadas com absorções eletrônicas e vibracionais e espalhamento Raman e Raman ressonante.

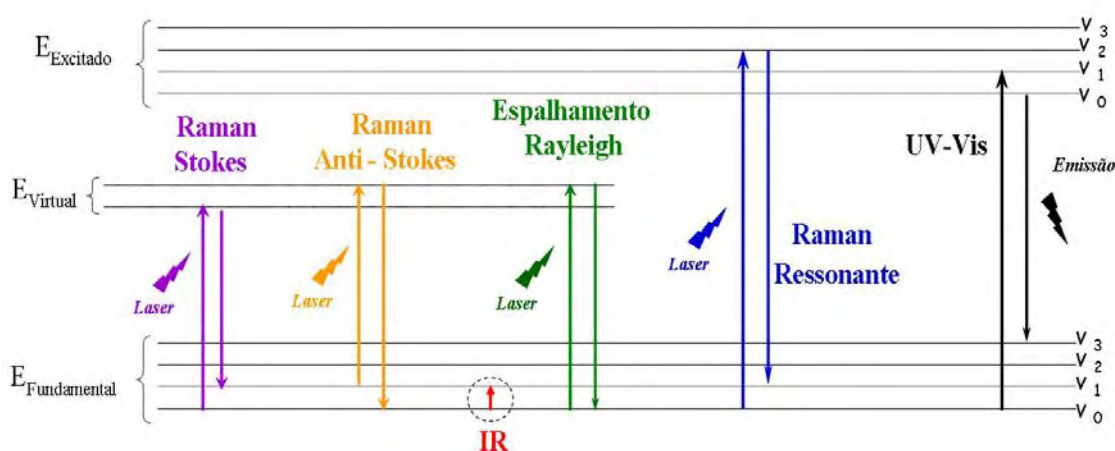


Figura 1: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

3. Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica complementar à espectroscopia Raman na medida em que também se refere aos modos de vibração molecular, de forma que modos de vibração que podem ser observados via espalhamento Raman podem não ser via absorção no infravermelho e vice-versa, o que é determinado pelas regras de seleção [3,28]. Porém, ambas as técnicas espectroscópicas envolvem mecanismos físicos diferentes. Como diz o próprio nome, uma refere-se ao espalhamento da luz e a outra à absorção desta radiação. Quando a energia da radiação incidente está em ressonância com a energia de vibração de uma determinada ligação química

da molécula, a radiação incidente é absorvida por esta ligação [3,28], ou, em outras palavras, quando o dipolo oscilante referente a uma determinada ligação química se encontra em fase com o campo elétrico da radiação incidente ocorre à transferência de energia da radiação para a molécula resultando em uma transição vibracional.

CAPÍTULO II

Procedimento Experimental

1. Amostras

As amostras cerâmicas estudadas neste trabalho foram fornecidas pelo Centro de Museologia, Antropologia e Arqueologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente, as quais são oriundas do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02 localizado no município de Presidente Epitácio, SP, às margens do rio Paraná. A Figura 2 mostra a localização do sítio Lagoa São Paulo – 02.

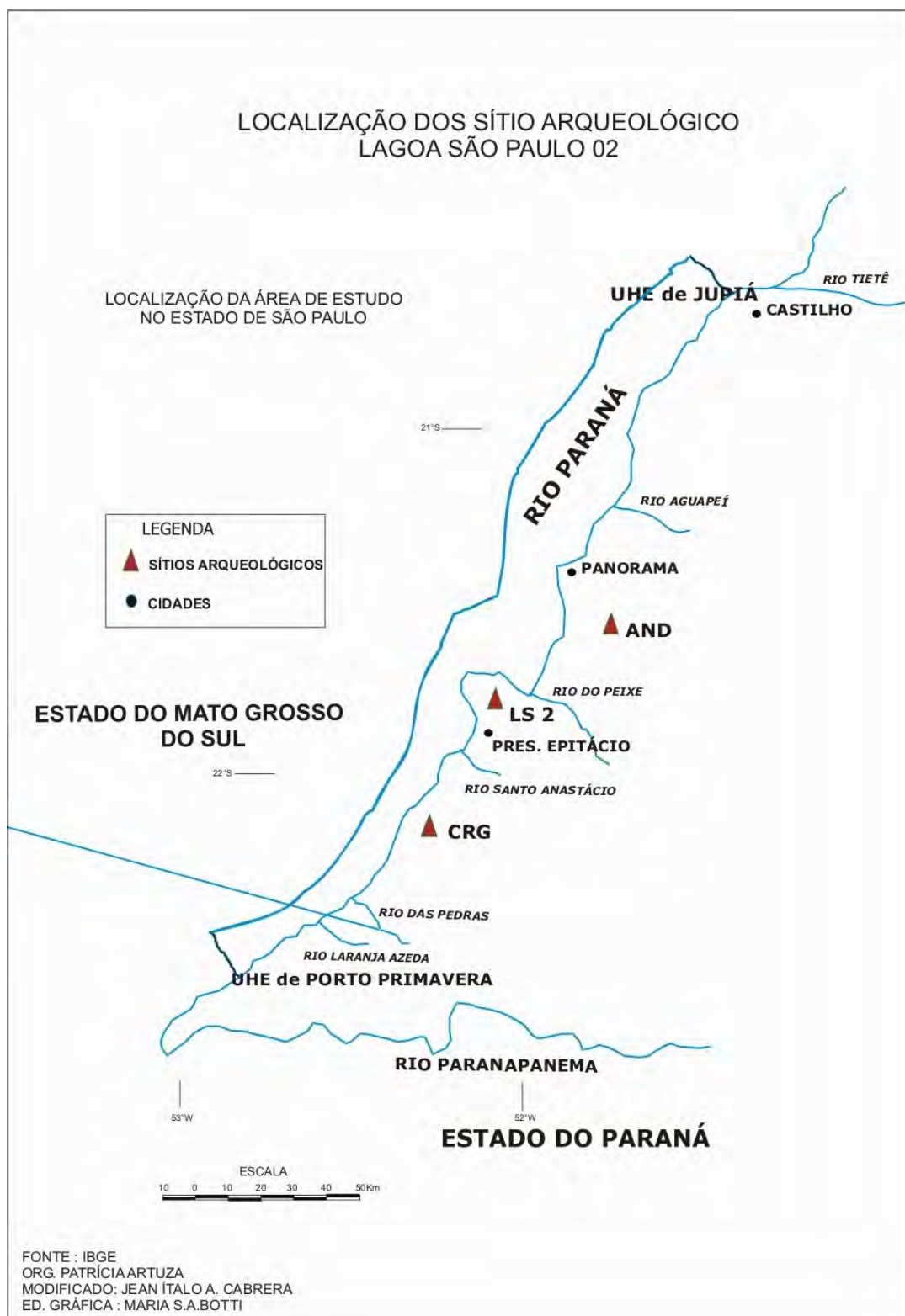


Figura 2: localização do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02.

A Figura 3 mostra o material arqueológico coletado, o qual consiste em fragmentos cerâmicos de diferentes tamanhos e decorações. Tais artefatos apresentam forte influência de

traços da cultura Guarani e, provavelmente, foram confeccionados por populações lavradoras seminômades que teriam habitado o local por quatro ou cinco anos, construindo cabanas e formando aldeias [34]. Trata-se de uma população ceramista que utilizava vasilhas cerâmicas para cozinhar e armazenar alimentos, além de urnas, onde enterrava alguns de seus mortos. O material foi datado de 1050 A.P.¹ pelo método do Carbono 14 [35].



Figura 3: fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02.

1.1. Seleção das Amostras

A seleção das amostras para este trabalho foi feita de acordo com as diferentes decorações, ou seja, existem três pigmentos usados na confecção dos artefatos, o pigmento preto, o vermelho e o branco. Foi escolhida uma amostra para representar cada decoração e a Figura 4 mostra fotos das cerâmicas 6679 que possui o pigmento preto (a) e vermelho (b), 6090 que possui o pigmento branco (c) e 6605 que possui o pigmento vermelho (d).

¹ Antes do Presente

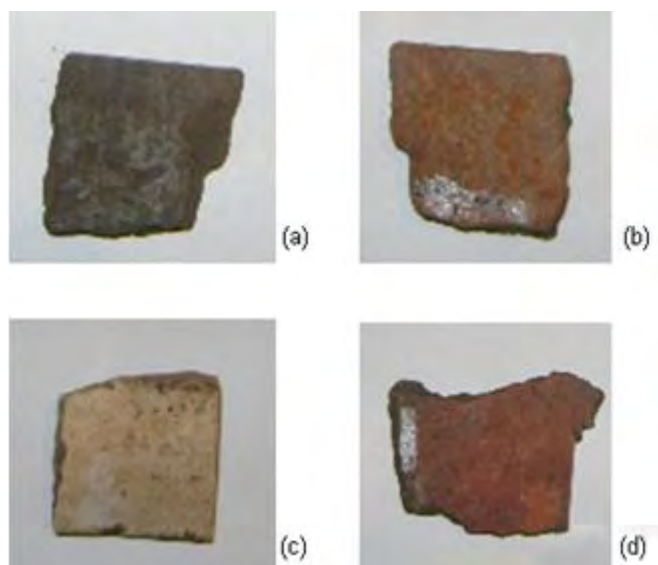


Figura 4: amostras da Lagoa São Paulo – 02: (a) 6679 – pigmento preto, (b) 6679 – pigmento vermelho, (c) 6090 – pigmento branco e (d) 6605 – pigmento vermelho.

1.2. Corte Transversal

Para realizar os estudos da composição das cerâmicas, ou seja, comparação das diferenças entre a superfície e o corpo cerâmico para a determinação da presença de aditivos e a identificação dos pigmentos, as amostras foram cortadas em pequenos pedaços com aproximadamente 2 mm de espessura, através de uma Minitom Struers para cortes de precisão no laboratório coordenado pela professora Dra. Ana Maria O. A. Balan, DFQB-FCT. As Figuras 5-7 mostram no canto superior esquerdo a foto da superfície da amostra e no centro uma foto ampliada do corte transversal com a descrição das regiões presentes em cada cerâmica.

A Figura 5 apresenta o corte transversal da cerâmica 6679 que apresenta decoração com o pigmento preto em uma superfície e o pigmento vermelho na superfície oposta. Nota-se que a cerâmica apresenta coloração escura na parte predominante, denominada cerâmica escura, e alguns pontos brancos distribuídos na amostra.

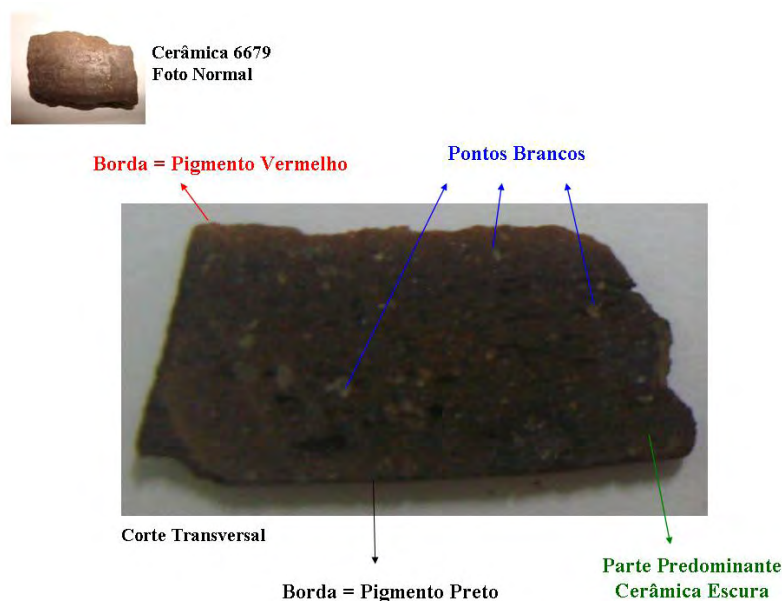


Figura 5: corte transversal da cerâmica 6679.

