



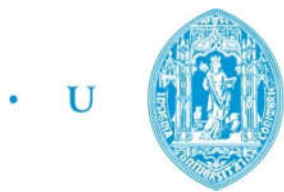
Afonso Maria Teixeira Coxito

Estudo de ligas de ouro por XRF e SEM-EDS

Tese de mestrado em
Mestrado Integrado em Engenharia Física, especialidade em Instrumentação
Julho de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Afonso Maria Teixeira Coxito

Estudo de ligas de ouro por XRF e SEM-EDS

Dissertação de Mestrado em Mestrado Integrado em Engenharia Física, na especialidade de Instrumentação, apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Mestre

Orientador: Prof. Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil

Coimbra, 2016

“Our deepest fear is not that we are inadequate. Our deepest fear is that we are powerful beyond measure. It is our light, not our darkness, that most frightens us. (...) and as we let our own lights shine, we unconsciously give other people permission to do the same. As we are liberated from our own fear, our presence automatically liberates others.”

Marianne Williamson

Resumo

Serve o presente estudo para testar uma metodologia para análise de ligas metálicas, em particular ligas de ouro, utilizando as técnicas de fluorescência de raios-X e microscopia electrónica de varrimento. No contexto do presente estudo, foi identificada a composição das folhas de ouro utilizadas em obras de arte. As técnicas laboratoriais utilizadas foram:

- Microscopia óptica;
- Espectroscopia de fluorescência de raios-X com dispersão de energia (EDXRF);
- Microscopia electrónica de varrimento SEM-EDS.

Muitas obras de arte mostram, na sua policromia, camadas de dourado em maior ou menor extensão. A composição destas pode ser uma liga de folha de ouro ou outro tipo de material com aparência dourada, dependendo da época e da escolha do autor. A análise destes materiais determina a história da obra em si e da sua evolução ao longo do tempo, enquanto sujeita a várias etapas de restauro e alteração.

Este estudo é focado em esculturas e pinturas (em pedra e madeira) que possuem uma ou mais camadas pictóricas com aparência dourada. As obras escolhidas representam os principais artistas portugueses entre os séculos XIV e XVIII. Tentou-se clarificar as diferenças e semelhanças entre as pinturas das várias obras estudadas, incluindo a possibilidade de estas terem sido feitas numa altura posterior à da criação da obra em si.

Alguns dos casos de estudo mostraram a existência de diferentes composições das ligas de ouro, sendo a sua composição de Au, Ag e Cu a mais comum. As diferentes percentagens relativas de cada elemento foram comparadas para cada uma das obras, com o intuito de inferir a evolução no uso das ligas ao longo dos séculos.

Palavras-chave: XRF, SEM-EDS, ligas de ouro, obras de arte

Abstract

The following study aims to test a method for the analysis of metal alloys, namely gold alloys, using the X-ray fluorescence and scanning electron microscopy techniques. In the present context, we identified the composition of golden leaves applied in artworks. The used experimental techniques were:

- Optical microscopy;
- Energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF);
- Scanning electron microscopy SEM-EDS.

In their polychromy, many of the artworks show golden layers which vary in length. These layers can be composed of a gold alloy leaf or other kind of material with golden appearance, depending on the epoch or the author's choice. The analysis of these materials determines the history of the work itself, as well as its evolution through time while being subject to several stages of alteration and restoration.

This study focuses on sculptures and paintings (in stone and wood) which possess one or more golden layers. The chosen artworks represent the main portuguese artists which carried out their work between the XIVth and XVIIIth centuries. The aim was to clarify the differences and similarities between de paintings of all the studied artworks, including the possibility of having been made after the work itself was created.

Some study cases have shown the existence of different gold alloy compositions, the most common one being comprised of Au, Ag and Cu. With the goal of assessing the evolution in the use of gold alloys through the centuries, the different relative percentagens of each element were compared for each of the artworks.

Keywords: XRF, SEM-EDS, gold alloys, artworks

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao orientador deste projecto, o Prof. Francisco Gil, pela sua atitude incansável na ajuda prestada ao longo do ano.

Agradece-se o acesso ao laboratório TAIL-UC, financiado no âmbito do projecto QREN-Mais Centro ICT_2009_02_012_1890.

Agradece-se especialmente ao Centro de Geociências do DCT da FC-TUC, por ceder o XRF portátil e à Dr^a Lídia Catarino pela sua ajuda no manuseamento do mesmo; à Dr^a Virgínia Gomes, pela disponibilidade, informações que forneceu e acompanhamento que deu ao trabalho desenvolvido no MNMC; e ao Dr. Pedro Sidónio, pelo acompanhamento e disponibilidade na execução das análises por SEM-EDS.

Também gostaria de agradecer ao Museu Nacional Machado de Castro e à Confraria da Rainha Santa Isabel, em Coimbra, pelo acesso concedido às obras estudadas.

Aos meus pais, pelo apoio, conselhos e, inclusivamente, sugestões na elaboração desta tese.

Conteúdo

Resumo	iii
Agradecimentos	vii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Contextualização histórica	1
2 Métodos experimentais	5
2.1 Microscópio óptico	5
2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X (<i>XRF - X-Ray Fluorescence</i>)	6
2.2.1 Introdução teórica	6
2.2.2 Fluorescência de raios-X de dispersão em energia (EDXRF)	8
2.2.3 Análise quantitativa	9
2.2.4 Instrumentação	9
2.2.5 XRF portátil	18
2.2.6 XRF de bancada vs. XRF portátil	19
2.3 Microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X SEM-EDS	22
2.3.1 Discussão teórica	22
2.3.2 Instrumentação	23
2.3.3 Origem dos sinais	25
2.3.4 Formação da imagem	27
2.3.5 Espectrometria EDS de raios-X	29
2.3.6 Instrumentação	29
2.3.7 Geração de raios-X	30
2.3.8 XRF de bancada vs. SEM-EDS	31
2.4 Outras técnicas	32
3 Resultados e Discussão	33
3.1 Estudo da Arte	33
3.2 Técnicas de pintura	33
3.3 Obras (1ª parte)	35
3.3.1 Túmulo da Rainha Santa Isabel	35
3.3.2 Túmulo da Neta da Rainha Santa Isabel	39
3.3.3 Busto de Stª Clara	41
3.3.4 Túmulo de Isabel de Urgel	43
3.3.5 Retábulo do Corpo de Deus	45
3.3.6 Torre de Almedina	46