A Figura 6 mostra o corte transversal da cerâmica 6605 que apresenta decoração com o pigmento vermelho na superfície. No corte transversal pode-se observar uma região clara próxima a borda, cerâmica escura predominante e alguns pontos brancos.



Figura 6: corte transversal da cerâmica 6605.

Figura 7 mostra o corte transversal da cerâmica 6090 que apresenta decoração com o pigmento branco na superfície. Esta amostra apresenta, no corte transversal, uma coloração

predominantemente clara, denominada cerâmica clara, uma região cinza central e algumas regiões escuras na amostra.

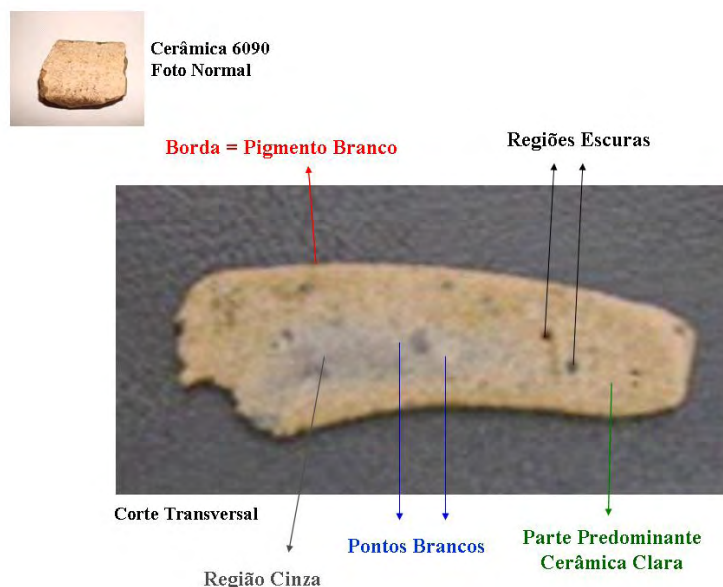


Figura 7: corte transversal da cerâmica 6090.

2. Espectroscopia Micro-Raman

Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com um microscópio Leica série DMLM, o qual permite focar as amostras com resolução espacial de até $1\text{ }\mu\text{m}^2$, detector CCD Peltier e plataforma móvel (XYZ), cujo passo mínimo é de $0.1\text{ }\mu\text{m}$, onde são colocadas as amostras. Foram utilizados lasers em 3 comprimentos de onda (514,5; 633 e 785 nm) cuja potência máxima incidida nas amostras era da ordem de μW . O espectrógrafo é equipado com redes de difração com 2400, 1800 e 1200 linhas/mm permitindo que os espectros sejam coletados com uma resolução de cerca de 4 cm^{-1} . Várias porcentagens da máxima potência do laser e acumulações foram utilizadas para se chegar ao espectro com a relação sinal/ruído mais adequada. A aquisição e tratamento dos dados foram feitos no programa WIRE, versão 9.0.

3. Termogravimetria (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas no laboratório coordenado pelo professor Dr. Aldo E. Job, DFQB-FCT, utilizando o equipamento da marca NETZSCH modelo 242C, com faixa de temperatura de ambiente até 900°C, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (20 mL/min) e panelinha de alumina. A massa utilizada para cada análise foi de aproximadamente 6,0 mg.

4. Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

As medidas de EDX foram realizadas no laboratório coordenado pelo professor Dr. Jose Antonio de Saja, Universidade de Valladolid, Espanha, em um equipamento JEOL modelo JSM-820, sendo que as amostras não passaram por nenhum tratamento prévio.

5. Espectroscopia de Absorção FTIR

As medidas de FTIR foram realizadas no laboratório coordenado pelo professor Dr. Aldo E. Job, DFQB-FCT, utilizando-se um espectrômetro Bruker modelo Vector 22 que opera de 2,5 a 25 μm (4.000 a 400 cm^{-1}). As medidas de FTIR foram obtidas com 128 *scans* e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Medidas usando esta técnica foram realizadas utilizando pastilhas de KBr (modo de transmissão). Para isso dispersou-se de 1 a 2 mg dos pigmentos extraídos da superfície das amostras em matrizes de KBr.

CAPÍTULO III

Resultados e Discussão

1. Análise Preliminar

A primeira análise Raman das amostras foi realizada diretamente nas superfícies dos fragmentos cerâmicos, sem preparação, ou seja, as amostras foram colocadas no espectrógrafo e foram obtidos espectros de sua superfície. As Figuras 8-10 mostram as microscopias e os espectros Raman da superfície das amostras 6679, 6605 e 6090 com os lasers 514,5; 633 e 785 nm. As Figuras 8-10 mostram que a primeira análise não forneceu resultados significativos para identificar os pigmentos das amostras. O único laser que revelou algum resultado foi o 785 nm, apresentado na Figura 10; porém não o suficiente para identificar o pigmento.

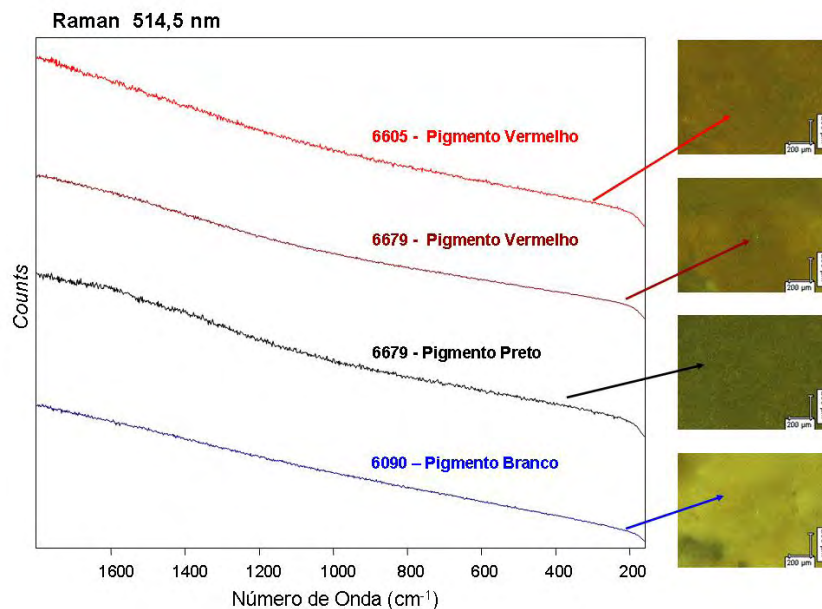


Figura 8: espectros Raman obtidos da superfície das amostras 6605, 6679 e 6090, utilizando o laser 514,5 nm.

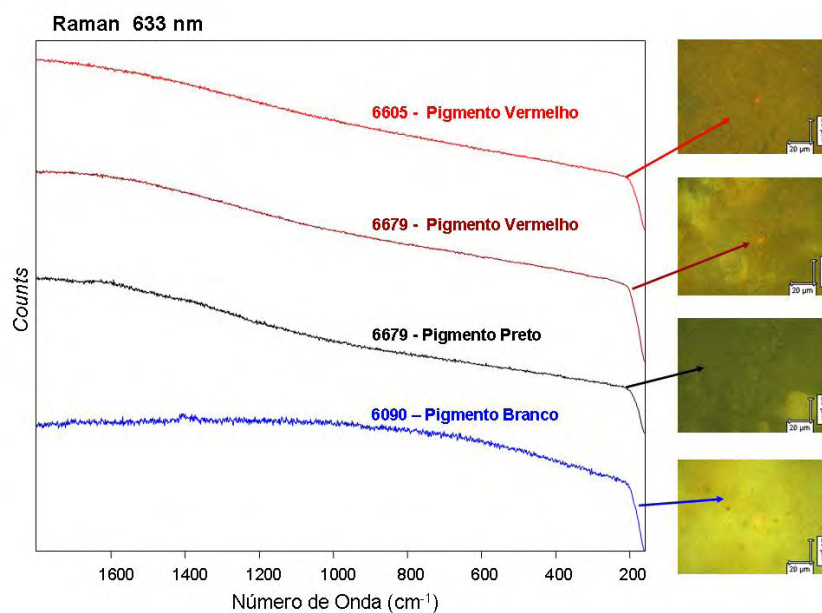


Figura 9: espectros Raman obtidos da superfície das amostras 6605, 6679 e 6090, utilizando o laser 633 nm.

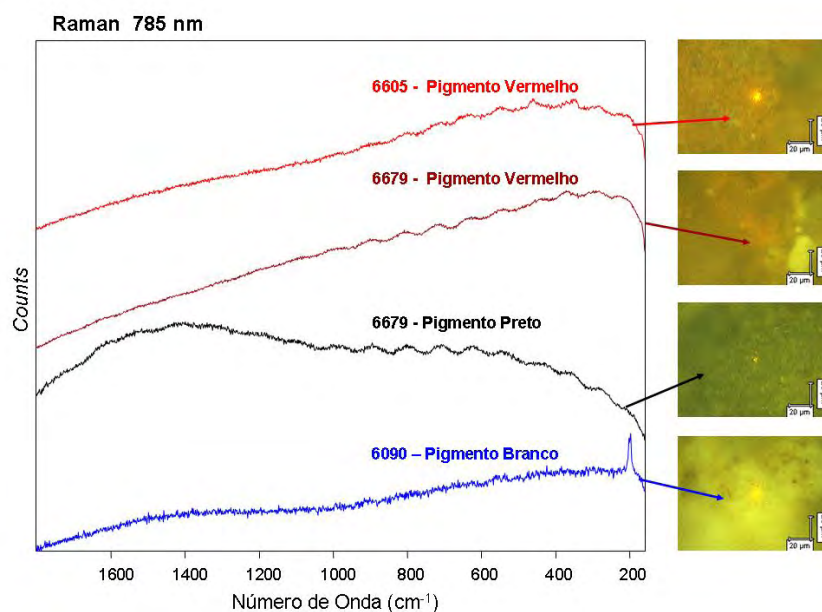


Figura 10: espectros Raman obtidos da superfície das amostras 6605, 6679 e 6090, utilizando o laser 785 nm.

É importante salientar que a classificação do material arqueológico é um dos meios utilizados para estudar o sistema sociocultural das populações indígenas, numa tentativa de reconstituir sua história. Para isso, estudos são voltados para a análise de cerâmicas arqueológicas e as metodologias mais comuns adotadas são a determinação da presença de aditivos por meio da comparação das diferenças entre a superfície e o corpo cerâmico, além

da avaliação das substâncias que constituem o pigmento que está fixado na sua superfície. Por aditivos entende-se a presença de fibras vegetais, conchas, ossos e grãos de quartzo adicionados como materiais antiplásticos naturalmente encontrados nas argilas da região [36]. Antiplásticos podem ser definidos como “todo material não plástico utilizado na preparação da argila” [34] e apresentam quatro funções principais: evitar o rachamento quando do cozimento, facilitar uma secagem homogênea e, ao mesmo tempo, reduzir a porosidade e diminuir a plasticidade. Porém, um excesso destes antiplásticos pode reduzir demasiadamente a plasticidade a ponto de impedir a modelagem do vaso [37]. Os aditivos comumente utilizados no caso dos Guaranis eram cacos de rochas moídos, carvão e restos de madeira [34].

A partir dos resultados inconclusivos da primeira análise, a consulta à literatura sobre análises de cerâmicas arqueológicas e outros estudos da professora Ana Maria O. A. Balan com as amostras do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02, fez-se necessário adotar a metodologia de corte transversal das amostras para estudar a composição das cerâmicas, além da identificação dos pigmentos da superfície. A metodologia utilizada no corte transversal está descrita no Capítulo II, seção 1.2.

2. Pigmentos

2.1. Pigmento Branco

A Figura 11 mostra o espectro Raman do pigmento branco utilizado na decoração da amostra 6090 e dois espectros de uma referência [17] para o laser 633 nm. Os espectros de referência correspondem a amostras de fragmentos cerâmicos exumados da necrópole Ibérica de Cabezo Lucero (Espanha).

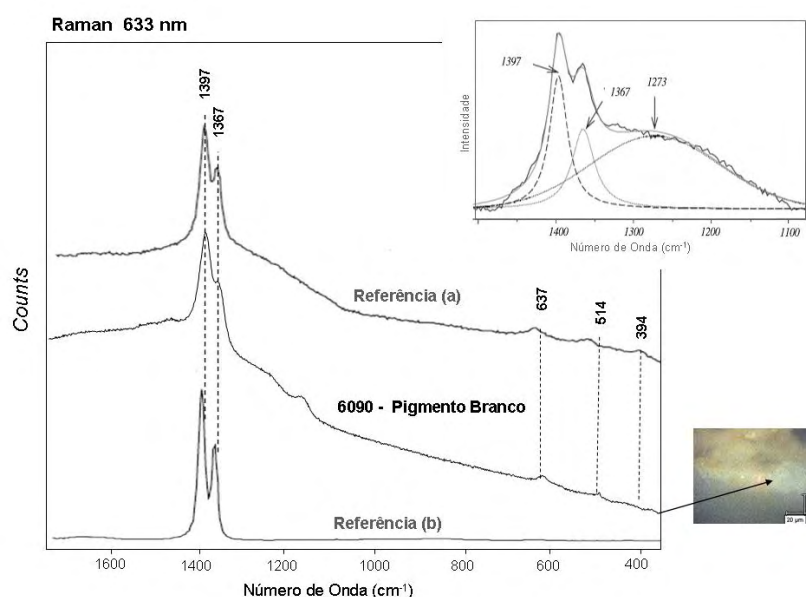


Figura 11: espectros Raman do pigmento branco presente na cerâmica 6090 e da referência [17] para o laser 633 nm.

Pérez e Esteve-Tébar [17] atribuem as bandas em 1367 e 1397 cm^{-1} à presença de alumina na fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (espectro referência (b)). Já a banda larga com centro em 1273 cm^{-1} (*inset* da Figura 11) é atribuída à presença de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17]. A alumina é extraída do minério de bauxita, que possui em sua composição óxido de alumínio (alumina), óxidos de ferro e óxidos de titânio (anatásio - TiO_2). As duas fases da alumina podem ser explicadas pela degradação térmica da bauxita. Além disso, o espectro também mostra as bandas em 394, 514 e 637 cm^{-1} , as quais foram atribuídas à presença do óxido de titânio (anatásio) [17]. Porém, não foi encontrado na literatura outro trabalho que confirmasse este estudo da alumina utilizada como pigmento branco. Ao contrário, o que se encontram são trabalhos reportando a ausência de sinal Raman deste material [38,39]. Inclusive para medidas de espalhamento Raman realizadas no DFQB para amostras de alumina gentilmente cedidas pelos responsáveis do laboratório de Ensino de Química da FCT também não foi obtido sinal Raman (resultado não mostrado).

Por outro lado, é bem documentado na literatura que as bandas em 1367 e 1397 cm^{-1} são em realidade provenientes da fluorescência da alumina causada pelo efeito piezo espectroscópico

(*Piezo Spectroscopic* - PS). Este efeito se baseia na sensibilidade dos íons substitucionais às mudanças de estresse no campo cristalino local da rede hospedeira [40]. Por exemplo, a alumina possui a estrutura cristalográfica da safira com íons de oxigênio ordenados em um arranjo hexagonal e os íons de alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos. Íons de cromo (Cr^{3+}) são impurezas substitucionais naturais em alumina, mais especificamente o Cr^{3+} substitutos para Al^{+3} e, neste caso, o octaedro de íons de oxigênio em torno de um único íon Cr^{3+} não é perfeitamente simétrico devido à uma distorção trigonal ao longo de um eixo cartesiano. O espectro da emissão (luminescência) devido ao Cr^{3+} na estrutura da safira é caracterizada por duas linhas intensas e agudas, ou seja, as bandas 1367 e 1397 cm^{-1} , o que mostra o efeito PS [41]. Desta forma, a alumina pode sim estar presente na amostra.

Em conversa com a professora Ruth Künzli, de acordo com dados arqueológicos do Centro de Museologia, Antropologia e Arqueologia, o material utilizado pelos Guaranis para a decoração em branco era o caulim que eles encontravam presentes nas argilas da região [42,37]. O caulim é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [43,44]. Na busca pelos elementos que venham a compor o pigmento branco, a Figura 12 apresenta o espectro Raman do pigmento branco utilizado na decoração da amostra 6090 e o espectro de uma referência [45] para o laser 785 nm . A referência corresponde ao estudo de pigmentos utilizados na decoração de cerâmicas pré-histórica Anasazi.

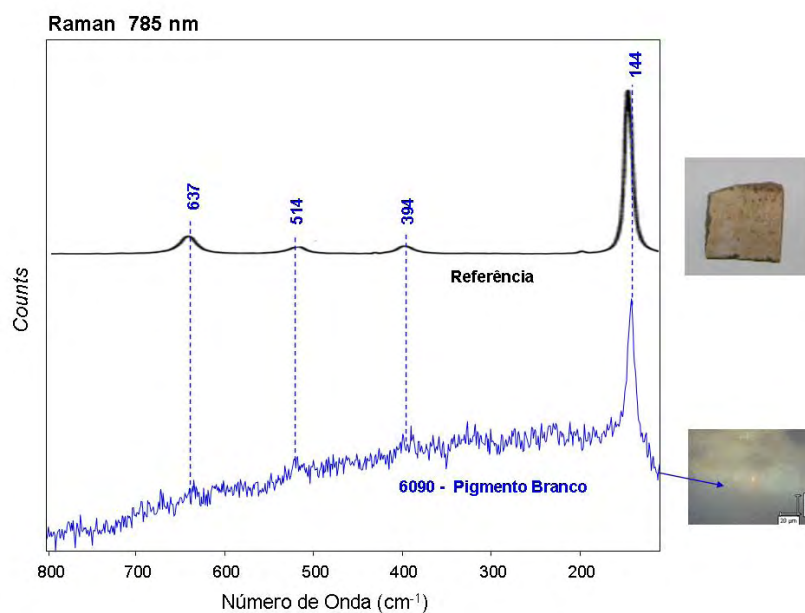


Figura 12: espectros Raman do pigmento branco presente na cerâmica 6090 e da referência [45] para o laser 785 nm.

O espectro Raman para o laser 785 nm do pigmento branco deu origem a uma banda muito intensa em torno de 144 cm^{-1} . Esta banda, juntamente com outras menos intensas em 394, 514, e 637 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos vibracionais da estrutura do anatásio (óxido de titânio) [45]. Vale ressaltar que para o laser 633 nm o espectro do pigmento branco também apresentou as bandas 394, 514 e 637 cm^{-1} (Figura 11). Anatásio é um componente comum dos minerais do solo e está frequentemente presente como constituinte acessório em caulins [45,46]. Tem sido relatado por outros pesquisadores [46,47] que as bandas Raman de minerais de argila, ou seja, silicatos, são muitas vezes mascaradas na presença de anatásio. No caso do caulim, especificamente, espera-se encontrar duas bandas Raman características em 3621 e 3696 cm^{-1} [48,49], o que não foi observado para a amostra 6090. De acordo com Murad [46] isto pode ser devido ao fato da forte ligação covalente Ti-O apresentar bandas Raman intensas, enquanto silicatos são espalhadores pouco eficientes de radiação Raman [46,47]. Além das bandas 3621 e 3696 cm^{-1} , a caulinita apresenta banda para baixa frequência, como o caso da banda 130 cm^{-1} [50], porém o espectro do pigmento branco na Figura 12 não pode ser obtido até tal frequência.

Portanto, a presença do caulim (caulinita) na amostra 6090 é uma possibilidade que também deve ser considerada. Na realidade, os resultados de TG apresentados na seção 4 e os resultados de FTIR apresentados na seção 5 sugerem a utilização do caulim como pigmento branco e os resultados de Raman na seção 6 e TG (seção 4) sugerem a presença da alumina tanto no corpo cerâmico quanto na decoração.

2.2. Pigmento Preto

A Figura 13 apresenta os espectros Raman da referência, o qual corresponde a fragmentos arqueológicos egípcios [14], do pigmento preto da amostra 6679 e do negro de fumo para o laser 633 nm. O espectro do negro de fumo foi obtido no DFQB e incluído para comparação.

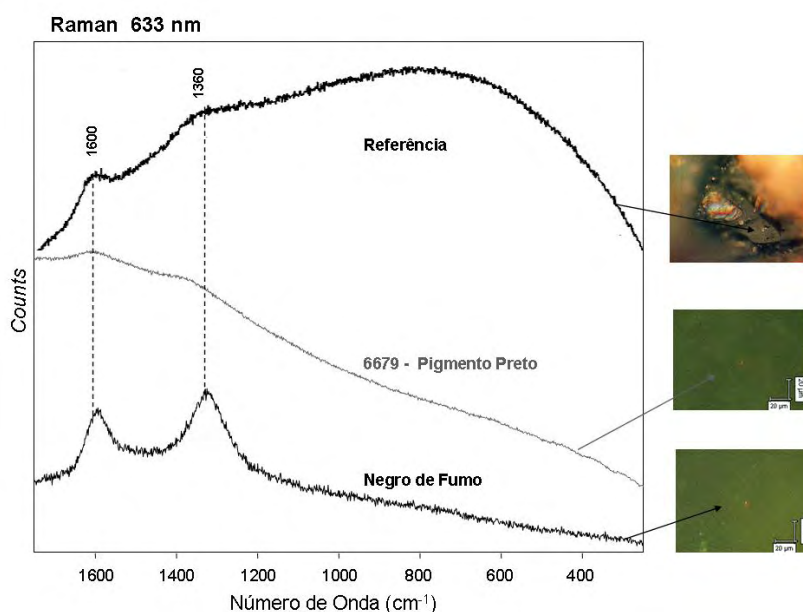


Figura 13: espectros Raman da referência [14], do pigmento preto da amostra 6679 e do negro de fumo para o laser 633 nm.

Na referência os autores atribuem o pigmento preto dos fragmentos como sendo o carvão pela presença das bandas 1360 e 1600 cm^{-1} , característicos deste material [14,15,17]. O espectro do negro de fumo mostrado na Figura 13 confirma este resultado. Observa-se que o espectro da superfície da amostra 6679 decorada com o pigmento preto não se apresenta bem definido, porém

nota-se que possui a presença destas duas bandas. Estes resultados sugerem a utilização do carvão como pigmento preto nas amostras cerâmicas da Lagoa São Paulo – 02. A ausência de uma banda em torno de 960 cm^{-1} , relacionada à vibração de estiramento simétrico do grupamento PO_4^{3-} , indica que o material carbonizado não se origina da queima de ossos, mas possivelmente da queima de matéria vegetal [15,20,45].

2.3. Pigmento Vermelho

A Figura 14 mostra os espectros Raman obtidos com o laser 633 nm das amostras 6605 e 6679 que possuem a decoração com o pigmento vermelho, além de um espectro de referência, o qual corresponde a fragmentos arqueológicos da coleção do Museu Manchester associados a práticas funerárias no Egito Antigo [14].