3.3.7	Retábulo do Arcanjo S. Miguel	48
3.3.8	<i>Lactactio</i> de S. Bernardo - Virgem	50
3.3.9	Capela de S. Miguel	52
3.3.10	N ^a Sr ^a da Conceição (séc. XVII)	55
3.3.11	St. Agostinho	57
3.4	Obras (2 ^a parte)	59
3.4.1	Tríptico de St ^a Clara	59
3.4.2	Pietá	66
3.4.3	St. Anselmo	67
3.4.4	Arcanjo S. Miguel	68
3.4.5	Retábulo de N ^a Sr ^a da Conceição	69
3.4.6	S. Francisco de Régis	71
3.4.7	S. Luís Gonzaga	72
3.4.8	N ^a Sr ^a da Conceição (séc. XVIII)	73
3.4.9	St ^a Clara	74
3.4.10	S. Francisco	75
3.5	Análise comparativa	76
3.5.1	Obras do Mestre Pêro	77
3.5.2	Retábulo do Corpo de Deus	78
3.5.3	Obras de João de Ruão	78
3.5.4	Capela de S. Miguel	79
3.5.5	Obras de Frei Cipriano da Cruz	79
3.5.6	Retábulo de N ^a Sr ^a da Conceição (séc. XVII)	80
3.5.7	Obras do séc. XVIII	80
4	Conclusões	81
4.1	Arte	81
4.2	Técnicas utilizadas	81
4.3	Estudos futuros	81
	Bibliography	83

Lista de Figuras

1.1	Mapa das principais rotas comerciais no início dos Descobri- mentos (séc. XV)	2
2.1	Diagrama de raios do microscópio metalográfico	5
2.2	Espectro electromagnético (<i>visible light</i> - luz visível)	6
2.3	Interação de raios-X com a matéria	7
2.4	Esquema da fluorescência de raios-X	7
2.5	Exemplo de espectro EDXRF	8
2.6	XRF de bancada SEA6000VX (adaptado de [19])	10
2.7	Esquema genérico de um tubo de raios-X	10
2.8	Colimador (adaptado de [19])	11
2.9	Análise da espessura da amostra do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel	14
2.10	Variação estatística dos picos de raios-X (adaptado de [19]) .	15
2.11	Interações responsáveis por erros no espectro (adaptado de [20])	16
2.12	Espectro dos fotopicos, picos de escape e contínuo de escape do electrão (adaptado de [20])	17
2.13	XRF portátil Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyzer	19
2.14	Peças analisadas no XRF portátil e de bancada	20
2.15	Dois pontos mostram os limites de detecção. A imagem da esquerda está associada a uma melhor resolução do sistema, ou seja, ao uso de um feixe de comprimento de onda mais reduzido	22
2.16	A abertura angular de uma lente fina com ponto focal F e uma abertura de diâmetro D	23
2.17	Esquema da estrutura principal do SEM (adaptado de [23]) .	24
2.18	Esquema do canhão de electrões	25
2.19	Volumes de excitação e escape (adaptado de [25])	25
2.20	Volumes de interação do feixe de electrões incidente (azul) em amostras compactas (cinzento) dependendo da energia dos electrões e do número atómico Z . As trajectórias de al- guns electrões estão marcadas por linhas amarelas (adaptado de [26])	26
2.21	Imagens no SEM de Pt numa amostra de Al_2O_3 obtidas com SE (topo) e BSE (base) (adaptado de [26])	28
2.22	Detector EDS de raios-X	29
2.23	Valores da secção eficaz de ionização para a variação da razão de sobretensão	30

3.1	Túmulo original da Rainha Santa Isabel, no Convento de Santa Clara-a-Nova	36
3.2	Amostra do túmulo analisada (ampliação 200X) e respectivo local de extracção	37
3.3	Porções da amostra do túmulo da Rainha Santa analisadas no SEM	37
3.4	Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel, no Convento de Santa Clara-a-Nova	39
3.5	Amostra do túmulo da neta da Rainha Santa, vista ao microscópio óptico	40
3.6	Fragmentos do busto de Santa Clara, provenientes da igreja de Santa Clara-a-Velha (adaptado de [32])	41
3.7	Amostra do Busto de St ^a Clara	41
3.8	Túmulo de Isabel de Urgel, no Convento de Santa Clara-a-Nova	43
3.9	Amostra do túmulo de Isabel de Urgel	44
3.10	Local de extracção e amostra do Retábulo do Corpo de Deus (MNMC 4023) (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)	45
3.11	Local de extracção da amostra D5 na Torre de Almedina	46
3.12	Amostra do arco da Torre de Almedina, analisada pelo XRF de bancada	46
3.13	Retábulo do Arcanjo S.Miguel (n ^o E 98), séc. XVI (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)	48
3.14	Amostra do retábulo do Arcanjo S. Miguel	49
3.15	<i>Lactatio</i> de S. Bernardo - Virgem, séc. XVI (MNMC 849;E100) e zona de extracção da amostra (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)	50
3.16	Porções da amostra do <i>lactatio</i> de S. Bernardo Virgem analisadas no SEM	50
3.17	Local de extracção da amostra (realçada a vermelho) (fotografia tirada por Diana Vaz Pedro)	53
3.18	Amostra analisada no SEM (a figura da direita corresponde ao verso da amostra)	53
3.19	Escultura de N ^a Sr ^a da Conceição, séc. XVII (MNMC E1055) e zona de extracção da amostra (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)	55
3.20	Amostra analisada no SEM (a figura da direita corresponde ao verso da amostra)	55
3.21	Escultura de St. Agostinho, séc. XVII (MNMC E1056) (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)	57
3.22	Amostra em perfil, vista ao microscópio óptico	58
3.23	Tríptico de St ^a Clara, séc. XV - 1486? (MNMC 2521 – 2524)	60
3.24	Zonas douradas do painel central	61
3.25	Predela do Tríptico de St ^a Clara	62
3.26	Pormenor da moldura do painel <i>Cristo no Horto</i>	63
3.27	Remates e zona inferior da predela	64
3.28	Pietà, séc.XVII, 1685-1690, Frei Cipriano da Cruz (MNMC 1969)	66
3.29	St.Anselmo, séc.XVII, Frei Cipriano da Cruz (MNMC 1904)	67

3.30	Arcanjo S. Miguel, séc.XVII, Frei Cipriano da Cruz, 1685-90 (MNMC 1908)	68
3.31	Retábulo de N ^a Sr ^a da Conceição, séc.XVII (MNMC 1993) . .	69
3.32	S. Francisco de Régis, séc.XVII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 12643)	71
3.33	S. Luís Gonzaga, séc.XVII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 12644)	72
3.34	N ^a Sr ^a da Conceição, séc.XVIII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 3418)	73
3.35	St ^a Clara, séc.XVII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 2995)	74
3.36	S. Francisco, séc.XVII (MNMC 1949)	75
3.37	Grupos de obras/camadas segundo a constituição das respectivas ligas de ouro	76

Lista de Tabelas

2.1	Percurso livre médio dos raios-X nos elementos mais comuns nas amostras analisadas	13
2.2	Análise de três peças em ambos os instrumentos de XRF	20
2.3	Análise de duas novas peças douradas em ambos os instrumentos de XRF	21
2.4	Percurso livre médio dos electrões nos elementos mais comuns nas amostras analisadas	27
2.5	Análise de uma moeda de €1 em ambos os instrumentos de XRF	32
2.6	Análise de uma libra de ouro em ambos os instrumentos de XRF	32
3.1	Análise no SEM da amostra do Túmulo da Rainha Santa	37
3.2	Análise no SEM da amostra do Túmulo da neta da Rainha Santa	40
3.3	Análise no XRF de bancada do Busto de St ^a Clara	42
3.4	Análise no SEM da amostra do Túmulo de Isabel de Urgel	44
3.5	Análise no XRF do Retábulo do Corpo de Deus	45
3.6	Análise no XRF do Túmulo da Torre de Almedina	47
3.7	Análise no XRF da amostra do Retábulo do Arcanjo S. Miguel	49
3.8	Análise no SEM do Lactactio de S. Bernardo Virgem	51
3.9	Análise no SEM do arco da Capela de S. Miguel	54
3.10	Análise no SEM da figura de N ^a Sr ^a da Conceição, séc. XVII tardio	56
3.11	Análise no XRF da figura de Santo Agostinho	58
3.12	Constituição de várias zonas douradas no painel central	61
3.13	Constituição do emolduramento da predela	64
3.14	Constituição dos emolduramentos do painel superior esquerdo e da predela	65
3.15	Constituição de várias zonas da Pietá	66
3.16	Constituição de várias zonas da escultura de St. Anselmo	67
3.17	Constituição de várias zonas da escultura do Arcanjo S. Miguel	68
3.18	Constituição de várias zonas do retábulo de N ^a Sr ^a da Conceição	69
3.19	Constituição de várias zonas da escultura de S. Francisco de Régis	71
3.20	Constituição de várias zonas da escultura de S. Luís Gonzaga	72
3.21	Constituição de várias zonas da escultura de N ^a Sr ^a da Conceição	73
3.22	Constituição de várias zonas da escultura de St ^a Clara	74

3.23	Constituição da escultura de S. Francisco	75
3.24	Semelhança na composição de ligas de ouro, para as várias obras e respectivas camadas	77
3.25	Constituição das ligas originais das obras do Mestre Pêro . .	77
3.26	Constituição das ligas originais das obras de João de Ruão .	79
3.27	Constituição das ligas originais das obras de Frei Cipriano da Cruz	79

Abreviaturas

Z	Número atómico
Au	Ouro
Ag	Prata
Cu	Cobre
Pb	Chumbo
W	Tungsténio
Ta	Tântalo
Na	Sódio
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
Ar	Árgon
Si	Silício
U	Urânio
Pt	Platina
Zn	Zinco
Ni	Níquel
XRF	X-Ray Fluorescence
ED	Energy Dispersive
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
SE	Secondary Electron
BSE	Back-Scattered Electron
CRT	Cathode Ray Tube
MCA	Multi-Channel Analyser
SDD	Silicon Drift Detector
nm	nanómetro
eV	elétron-volt
keV	kilo elétron-volt
CaO	Óxido de cálcio
CaCO₃	Carbonato de cálcio
CaCl₂	Cloreto de cálcio
I AVG	Intensity AVERAGE
2D	2Dimensional
C.d.o	Comprimento de onda

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A razão de escolha deste projecto assentou, principalmente, no facto de abordar as Artes como tema de estudo, sendo esta uma área que me suscita particular interesse. Intitulado, no início do ano, "Estudo de obras de arte", apresentava a possibilidade de aplicação de uma grande variedade de técnicas de espectroscopia, contribuindo para a obtenção de um vasto leque de competências a nível laboratorial. Em último lugar e não menos importante, havia tomado já contacto com o Prof. Francisco Gil na disciplina de Ondas e Óptica.