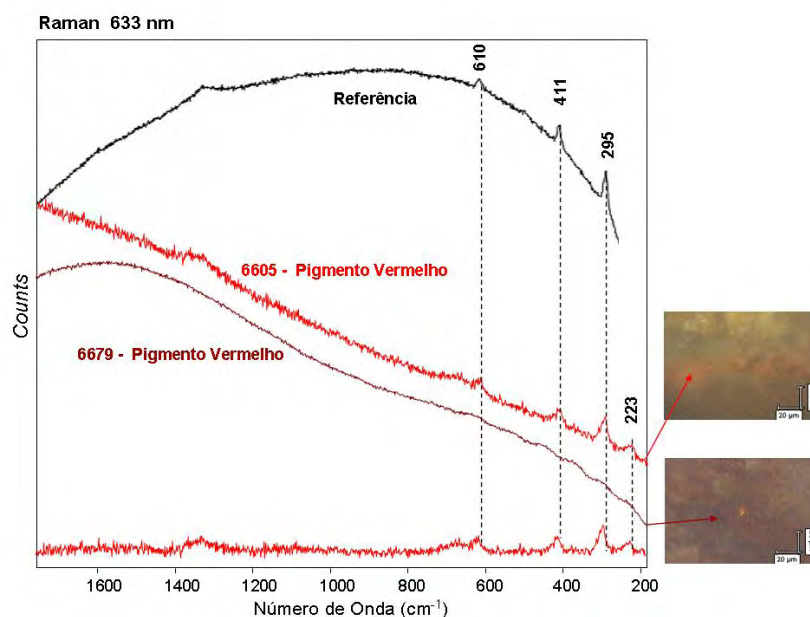


Figura 14: espectros Raman dos pigmentos vermelhos das amostras 6605, 6679 e da referência [14] para o laser 633 nm.

As bandas em 295, 411 e 610 cm^{-1} no espectro de referência são características da hematita [14,20,51]. O espectro do pigmento vermelho para a cerâmica 6605 está com linha de base e apresenta as bandas 223, 295, 411 e 610 cm^{-1} . A banda 223 cm^{-1} também é característica

da hematita [20]. Estes resultados sugerem assim a presença de hematita no pigmento vermelho da amostra 6605. A cerâmica 6679 não apresenta sinal Raman deste material, porém, a Tabela 1 mostra uma comparação das análises por EDX para ambas as amostras. A Tabela 1 revela que as amostras possuem os mesmos elementos, exceto o magnésio que não está presente na amostra 6679. Além disso, nota-se que a porcentagem em peso de ferro e oxigênio é praticamente a mesma para ambas as amostras, sugerindo assim a presença de óxido de ferro (hematita - Fe_2O_3) também como pigmento vermelho na amostra 6679. O sinal Raman deste material pode ter sido encoberto pela fluorescência proveniente de impurezas orgânicas presentes na amostra. Os resultados de TG (seção 4) e FTIR (seção 5) confirmam a presença da hematita no pigmento vermelho nas amostras 6605 e 6679.

Tabela 1: dados EDX das amostras cerâmicas 6605 e 6679 (% em peso).

Amostra	Al	Si	Mg	Fe	C	Ti	Ca	P	K	O
6605	15,61	14,91	1,07	7,38	3,15	1,23	1,11	1,63	0,77	72,36
6679	13,36	7,52	-	7,36	3,76	2,11	1,05	1,47	0,41	60,83

3. Aditivos

3.1. Carvão

A Figura 15 mostra os espectros Raman das regiões escuras da amostra 6090, das cerâmicas escuras das amostras 6605 e 6679 e do negro de fumo para o laser 633 nm. O espectro do negro de fumo foi incluído para comparação. Todas as amostras que possuem coloração predominante escura no corte transversal apresentaram o perfil do espectro do carvão.

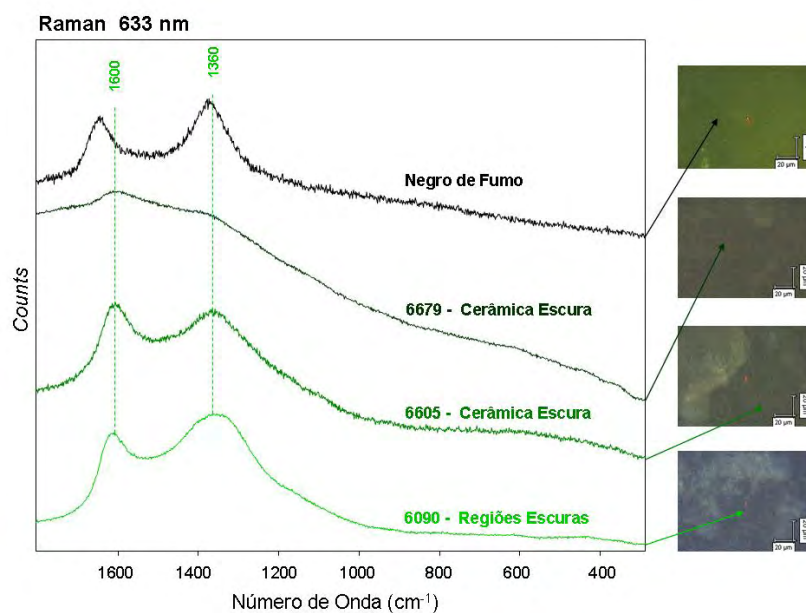


Figura 15: espectros Raman das regiões escuras da amostra 6090, das cerâmicas escura das amostras 6605 e 6679 e do negro de fumo para o laser 633 nm.

Observa-se que todos os espectros apresentam as bandas em 1360 e 1600 cm^{-1} , denominadas bandas D e G, respectivamente. Existem diferentes atribuições para estas bandas na literatura. Alguns pesquisadores apontam que a banda D é característica do estiramento do carbono sp^3 na ligação C-C e a banda G está associada ao estiramento do carbono sp^2 na ligação C=C [15,45,20,52,53,54]. Outros pesquisadores atribuem as duas bandas apenas à vibração de carbono sp^2 , sendo a banda D resultante da respiração do anel (*breathing*) e a banda G oriunda dos modos de estiramento vibracional do carbono sp^2 [55,56].

O perfil alargado e a existência das duas bandas são típicos de materiais com baixa organização estrutural, pois a banda G em materiais mais organizados, como o grafite, aparece como uma vibração única e intensa, porém as duas vibrações passam a ser ativas quando o grau de cristalinidade da amostra diminui. Assim como discutido para o caso do pigmento preto (seção 2.2), a ausência da banda em torno de 960 cm^{-1} , relacionada à vibração de estiramento simétrico do grupamento PO_4^{3-} , indica que o material carbonizado não deve ter sido originado da queima

de ossos, mas sim de matéria vegetal. [15,20,45]. Para a amostra 6090 a presença das bandas D e G indicam a utilização do carvão como material antiplástico.

3.2. Quartzo

A Figura 16 mostra os espectros Raman dos pontos brancos presentes nas cerâmicas das amostras 6090, 6605, 6679 e da referência [15] para os lasers 633 e 785 nm. A referência trata-se de estudos de identificação de pigmentos de decorações da Igreja de Nossa Senhora de Egmaton (Reino Unido).

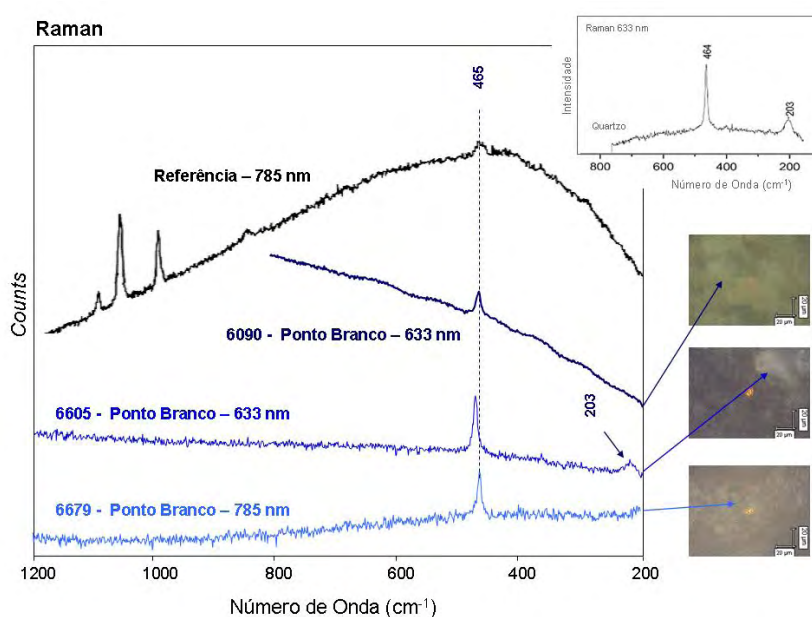


Figura 16: espectros Raman dos pontos brancos presentes nas cerâmicas das amostras 6090, 6605, 6679 e da referência [15], para os lasers 633 e 785 nm. O *inset* mostra um espectro do quartzo para o laser 633 nm [57].

Nota-se que todos os espectros possuem a banda 465 cm^{-1} característica do quartzo. O *inset* da Figura 16 apresenta o espectro do quartzo para o laser 633 nm [57] e mostra que a banda 203 cm^{-1} também é característica deste material. O quartzo é um dos materiais utilizados como aditivos na preparação de massas cerâmicas [35]. Este resultado sugere a utilização do quartzo nas cerâmicas do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02 como antiplástico.

A Figura 17 apresenta a medida de EDX realizada nos pontos brancos existente no corpo cerâmico da cerâmica 6090, cujo objetivo era confirmar a utilização do quartzo como material antiplástico. A análise química pontual por EDX revelou a existência de silício e oxigênio, confirmando o uso do quartzo (SiO_2) como aditivo. Os espectros de FTIR (seção 5) também confirmam a presença de quartzo nas três amostras.

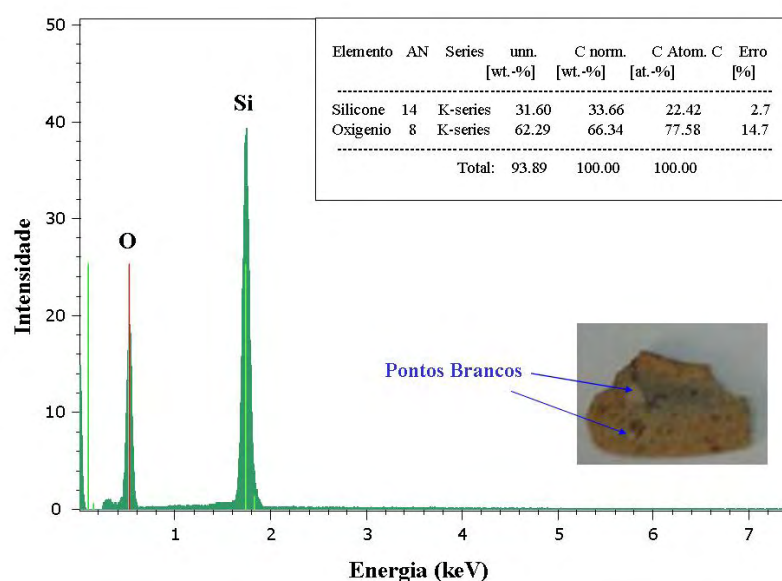


Figura 17: espectro EDX dos pontos brancos presentes na cerâmica da amostra 6090.

4. Termogravimetria (TG)

Estudos de TG foram realizados para as amostras cerâmicas com o objetivo de verificar o comportamento térmico das diferentes regiões de cada amostra arqueológica, comparando desta forma o corpo cerâmico com a decoração utilizada na superfície dos artefatos. A Figura 18 apresenta as curvas de TG para a amostra cerâmica 6679, que possui cerâmica de coloração escura e decoração com o pigmento preto em uma superfície e pigmento vermelho na superfície oposta. Com o objetivo de analisar quantitativamente as perdas de massa, foi feita a primeira derivada (DTG) da cerâmica escura.