1.2 Objectivos

- Testar a capacidade das técnicas utilizadas neste tipo de estudo, analisando as suas vantagens e desvantagens, e a forma como se podem complementar.
- Determinar a constituição das ligas de ouro aplicadas na escultura sacra entre o séc. XIV e o séc. XVIII, em Portugal. Esta investigação é importante no que diz respeito à sua contribuição para a História de Arte e caracterização das obras de autor, bem como à correlação entre a qualidade do ouro aplicado e as capacidades económicas da época.

1.3 Contextualização histórica

Desde tempos imemoriais que o ouro se tornou um metal precioso, extremamente desejado, o que levou a empreendimentos de toda a ordem para a sua procura, exploração e comercialização.

Atraídos pelo seu valor, os romanos chegam à Península Ibérica no séc. III a.C.. Com a intensificação das explorações mineiras do ouro na Hispânia, a indústria joalheira que, durante a época pré-Romana, havia atingido o seu maior . e florescimento, começou a revelar certa decadência, ao contrário do que seria de esperar. Isto porque, na época imperial, o ouro extraído das minas peninsulares era, em grande parte, amodado [1]. Não obstante a grande quantidade de vestígios antigos de ouro, era tão grande a cobiça dos romanos por esse metal, que praticamente deixaram esgotados grande parte dos depósitos conhecidos e exploráveis na altura. No concelho de

Gondomar, essa exploração continuou a ser realizada pelos portugueses nos séculos XIV a XVII [2].

Tendo a Península Ibérica sido invadida no séc. VIII pelos árabes, não existe vestígio algum de interesse mourisco pela mineração. É geralmente aceite terem eles trabalhado aluviões auríferos no vale do Tejo, sendo que esta exploração bem como a de outros minerais, embora diminuta, consta de alguns documentos do rei D. Diniz (1279 - 1325).

Ainda assim, durante o período de alargamento do território português e nos anos de lutas dinásticas com Castela, o ouro tinha como principal aplicação o amedramento, dada a necessidade de aquisição de armas. É sabido, no entanto, que a nacionalidade portuguesa se formou à sombra da Igreja, a quem os nossos governantes não deixaram de fazer doações em objectos de ouro e prata. Um exemplo disso é a Cruz Processional de Alcobaca, de prata dourada dos sécs. XIV-XV [4].

No início do séc. XV, Portugal era um reino pobre mas independente e em paz. A conquista de Ceuta em 1415 abria a porta à possibilidade de controlo das rotas comerciais, não só marítimas provindas do Mediterrâneo, como também as caravaneiras sub-saarianas, trazendo ouro de Tombuctu, Gana e Ouaden (Figura 1.1). Dado que a conquista não resolveu os problemas económicos do reino, ao contrário do que se pensava, os Portugueses lançam-se nas descobertas marítimas, descendo a costa ocidental africana na procura dos locais de proveniência do ouro. O surto económico-social dos Descobrimentos levou os ourives de prata e de ouro a definirem melhor os seus ofícios e a regimentá-los [5]. O mais antigo que se conhece é o de Lisboa, de 1538.

Durante o reinado de D. João II (1481-1495), assistiu-se a um revigorar da ourivesaria religiosa portuguesa. Na verdade, um dos primeiros lugares onde se cultivou a ourivesaria foram as casas religiosas, nas quais existiam relicários, cruzes, custódias, báculos e cálices, muitas vezes de ouro. E Coimbra foi um berço de ourivesaria portuguesa em ouro e prata [6].

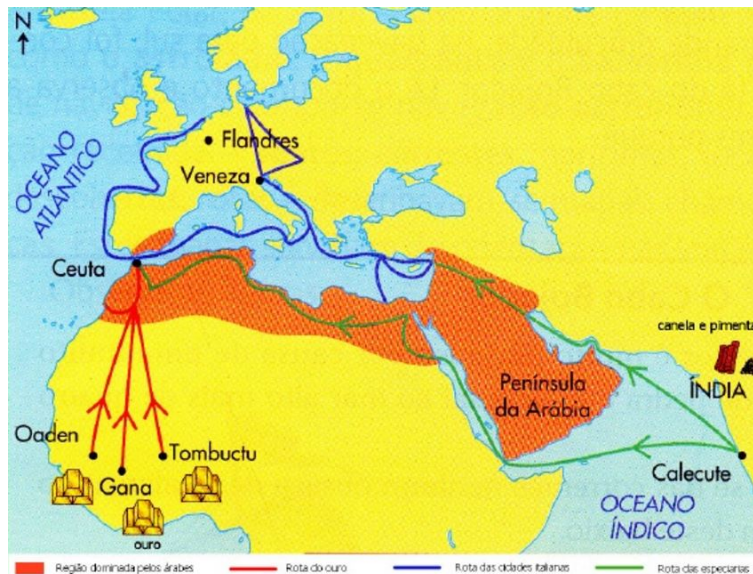


FIGURA 1.1: Mapa das principais rotas comerciais no início dos Descobrimentos (séc. XV)

Nos finais do séc. XV principiou o declínio da ourivesaria, em virtude dos Descobrimentos, que absorviam muito dinheiro da economia da época, dado que o ouro e a prata foram canalizados para a indústria naval [6].

Depois da época manuelina (1490-1520), a ourivesaria (tal como a arquitectura e as outras artes) torna-se mais modesta, com uma mistura de estilos. O mesmo sucedeu nos reinados de D. Sebastião (1557-1578) e do cardeal D. Henrique (1578-1580) e também no tempo dos Filipes (1580-1640). Mas o reinado de D. João V (1706-1750) é uma nova época, alimentada sobretudo com o ouro vindo do Brasil, que deu alento a uma arte já moribunda [6].

O terramoto de 1755, que destruiu quase meia cidade de Lisboa, deu origem à perda de inúmeras obras de arte, e não só de ouro e prata [6].