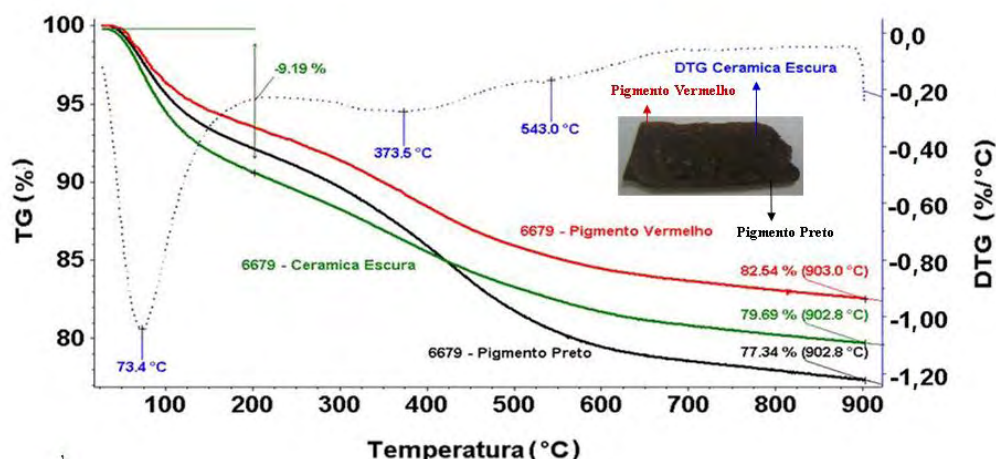


Figura 18: termogravimetria da amostra 6679.

Observa-se um comportamento térmico muito semelhante para as três curvas, com três etapas de perda de massa. A primeira etapa possui uma perda de massa de cerca de 9% com máximo em torno de 73°C, como resultado da eliminação de água adsorvida [58, 59, 60]. A segunda etapa encontra-se aproximadamente na faixa de 200-500°C com um pico endotérmico em 370°C, o qual é atribuído à presença de óxido de ferro na fase goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Este óxido de ferro quando aquecido na faixa de temperatura de 200-400°C transforma-se em hematita [61], o que sugere a utilização do óxido de ferro como pigmento vermelho e que a amostra passou por um processo de queima. Os resultados Raman não mostraram sinal deste material, porém os dados de EDX confirmam a presença de óxido de ferro. A terceira etapa ocorre em 500-900°C e pode estar relacionada à desidroxilação da argila [60, 61] e a degradação do material da amostra, que pode apresentar diferentes componentes, como por exemplo, a caulinita, representada pelo pico endotérmico em 550°C [61].

O comportamento térmico desta amostra sugere que na confecção do artefato arqueológico o corpo cerâmico e os pigmentos utilizados na decoração da cerâmica 6679 passaram pelo mesmo processo de queima, pois as três curvas possuem massa residual próxima e consideravelmente baixa para cerâmicas, aproximadamente 80% de massa residual, indicando

que a queima foi realizada a temperaturas moderadas. A alta quantidade de água adsorvida, cerca de 9% em massa, também sugere que a temperatura de queima tenha sido moderada [60]. Estes resultados sugerem que o artefato foi confeccionado, feito a decoração com os pigmentos nas duas superfícies e levado à queima com temperaturas menores que 400°C.

A Figura 19 apresenta as curvas de TG para a amostra cerâmica 6605, que possui cerâmica de coloração escura, uma borda com coloração clara, denominada região clara, e decoração com o pigmento vermelho na superfície da amostra. A Figura 19 também mostra a DTG para o pigmento vermelho. Para melhor visualização da curva da cerâmica escura a Figura 20 apresenta a TG/DTG desta região.

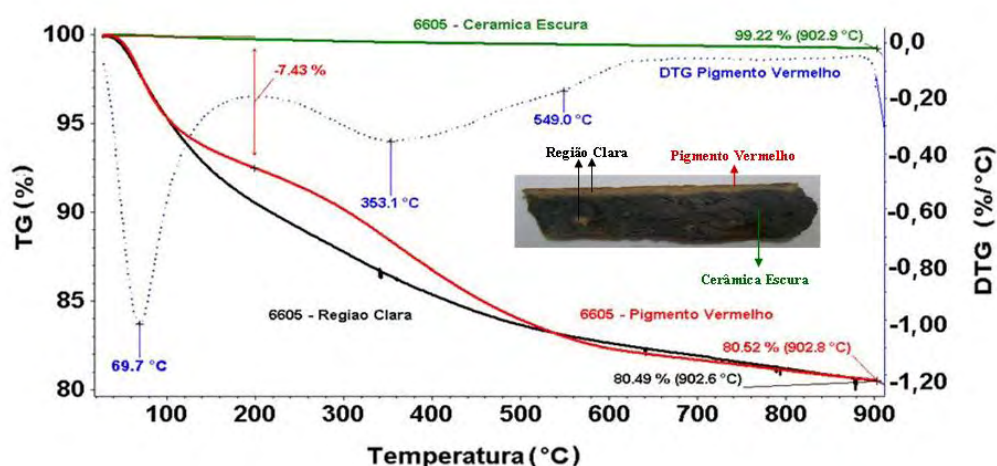


Figura 19: termogravimetria da amostra 6605.

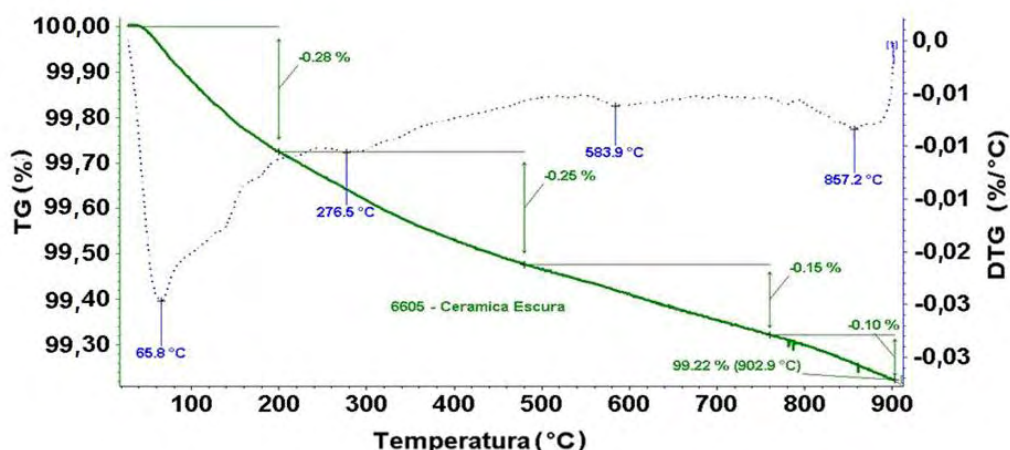


Figura 20: TG/DTG da cerâmica escura da amostra 6605.

As curvas da região clara e do pigmento vermelho possuem um comportamento térmico muito semelhante, com três etapas de perda de massa. A primeira ocorre aproximadamente na faixa de 25-200°C, com uma perda de massa de mais de 7%, correspondente à perda da água adsorvida na argila [58, 59, 60]. A segunda etapa encontra-se aproximadamente na faixa de 200-500°C devido à presença de óxido de ferro na cerâmica na fase goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Como mencionado anteriormente, este óxido de ferro quando aquecido na faixa de temperatura de 200-400°C transforma-se em hematita [61], cujo espectro Raman foi observado na superfície desta amostra, e confirmado pelo EDX. Estes resultados também sugerem a utilização do óxido de ferro como pigmento vermelho e que a amostra passou por um processo de queima. A terceira etapa ocorre em 500-900°C e pode estar relacionada à desidroxilação da argila [60, 61] e a degradação do material da amostra, que pode apresentar diferentes componentes, como por exemplo a caulinita. A Figura 20 mostra a curva de TG da cerâmica escura da amostra 6605. Esta curva apresenta a terceira etapa em 580 °C, referente ao quartzo, e além destas três etapas de perda de massa, apresenta um pico endotérmico em 860 °C referente a desidroxilação de micas, constituintes das cerâmicas [58].

O comportamento térmico desta amostra sugere que na confecção do artefato arqueológico o corpo cerâmico teve tratamento térmico diferenciado da superfície da amostra.

Nota-se que a cerâmica escura possui massa residual de 99,22%, ou seja, apenas 0,88% foi queimada na análise termogravimétrica, indicando que esta região já havia sido queimada em altas temperaturas. Geralmente, a pequena perda de massa total indica que as peças cerâmicas foram queimadas em altas temperaturas [60]. As demais regiões, como a região clara da borda e o pigmento vermelho da superfície, apresentam 20% de perda total de massa, além de alta quantidade de água adsorvida, sugerindo que o artefato cerâmico foi confeccionado, levado à queima, em seguida foi recoberto pela argila prepara com adição do antiplástico, feita a decoração e levado novamente à queima a uma temperatura inferior a 400°C para melhor fixação da decoração.

A Figura 21 apresenta as curvas de TG para a amostra cerâmica 6090, que possui cerâmica de coloração clara e decoração com o pigmento branco na superfície.

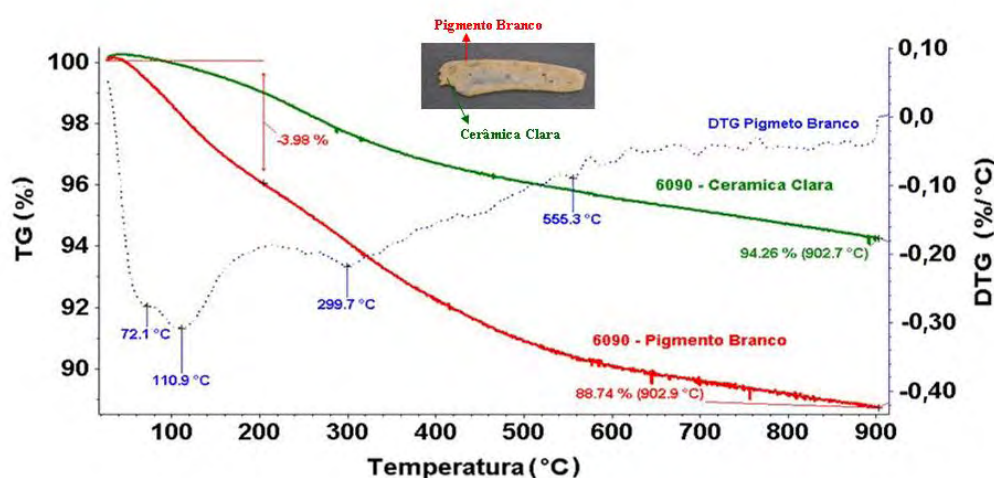


Figura 21: termogravimetria da amostra 6090.

As curvas de TG para as diferentes regiões possuem três etapas de perda de massa. A primeira ocorre aproximadamente na faixa de 25-200°C e refere-se à perda de água [58, 59, 60]. A segunda etapa encontra-se aproximadamente na faixa de 200-500°C com um pico endotérmico em 300°C atribuído à transformação da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em alumina (Al_2O_3) devido à queima [61]. A terceira etapa ocorre em 500-900°C e pode estar relacionada à desidroxilação da argila [60, 61] e a degradação do material da amostra, que pode apresentar diferentes componentes,

como por exemplo, a caulinita, representada pelo pico endotérmico em 550°C [61]. Estes resultados somados aos resultados anteriores reforçam a presença de óxidos de alumínio em toda amostra 6090 e a utilização da caulinita (caulim) como pigmento branco. A massa residual para a cerâmica clara é de 94,26% e para o pigmento branco é de 88,74%, o que sugere que a amostra cerâmica foi confeccionada, levada à queima, retirada para fazer a decoração e levada novamente à queima, porém com temperatura menor para fixar melhor a decoração ao artefato.

5. Espectroscopia de Absorção FTIR

A Figura 22 mostra os espectros de absorção FTIR de uma amostra de referência [62] e dos pigmentos presentes nas superfícies das amostras 6090, 6605 e 6679. As amostras estudadas na referência são pigmentos naturais utilizados para restauro de obras artísticas fornecidos pela empresa espanhola Caremi Pigmentos. Pode-se observar praticamente um mesmo perfil, com diferenças pequenas entre um e outro espectro. Para melhor visualizar estas diferenças a Figura 23 apresenta um *zoom* na região entre 1850 e 500 cm^{-1} retirado da Figura 22.