Um artista que ocupou um lugar chave na introdução e consolidação dos valores renascentistas em Portugal foi João de Ruão. Foi autor de uma obra notável e vasta, dispersa pelo centro e norte do país, com epicentro na cidade de Coimbra, onde esteve sediada a sua oficina [7]. Nos decénios de 1530 e parte do de 1540, predominou na sua obra a expressão clássica, requintada, de grande perfeição e harmonia, em que as figuras dos santos patenteiam uma grácil humanidade. Atingiu o ponto culminante em 1566, na Capela do Santíssimo Sacramento, Sé Velha de Coimbra, sendo os historiadores quase unânimes em considerar que, embora mantendo a oficina, se retirou a partir dessa data [7]. Criou uma oficina e um estilo, mas soube também evoluir, acompanhando o que se fazia em grandes centros artísticos europeus. A rede de contactos a que teve acesso permitiram-lhe acompanhar os avanços da cultura humanista e da estética do seu tempo. Neste estudo foram analisadas algumas das criações atribuídas a si ou à sua oficina, entre as quais: as figuras esculpidas na *Torre de Almedina*, o *Lactatio de São Bernardo* e o *Retábulo do Arcanjo São Miguel*.

Também não se pode esquecer o contributo de Frei Cipriano da Cruz para a arte em Portugal. Seguiu a vida monástica, tendo sido o escultor mais conhecido em Portugal no campo da arte barroca do séc. XVII. Realizou obras no mosteiro de São Martinho em Tibães e no Colégio de S. Bento de Coimbra. Essas obras testemunham uma vasta produção e um estilo personalizado. Neste projecto, as obras da sua autoria que foram analisadas incluem as seguintes esculturas: *Pietá, N^a Sr^a da Conceição* (séc. XVII), *Arcanjo S. Miguel* e *Santo Anselmo*, todas em exposição no Museu Nacional de Machado de Castro, em Coimbra.

No reinado de D. João V (1706-1750), teve início uma nova época de riqueza, alimentada principalmente com o ouro vindo do Brasil. A ideia de que o subsolo brasileiro deveria conter riquezas semelhantes às das regiões sul-americanas ocupadas pela Espanha levou os exploradores portugueses a desbravar os sertões. Foi a partir dos meados do séc. XVI que se realizaram expedições de exploração do ouro, embora de início e durante mais de um século, os resultados das pesquisas desse mineral não tivessem sido animadoras. Também na zona do Amazonas se acreditou que existiam fontes de ouro, mas nada foi descoberto, não obstante se terem feito prospecções com mineiros especializados. O mesmo sucedeu no Estado da Bahia. Mas nos finais do séc. XVII localizaram-se importantes jazidas, a que se juntaram posteriormente as de Mato Grosso, em 1720, e as de Goiás, em 1725. A exploração deste metal atingiu o seu ponto culminante entre 1735 e 1766. Depois disso, a produção começou a diminuir, quer por se ter esgotado o

ouro aluvial, quer por não se conhecerem ainda as técnicas necessárias para uma intensa exploração mineira [3].

Também se explorou o ouro, bem como os diamantes, na capitania de Minas Gerais. Mas não se sabe ao certo qual foi a produção das minas, pois as estatísticas não são convincentes, até porque o "descaminho" desses minerais era intenso [3]. São feitas algumas considerações sobre esta matéria na obra de Luiz de Castro e Solla:

1. A fundição do ouro do Brasil foi estabelecida em 1754 e até essa data não foi possível determinar com segurança qual a produção das minas. E as prescrições vindas de Lisboa estabeleciam que se transformasse, logo no início da exploração, o pó de ouro em barras, evitando a circulação daquele pó; isto é, o pó de ouro devia ser fundido "quase ao nascer".
2. Quanto às remessas para Portugal, sabemos que em 1756 uma frota transportou um marco e duas onças de ouro, i.e., 286.375 gramas, provenientes das minas de Mangabeira.
3. A produção anual das minas podia não coincidir com o número de onças que eram embarcadas para Lisboa. Isso devia-se, muitas vezes, à corrupção do sector administrativo [8].

Concluindo com a opinião de Lúcio de Azevedo: Durante o reinado de D. João V ter-se-ia recebido do Brasil, em ouro e diamantes, "107 milhões de cruzados, quantia de vulto para o tempo, mas de nenhum modo de proporções fabulosas, como nos habituaram a imaginá-lo os historiógrafos fundados na tradição" [9]. De qualquer modo, foi com este dinheiro que D. João V pôde enriquecer o País nos aspectos cultural e económico, sendo exemplo disto a biblioteca Joanina em Coimbra.

O séc. XIX pauta-se por um clima de grande tumulto em Portugal, introduzido pelas invasões francesas, com início em 1807. Segue-se a fuga da família real para o Brasil e a guerra entre liberais e absolutistas, eventos que marcaram o país essencialmente pela elevada pobreza e instabilidade política. Nestas circunstâncias, é natural que se tenha assistido a um declínio acentuado da riqueza na arte sacra portuguesa.

Capítulo 2

Métodos experimentais

2.1 Microscópio óptico

O microscópio óptico utilizado neste projecto foi do tipo metalográfico, modelo Nikon OPTIPHOT. O diagrama de raios associado a este tipo de microscópio encontra-se representado na Figura 2.1.