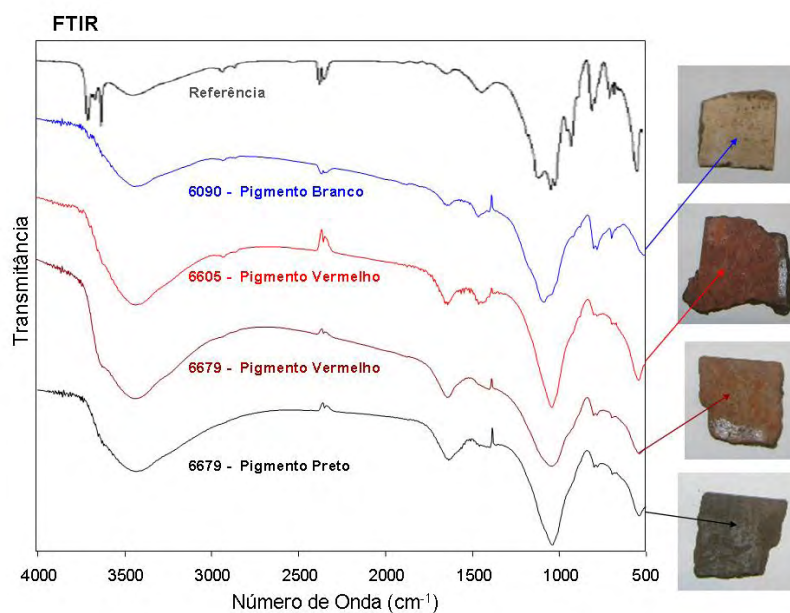


Figura 22: espectros de absorção FTIR de uma referência [62] e das amostras cerâmicas 6090 (pigmento branco), 6605 (pigmento vermelho) e 6679 (pigmentos vermelho e preto).

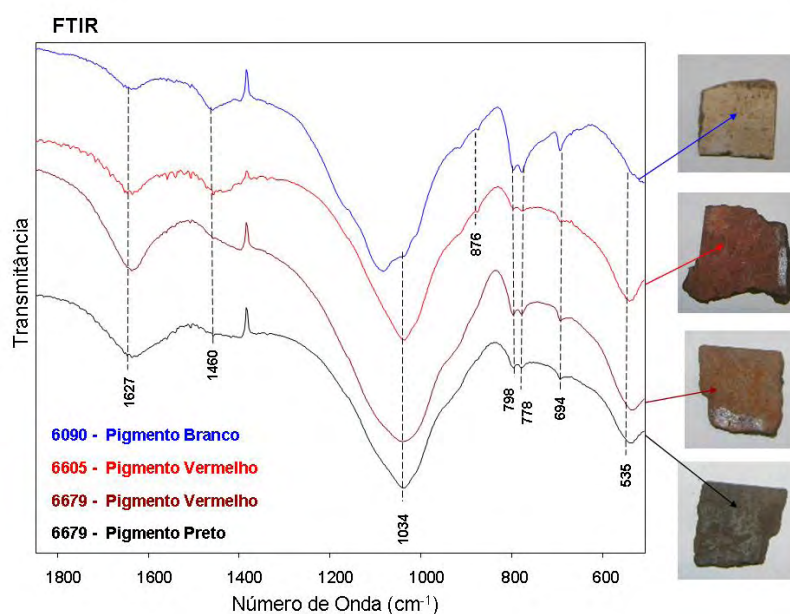


Figura 23: ampliação dos espectros de absorção FTIR apresentados na Figura 17 correspondentes às amostras cerâmicas para os diferentes pigmentos.

As bandas 3436 e 1627 cm⁻¹ estão relacionadas às moléculas de água presentes nas amostras. A banda em 3436 cm⁻¹ está contida na região de absorção correspondente ao estiramento axial dos grupos hidroxila (–OH) [62] e a banda 1627 cm⁻¹ à deformação angular

do grupo OH [20]. Os espectros obtidos permitem alguma diferenciação a partir da banda 1460 e 876 cm^{-1} presentes apenas nos espectros das amostras 6090 e 6605, correspondente a bandas características de carbonato de cálcio [62]. Outra diferença está presente na existência da banda 535 cm^{-1} apenas nas amostras 6605 e 6679, para ambos os pigmentos, que é característica da hematita [62]. Este resultado pode confirmar as medidas Raman que sugerem a utilização da hematita como o pigmento vermelho. As bandas 1034, 798, 778 e 694 cm^{-1} estão presentes em todos os espectros. A banda 1034 cm^{-1} corresponde à presença de sílica [62] nas amostras devido ao sinal da cerâmica base uma vez que as argilas podem ser constituídas de sílica, alumínio, ferro, titânio, cálcio e outros componentes [37,63]. As bandas 798, 778 e 694 cm^{-1} são características do quartzo [62] e confirmam os resultados das medidas Raman que sugerem a utilização do quartzo na confecção das cerâmicas arqueológicas como antiplástico.

Nota-se que a cerâmica 6090 apresenta algumas bandas diferentes das demais amostras. A Figura 24 mostra os espectros de absorção FTIR da amostra 6090 que possui o pigmento branco na decoração da cerâmica arqueológica, o *inset* detalha a região de 1200 a 500 cm^{-1} para melhor visualização de algumas bandas.

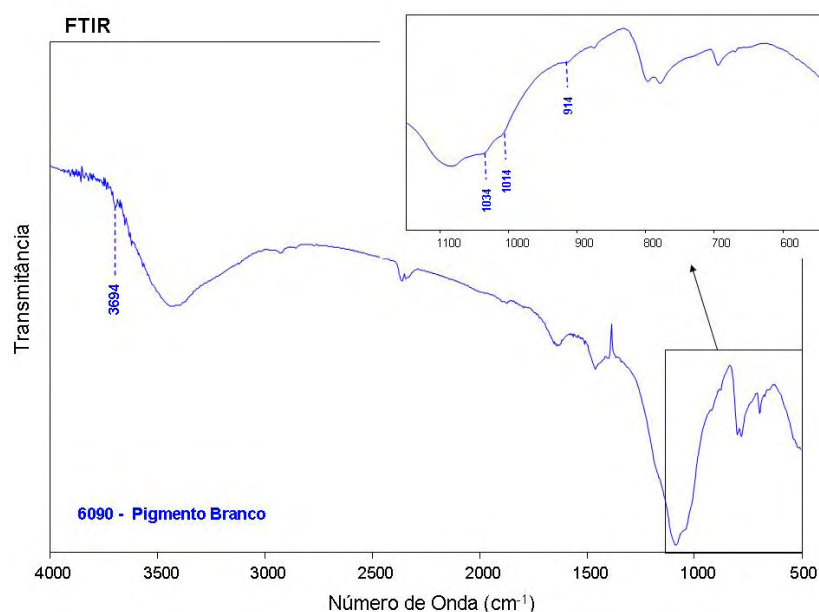


Figura 24: espectros de absorção FTIR da cerâmica 6090 que possui decoração com o pigmento branco. O inset detalha a região de 1200 a 500 cm^{-1} .

As bandas 3694, 1034, 1014 e 914 cm^{-1} são características da caulinita [51], considerada um dos grupos de argilas existente na natureza. Os fatores que diferenciam estes grupos são a composição química da rocha originária e as condições químicas locais, como por exemplo, um ambiente ácido facilita a formação da caulinita [37]. Diante destas informações os resultados de FTIR sugerem que na confecção da cerâmica 6090 foi utilizada argila que possui em sua composição a caulinita. Outro motivo que leva a esta conclusão é que o espectro desta amostra é semelhante aos espectros das demais amostras, ou seja, possui as bandas dos possíveis componentes da cerâmica base, tais como, carbonato de cálcio, sílica e quartzo. Estas informações somadas aos espectros Raman e TG discutidos na seção anterior sugerem a hipótese de que o caulim (caulinita) tenha sido utilizado tanto como argila, quanto como pigmento branco na confecção da amostra 6090, como esperado pelos dados arqueológicos [42, 37].

6. Confeção das Cerâmicas Arqueológicas da Lagoa São Paulo – 02: uma Proposta

Esta seção, a partir dos resultados discutidos nas seções anteriores, tem o objetivo de elaborar uma proposta de como os artefatos cerâmicos foram feitos. A Tabela 2 mostra um resumo geral das principais informações sobre a composição dos pigmentos e aditivos relacionando-a às técnicas experimentais que propiciaram tais conclusões, além de apresentar também informações sobre os processos de queima das amostras cerâmicas. Os espectros Raman das amostras para os três pigmentos e para cada região existente no corte transversal para os lasers 633 e 785 nm utilizando como referência os aditivos e pigmentos identificados nas seções anteriores também são apresentados de forma conjunta para facilitar a discussão.

Tabela 2: resumo geral das principais informações sobre os resultados das técnicas de Raman, FTIR, EDX e TG para as diferentes regiões presentes nas três amostras estudadas.

Amostra	Região	Raman	FTIR	EDX	TG
<u>6090</u>	Pigmento Branco	Dubleto da alumina; Caulim (Caulinita)	Caulim (Caulinita)	_____	300°C: transformação de gibsita em alumina devido à queima; 550°C: pico da caulinita
	Ponto Branco	Quartzo; Dubleto da alumina	Quartzo	Quartzo	_____
	Região Escura	Carvão	_____	_____	_____
	Cerâmica Clara	Dubleto da alumina	_____	_____	_____

<u>6679</u>	Pigmento Vermelho	_____	Hematita	Hematita	370°C: presença de óxido de ferro na fase goetita (FeO(OH)) → Queima
	Pigmento Preto	Carvão	_____	_____	Queima devido ao comportamento térmico
	Pontos Brancos	Quartzo	Quartzo	_____	_____
	Cerâmica Escura	_____	_____	_____	Queima devido ao comportamento térmico
<u>6605</u>	Pigmento Vermelho	Hematita	Hematita	Hematita	370°C: presença de óxido de ferro na fase goetita (FeO(OH)) → Queima
	Pontos Brancos	Quartzo	Quartzo	_____	_____
	Região Clara	_____	_____	_____	Queima devido ao comportamento térmico
	Cerâmica Escura	_____	_____	_____	Queima devido ao comportamento térmico

6.1. Cerâmica 6679

As Figuras 25 e 26 apresentam microscopias e espectros Raman das diferentes regiões para a amostra 6679 nos lasers 633 e 785 nm, respectivamente.

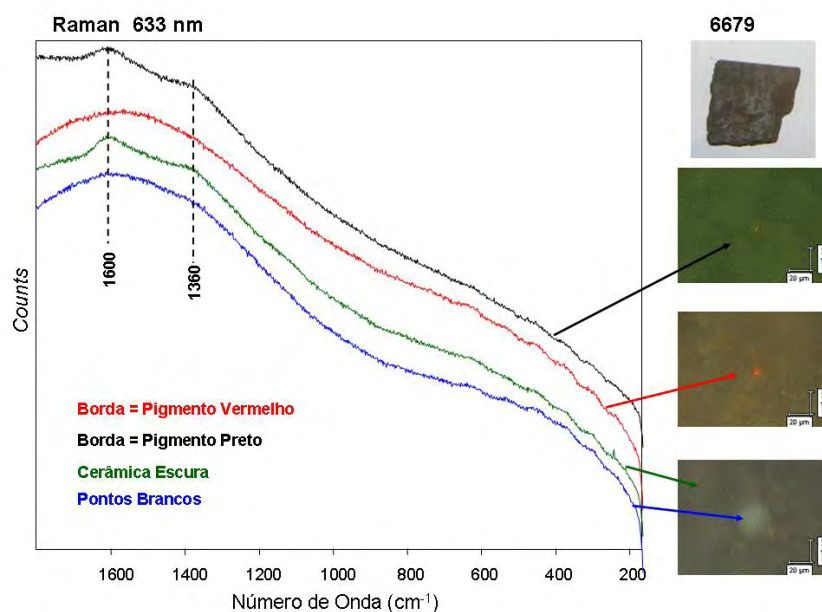


Figura 25: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6679 para o laser 633 nm.

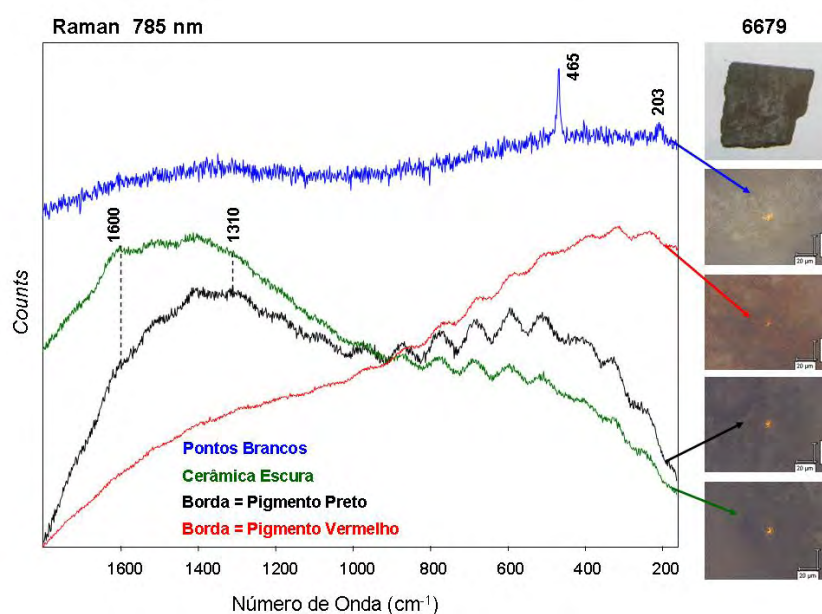


Figura 26: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6679 para o laser 785 nm.

De acordo com os espectros para as diferentes regiões e as atribuições dos pigmentos e aditivos identificados nas seções 2, 3, 4 e 5, pode-se sugerir que a cerâmica 6679 foi preparada e misturada a antiplásticos, neste caso, o quartzo pela presença das bandas Raman em 203 e 465 cm^{-1} nos pontos brancos presentes no corte transversal. Em seguida, decorada com o pigmento vermelho em uma superfície, identificado como hematita nas análises de EDX e FTIR, e pigmento preto na superfície oposta, identificado como carvão pela presença das bandas Raman em 1360 e 1600 cm^{-1} . Por fim foi feita a queima deste artefato, pelo comportamento térmico apresentado pelas curvas de TG mostradas na seção 4.

6.2. Cerâmica 6605

As Figuras 27 e 28 apresentam as microscopias e os espectros Raman das diferentes regiões para a amostra 6605 nos lasers 633 e 785 nm, respectivamente.

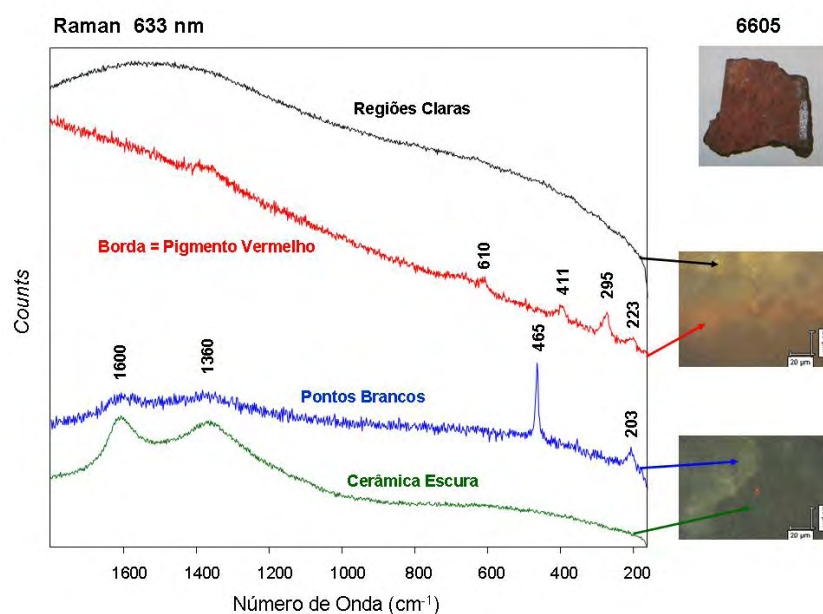


Figura 27: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6605 para o laser 633 nm.

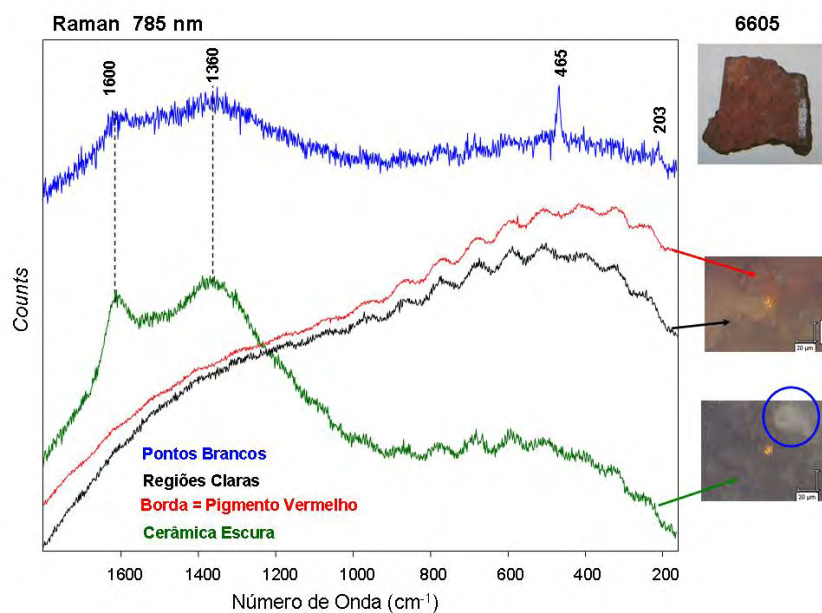


Figura 28: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6605 para o laser 785 nm.

Com a identificação dos aditivos e pigmentos nas seções 2, 3, 4 e 5, sugere-se que a confecção desta cerâmica foi realizada com a adição de quartzo como antiplástico, pela presença das bandas Raman 203 e 465 cm^{-1} nos pontos brancos presentes no corte transversal. A baixa massa residual na análise de TG sugere que esta cerâmica foi queimada e que a temperatura de queima tenha sido alta. Em seguida o artefato foi recoberto com a argila prepara com adição do antiplástico (note a presença do quartzo na região clara da borda, mostrada na Figura 29), talvez para melhorar a estética do artefato, e então decorado com hematita como pigmento vermelho, conforme sugerem resultados de EDX e FTIR. Após a decoração a cerâmica foi levada novamente à queima. Este comportamento é sugerido pela presença de um pico endotérmico da goetita na análise de TG da superfície da amostra. Goetita é um óxido de ferro que, submetido à queima entre 200 e 400°C, transforma-se em hematita.

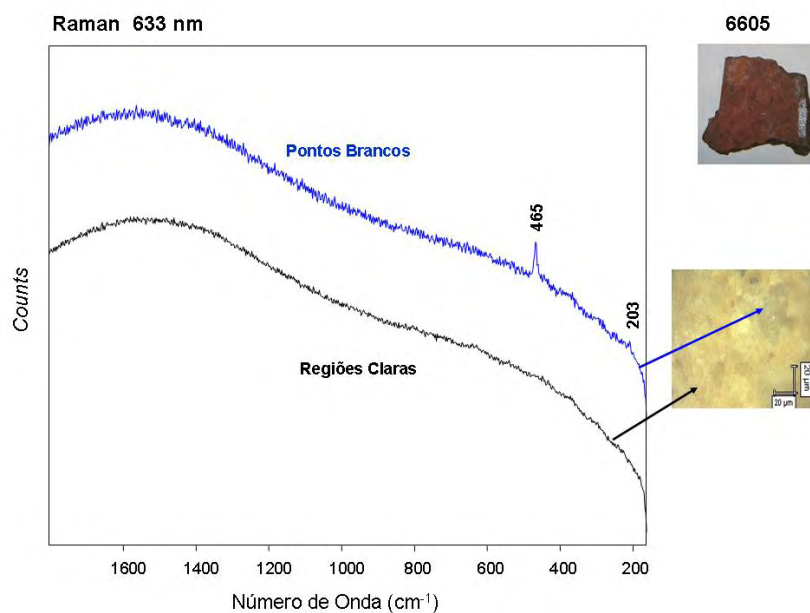


Figura 29: espectros Raman das regiões claras da borda da amostra 6605 para o laser 633 nm.

6.3. Cerâmica 6090

As Figuras 30 e 31 apresentam as microscopias e os espectros Raman das diferentes regiões para a amostra 6090 nos lasers 633 e 785 nm, respectivamente.

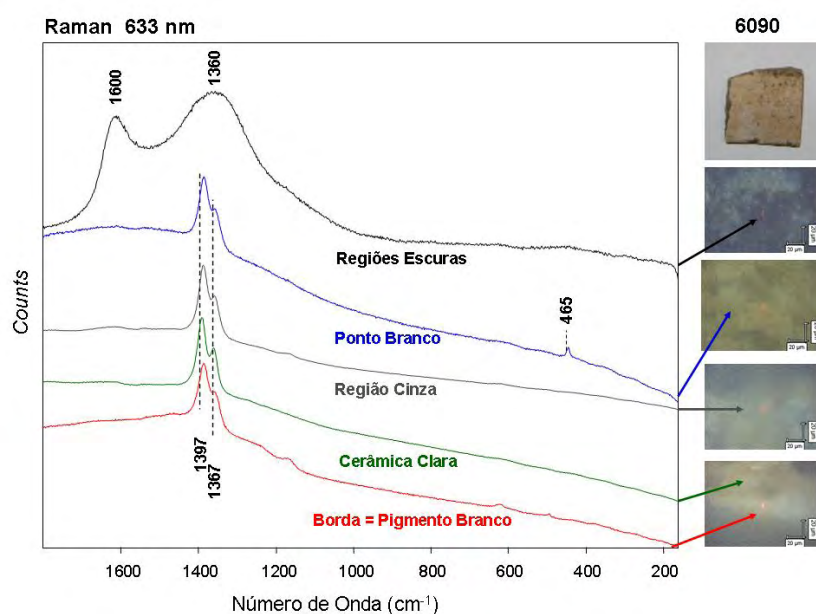


Figura 30: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6090 para o laser 633 nm.

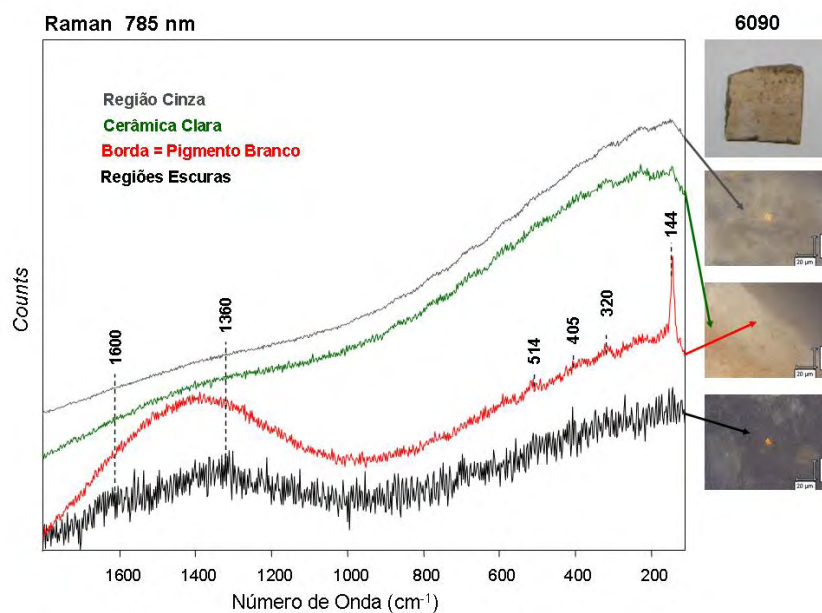


Figura 31: espectros Raman das diferentes regiões presentes na amostra 6090 para o laser 785 nm.