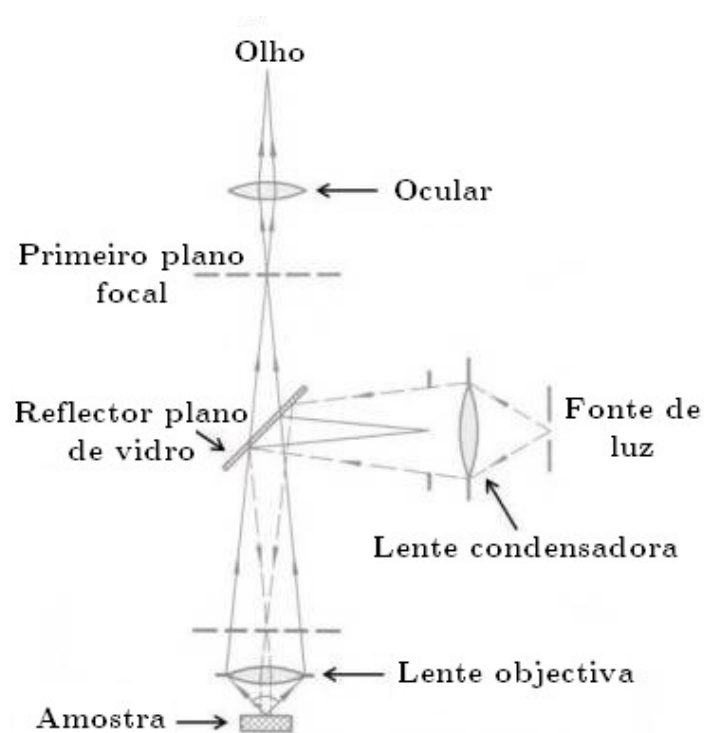


FIGURA 2.1: Diagrama de raios do microscópio metalográfico

As amostras analisadas neste projecto são maioritariamente escolhidas com base na extensão da área da liga de ouro presente, sendo o valor mínimo cerca de $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}$. Obviamente, maiores dimensões implicam menor ruído e uma maior fiabilidade da medida.

2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X (*XRF - X-Ray Fluorescence*)

2.2.1 Introdução teórica

A fluorescência de raios-X (*XRF*) é uma técnica analítica que usa a interação de raios-X com um material para determinar a sua composição elementar. Pode ser usada com sólidos e líquidos, e na maior parte dos casos é não-destrutiva. A metodologia usada neste projecto foi de dispersão em energia (*EDXRF*), a qual será explicada com maior detalhe mais à frente. Tipicamente, cobre todos os elementos desde o sódio (*Na*) até ao urânio (*U*). As concentrações podem ir desde ppm até percentagens elevadas e os limites de detecção dependem do elemento e da matriz da amostra, mas regra geral, os elementos mais pesados possuem limites mais elevados. Os avanços recentes da tecnologia de raios-X têm levado ao desenvolvimento de instrumentos *XRF* capazes de análises de elevada resolução espacial, os quais são adoptados por investigadores e analistas de áreas muito diversas.[10]

Os raios-X formam uma parte do espectro electromagnético (Figura 2.2), e os seus comprimentos de onda encontram-se tipicamente entre os limites de 0.01 e 10 nm, equivalentes a energias de 125 keV e 0.125 keV. [11]

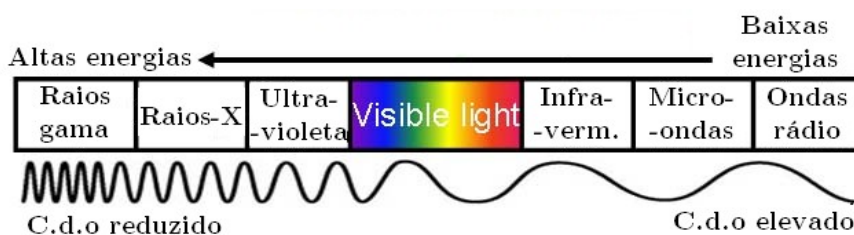


FIGURE 2.2: Espectro electromagnético (*visible light* - luz visível)

Os estudos de Röntgen no final do séc.XIX e início do séc.XX rapidamente estabeleceram a natureza penetrante dos raios-X e a sua potencial aplicação médica. Ao interagirem com o material (Figura 2.3), alguns raios-X serão absorvidos, e alguns serão também difundidos - caso nenhum destes processos ocorra, o feixe será transmitido através do material. Quando se dá absorção, ao nível atómico, pode ocorrer a consequente fluorescência (fenómeno que será aprofundado seguidamente). A difusão pode dar-se com ou sem perda de energia, chamada difusão Compton e Rayleigh, respectivamente. As taxas de absorção/fluorescência, difusão Compton/Rayleigh e transmissão, dependem da espessura, densidade e composição da amostra, bem como da energia do feixe. Caso o material seja cristalino, também pode ocorrer difracção, que é um fenómeno de interferência da radiação.[12]

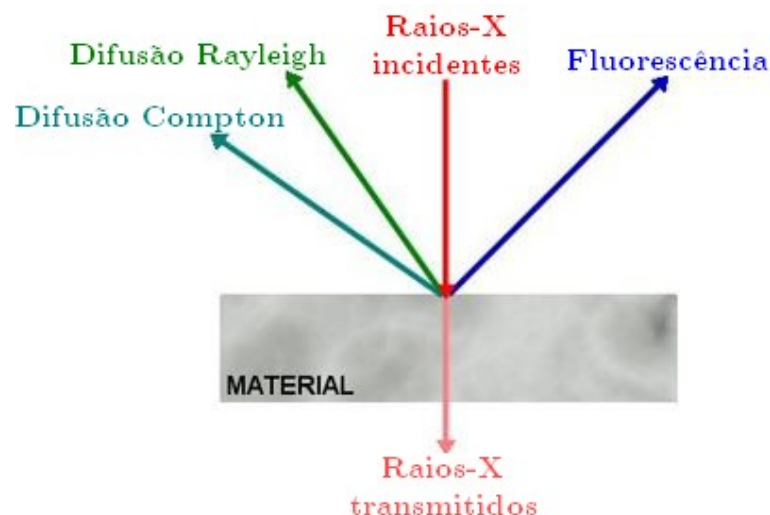


FIGURE 2.3: Interação de raios-X com a matéria

A fluorescência de raios-X pode ser considerada como um processo simples de três passos, ao nível atômico:

1. Um feixe de raios-X "expulsa" um electrão de uma das orbitais do átomo do material.
2. É produzida um espaço vazio na orbital, resultando numa configuração atômica instável, de elevada energia.
3. Para restituir o equilíbrio, um electrão de uma orbital superior e de maior energia "decai" para a lacuna. Uma vez que esta é uma posição de menor energia, o excesso é emitido sob a forma de raios-X. A estes dá-se o nome de **raios-X secundários**.

A diferença de energia inicial e final do electrão que transita de nível é característica do átomo do elemento no qual está a ocorrer o fenómeno de fluorescência (Figura 2.4). Em geral, a energia dos raios-X secundários para um elemento específico é independente da química do material. Por exemplo, um pico de cálcio obtido através de CaCO_3 , CaO e CaCl_2 estará exactamente na mesma posição espectral para os três materiais.[13]

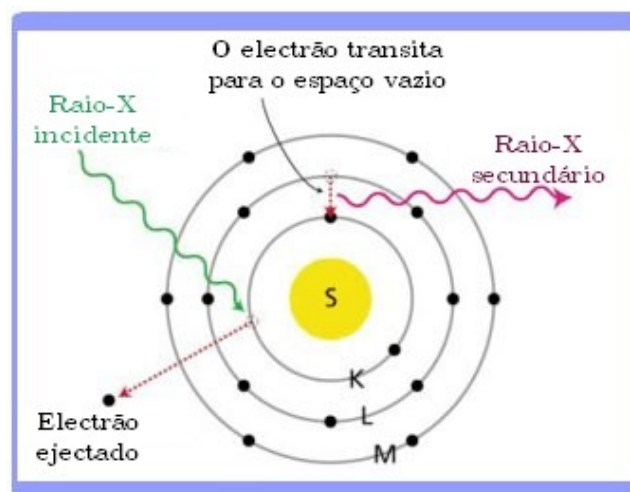


FIGURE 2.4: Esquema da fluorescência de raios-X

Uma vez que grande parte dos átomos possui um certo número de orbitais electrónicos (e.g. camadas K, L e M), existe um número de transições de fluorescência possíveis. Por exemplo, a interacção de raios-X com um átomo com camadas K, L e M pode resultar na formação de uma lacuna na camada K, a qual é por sua vez preenchida por um electrão ou da camada K, ou da M. Em qualquer dos casos, estas são transições K. Alternativamente, uma lacuna poder-se-á formar na camada L, subseqüentemente preenchida por um electrão da camada M (dando-se uma transição L). Assim, para um único elemento, existe a possibilidade de existir um certo número de picos XRF, sendo que tipicamente estarão presentes no espectro tantos quanto a gama de energias permitir, com intensidades variáveis, formando a "impressão digital" desse elemento. (Figura 2.5).[14]

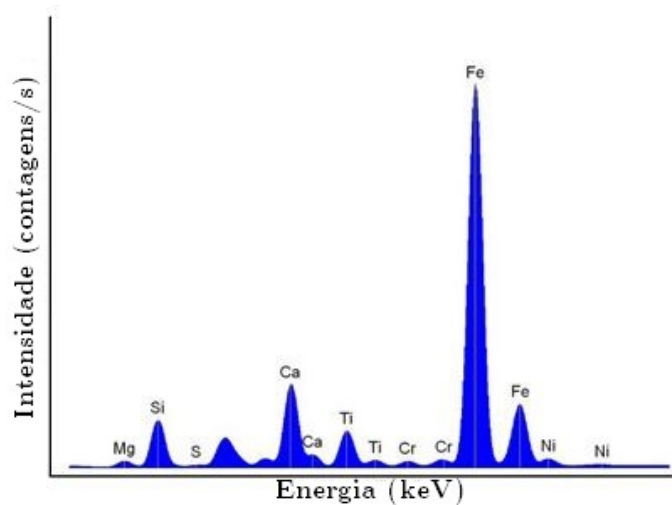


FIGURE 2.5: Exemplo de espectro EDXRF

O espectro resultante mostra a intensidade dos raios-X (tipicamente em contagens por segundo) em função da energia (normalmente em keV).

A técnica de XRF (e em particular o EDXRF) é ideal para análise elementar qualitativa muito rápida. O software incorporado no sistema usado para este projecto rotula eficazmente os picos detectados no espectro, associando-os ao elemento da tabela periódica respectivo. A altura integrada dos picos está parcialmente relacionada com a concentração do respectivo elemento na amostra em análise, tendo em conta as probabilidades de absorção e fluorescência, as quais podem ser diferentes.

2.2.2 Fluorescência de raios-X de dispersão em energia (EDXRF)

A metodologia de detecção usada neste projecto mede directamente as diferentes energias dos raios-X secundários emitidos pela amostra. O espectro é gerado executando a contagem e registo do número relativo de raios-X a cada valor de energia. O princípio de funcionamento do detector é baseado na geração de pares electrão-lacuna num material semiconductor (tipicamente, o silício). Um fóton incidente, de energia E^X , é absorvido pelo material do detector, e irá formar um ou mais pares electrão-lacuna. A energia E^Y necessária para que tal seja possível, é fixa para um dado material. O fóton irá criar tantos pares quanto a sua energia permitir: n° de pares $=E^X/E^Y$.

Uma vez dado este processo, os electrões são extraídos do detector, e a corrente resultante é proporcional ao número de pares, que por sua vez está directamente relacionada com a energia dos raios-X secundários. Este processo de análise é repetido a uma taxa muito elevada, e os resultados são divididos em vários canais.[15]

2.2.3 Análise quantitativa

A fluorescência de raios-X é uma técnica quantitativa - a altura do pico para qualquer elemento está directamente relacionada com a concentração desse elemento na amostra. Assim, a fracção volúmica de um certo elemento pode ser determinada conhecendo a respectiva intensidade de fluorescência de raios-X. Neste sistema, a análise quantitativa é conduzida usando o **método de padrões fundamentais (FPM)**. Sabendo o tipo e propriedades de todos os elementos que constituem a amostra, é possível calcular teoricamente a intensidade dos raios-X característicos. Utilizando este método, a composição de uma amostra pode ser extrapolada pela intensidade dos raios-X de fluorescência para cada elemento. O *software*, consoante os elementos, estabelece as condições de aquisição mais favoráveis, i.e., faz variar a energia dos fótons incidentes.