Os resultados sugerem que a cerâmica 6090 foi preparada e misturada a antiplásticos, neste caso, carvão pela presença das bandas Raman em 1360 e 1600 cm^{-1} nos espectros das regiões escuras presentes no corte transversal e quartzo nos resultados de Raman e de EDX dos pontos bancos. A presença de um pico endotérmico em aproximadamente 300°C na análise de TG sugere que a amostra foi queimada, pois este pico é característico da transformação da gibbsita em alumina devido à queima, e este pico está presente tanto na curva do corpo cerâmico quanto na curva da decoração do artefato arqueológico. Porém, a diferença na massa residual sugere que o corpo cerâmico foi queimado com maior temperatura, ou seja, o comportamento térmico sugere que o artefato cerâmico foi confeccionado, levado à queima, retirado para fazer a decoração e levado novamente à queima, porém com temperatura menor, provavelmente para fixar melhor a decoração ao artefato. Sugere-se a caulinita como pigmento branco utilizado na decoração da amostra 6090, conforme os resultados de Raman, TG e FTIR. Ainda para a amostra 6090, pode-se constatar a presença do mineral caulinita e alumina no corpo cerâmico do artefato conforme indicaram os resultados de FTIR e Raman, respectivamente.

Segundo a professora Ruth Künzli sobre as hipóteses levantadas [42], a hematita era encontrada por estes povos na superfície dos rios presentes onde viviam. As rochas avermelhadas das encostas dos rios eram desgastadas pela água e isso fazia com que se formasse uma fina camada vermelha sobre a superfície. Esta película era extraída para ser usada como pigmento na confecção das cerâmicas arqueológicas. O carvão era encontrado na natureza como produto da queima de matéria orgânica. Conseguia-se quartzo pelo tritramento de rochas que o continham em sua composição. Estas rochas eram trituradas e adicionadas à confecção das cerâmicas como antiplástico. Ainda segundo a professora Ruth [42], o caulim seria o composto mais utilizado por estes povos na preparação do pigmento branco. Os resultados de FTIR, EDX e TG corroboram esta hipótese, apesar de não se ter obtido sinal Raman deste material. Porém, este fato pode estar relacionado à presença de anatásio, que mascara o sinal Raman deste mineral [46,47].

CAPÍTULO IV

Conclusões

Esta dissertação tinha como objetivo inicial a determinação dos pigmentos utilizados em artefatos cerâmicos provenientes do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02. As análises preliminares de espalhamento Raman realizados na superfície das amostras não revelaram resultados significativos nos estudos dos artefatos arqueológicos, pois o sinal Raman foi encoberto pela fluorescência proveniente das amostras. Desta forma houve a necessidade do corte de tais amostras, o que a princípio não era o objetivo, pois a espectroscopia micro-Raman é uma ferramenta valiosa na caracterização não destrutiva de objetos arqueológicos. Porém, o corte transversal das amostras proporcionou, além da investigação dos pigmentos, o estudo dos aditivos presentes nas amostras cerâmicas, possibilitando propor, em conjunto com outras técnicas como FTIR, TG e EDX, como estas amostras foram confeccionadas. Estas informações ajudam nas pesquisas sobre os costumes destes povos, já que as cerâmicas são um dos seus poucos vestígios arqueológicos existentes.

Os resultados sugerem a hematita para o pigmento vermelho, a qual pode ter sido extraída da superfície dos rios causada pelo desgaste das rochas das encostas pela ação da água. O carvão foi identificado como o pigmento preto, o qual pode ter sido obtido a partir da queima de matéria orgânica, provavelmente de origem vegetal. Para o pigmento branco os resultados experimentais sugerem o caulim. Em termos dos aditivos, os resultados sugerem o carvão e o quartzo, que são adicionados na confecção das cerâmicas para evitar o rachamento quando do cozimento, facilitar uma secagem homogênea e, ao mesmo tempo, reduzir a porosidade e a plasticidade. O quartzo era encontrado nas rochas presentes na região do sítio arqueológico. Os resultados também revelam a existência de componentes como, carbonato de cálcio, sílica e quartzo no corpo cerâmico das amostras.

Em relação à queima das amostras, os resultados sugerem que a amostra 6090 foi levada à queima, retirada para fazer a decoração com o pigmento branco e levada novamente à queima, porém com temperatura menor. A amostra 6679 foi decorada com os pigmentos nas duas superfícies e levada à queima com temperaturas menores que 400°C. Os resultados para a amostra 6605 sugerem que o artefato cerâmico foi confeccionado, levado à queima, em seguida foi recoberto pela argila prepara com adição do antiplástico, feita a decoração e levado novamente à queima a uma temperatura inferior a 400°C para melhor fixação da decoração, provavelmente.

REFERÊNCIAS

- [1] Bersani, D. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p.1012-1018, 2006.
- [2] Ziemann, M. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 1019-1025, 2006.
- [3] Skoog, D.A.; Holler F.J.; Nieman, T.A. *Princípios de Análises Instrumental* 5^a ed., 2002.
- [4] Vandenabeele, P.; Edwards, H.G.M.; Moens, L. *Chemical Reviews*; **v. 107**, p. 675-686, 2007.
- [5] Gurlet, L.B.; Camagna, S.P.; Coupry, C. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 962-965, 2006.
- [6] Leona, M.; Stenge, J.; Ferloni, E. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 981-992, 2006.
- [7] Bell, I.M.; Clark, R.J.H.; Gibbs, P.J. *Spectrochim. Acta Part A*; **v. 53**, p. 2159-2179, 1997.
- [8] Burrafato, G. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 35**, p. 879-886, 2004.
- [9] Burgio, L.; Clark, R.J.H. *Spectrochim. Acta Part A*; **v. 57**, p. 1491-1521, 2001.
- [10] Burgio, L.; Clark, R.J.H. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 31**, p. 395-401, 2000.
- [11] Bruni, S. et. al. *Spectrochim. Acta Part A*; **v. 55**, p. 1371-1377, 1999.
- [12] Burgio, L.; Clark, R.J.H.; Gibbs, P.J. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 30**, p. 181-184, 1999.
- [13] Ciomartan, D.A.; Clark, R.J.H. *J. Braz. Chem. Soc.*; **v. 7**, p. 395-402, 1996.
- [14] Edwards, H.G.M. et. al. *Analytica Chimica Acta*; **v. 503**, p. 223–233, 2004.
- [15] Edwards, H.G.M. et. al. *Anal Bioanal Chem*, **v. 387**, p. 2255–2262, 2007.
- [16] Edwards, H.G.M. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v.30**, p. 307-311, 1999.

-
- [17] Pérez, J.M.; Esteve-Tébar, R.; *Archaeometry*; **v. 46**, p. 607–614, 2004.
- [18] Derbyshire, A.; Withnall, R. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 30**, p. 185-188, 1999.
- [19] Zuo, J. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 30**, p. 1053-1055, 1999.
- [20] Edwards, H.G.M. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 31**, p. 407-413, 2000.
- [21] Lopes, F.N. Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – Pinturas Rupestres. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo-USP, 2005.
- [22] Chaplin, T.D. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 865-877, 2006.
- [23] Christensen, M. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 1171-1178, 2006.
- [24] Bicchieri, M. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 1186-1192, 2006.
- [25] Edwards, H.G.M. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 37**, p. 1193-1200, 2006.
- [26] Castro, K. et. al. *Analytical Chemistry*; **v. 26**, p. 347-359, 2007.
- [27] Nussenzveig, H.M. *Curso de Física Básica 4*; Rio de Janeiro; Edgard Blücher Ltda; 2002.
- [28] Atkins, P.W. *Físico-Química*; Rio de Janeiro; Editora LTC; 1999.
- [29] Laserna, J.J. *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Toronto, 1996.
- [30] McCreery, R.L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*; Toronto; Wiley-Interscience; 2000.
- [31] Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.*; **v. 57**, p. 783-826, 1985.
- [32] Faria, D.L.A.; Temperini, M.L.A.; Sala, O. *Química Nova*; **v. 22**, p. 541-552, 1999.

-
- [33] Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Toronto, 2006.
- [34] Cabrera, J.I.A.; Künzli, R. *Revista Formação*, n.15, v. 1, p.108-117, 2009.
- [35] Cabrera, J.I.A. Relatório de Iniciação Científica, Universidade Estadual Paulista (FCT-UNESP), 2005.
- [36] Felicíssimo, M.P.; Peixoto, J.L.; Pireaux, J.J.; Demortier, G.; Rodrigues Filho, U.P. *Canindé, Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, nº 4, p. 325-368, 2004.
- [37] Maranca, S. *Revista do Museu Paulista*; v. XXX, p. 235–247, 1985.
- [38] Wachs, I.E. *Catalysis Today*; v. 27, p 437-455, 1996.
- [39] Vuurmant, M.A.; Wachs, I.E. *J. Phys. Chem.*; v. 96, p. 5008-5016, 1992.
- [40] Evans, A. G.; Leckie, F.; *Annual Report*, University Research Initiative Contract No.: N00014-92-J-1808, 1994.
- [41] Abrasova, R.; Visintin, S.; Sergo, V.; *Journal of Materials Science*; v.40, p. 1593-1597, 2005.
- [42] Comunicação oral com a Prof. Dra. Ruth Künzli.
- [43] Levin, J.L.; Frank, A.L.; Williams, M.G.; McConell, W.; Suzuki, Y.; Dodson, R.F. *American Journal of Industrial Medicine*; v.29, p. 15-22, 1996.
- [44] <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Caulim>>
- [45] Striova, J. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; v. 37, p. 1139-1145, 2006.
- [46] Murad, E. *American Mineralogist*; v. 82, p. 203-206, 1997
- [47] Edwards, H.G.M.; Drummond, L.; Russ, J. *Spectrochimica Acta Part A*; v. 54, p.1849–1856, 1998.

-
- [48] Correia, A.M. et. al. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 38**, p. 1390–1405, 2007.
- [49] Frost, R.L. et. al. *Analyst*; **v. 123**, p. 611–616, 1998.
- [50] Shoval, S.; Panczer, G. ; Boudeulle, M. *Optical Materials*; **v.30**, p. 1699-1705, 2008.
- [51] Goodall, R.A. et. al. *Archaeometry*; **v. 51**, p 95-109, 2009.
- [52] Smith, D.C.; Bouchard, M.; Lorblanchet, M. *J. Raman Spectrosc.*; **v. 30**, p. 347-354, 1999.
- [53] Frausto-Reyes, C. et. al. *Spectrochimica Acta Part A*; **v.74**, p. 1275–1279, 2009.
- [54] Edwards, H.G.M.; Middleton, P.S.; Villar, S.E.V.; Faria, D.L.A. *Analytica Chimica Acta*; **v.484**, p. 211–221, 2003.
- [55] Veres, M.; Tóth, S.; Koós, M. *Diamond & Related Materials*; **v. 17**, p. 1692–1696, 2008.
- [56] Filik, J. *Spectroscopy Europe*; **v. 17**, p. 10-17, 2005.
- [57] Goodall, R.A. et. al. *Journal of Archaeological Science*; **v. 34**, p. 666-673, 2007.
- [58] Kam, S. et. al. *Applied Clay Science*; **v.46**, p. 351–357, 2009.
- [59] Sutcu, M.; Akkurt, S. *Ceramics International*; **v.35**, p. 2625–2631, 2009.
- [60] Papadopoulou, D.N.; Kantouri, M.L.; Kantiranis, N.; Stratis, J. A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; **v.84**, p. 39–45, 2006.
- [61] Schwertmann, U.; Taylor, R.M. *Minerals in Soil Environments*, 2^a ed., 1992.
- [62] Genestar, C.; Pons, C. *Anal Bioanal Chem.*; **v. 382**, p. 269–274, 2005.
- [63] <<http://laranjeira.com/saude/argila.shtml>>