2.2.4 Instrumentação

O equipamento de espectroscopia XRF de bancada utilizado neste estudo, modelo SEA6000VX (Figura 2.6), usa o tipo mais simples de tubos de raios-X para gerar raios-X fluorescentes primários.

O colimador determina o tamanho da área a ser medida, e é escolhido dependendo do tamanho e forma da amostra.

O filtro primário desempenha uma função importante na alteração da qualidade da radiação em raios-X primários (flutuações de energia dos raios-X).

A câmara CCD, a qual projecta a imagem da amostra no monitor, torna fácil o posicionamento preciso. Com um retículo a ser mostrado simultaneamente no monitor, a posição de medição pode ser ajustada ao centro do mesmo.

Os raios-X fluorescentes emitidos pela amostra são detectados por um contador proporcional ou detector de semicondutor, e convertidos em pulsos electrónicos cuja altura é proporcional às respectivas energias. Os pulsos são amplificados por um pré-amplificador e um amplificador linear, e posteriormente enviados para o analisador multi-canal (MCA). Cada canal corresponde a uma energia, sendo que as contagens acumuladas em cada canal são convertidas na intensidade dos raios-X. É, então, elaborado um espectro de raios-X com a energia no eixo horizontal e intensidade no eixo vertical. *Os elementos na substância podem, depois, ser encontrados por análise qualitativa. O intervalo de elementos detectado por este instrumento está compreendido entre o Na e o U.*



FIGURE 2.6: XRF de bancada SEA6000VX (adaptado de [19])

- **Tubo de raios-X**

O tubo de raios-X é um tubo de vácuo que produz raios-X primários (Figura 2.7). Este contém um filamento (cátodo) que quando aquecido produz termo-electrões, que por sua vez são acelerados por uma elevada tensão em direcção a um ânodo metálico, produzindo raios-X primários. Esta tensão é alterável pelo utilizador e varia entre 15kV e 50kV. A corrente aplicada no tubo foi sempre de $1000\mu\text{A}$.

À medida que os termo-electrões bombardeiam o alvo, grande parte da energia cinética dos electrões é convertida em calor, sendo que apenas cerca de 1% da energia cinética é convertida em raios-X. O ânodo é constituído por W. Para além de produzir raios-X característicos deste elemento, o tubo também gera fotões numa gama contínua devido à radiação de travagem dos electrões (*bremstrahlung*). Assim, a emissão de raios-X da fonte irá compreender o *bremstrahlung* relativamente fraco, sobreposto aos picos de fluorescência intensos do material do ânodo.

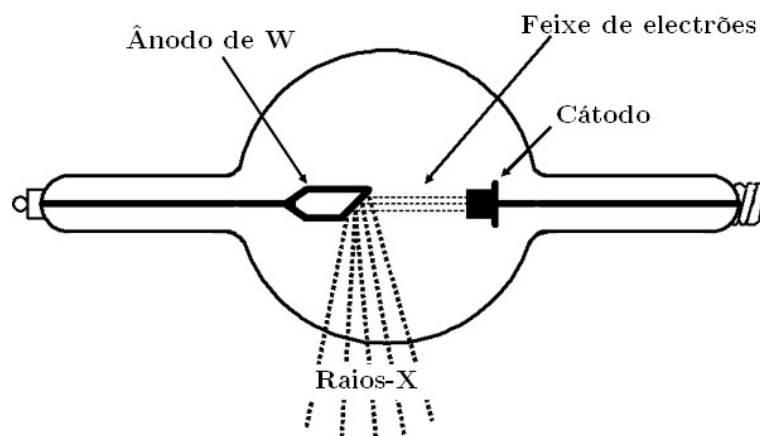


FIGURE 2.7: Esquema genérico de um tubo de raios-X

Dada a composição da fonte de raios-X, teremos um pico mais intenso na energia correspondente, neste caso, ao W. Cabe, por isso, ao utilizador prever este factor e tomar as devidas precauções.

- **Colimador**

O colimador (Figura 2.8) é um cilindro metálico que permite restringir o feixe de raios-X primários a uma área razoável para análise da amostra.

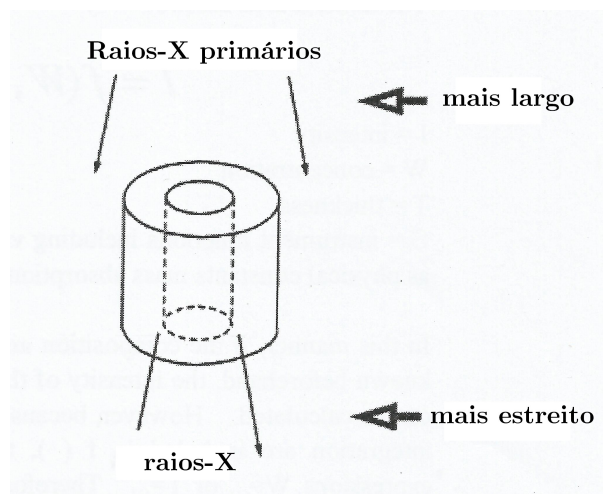


FIGURE 2.8: Colimador (adaptado de [19])

A área máxima do feixe disponibilizada era de 3x3mm, sendo a menor de 0.2x0.2mm. Deste modo, nos casos em que a área da amostra era muito pequena, foi necessário recorrer ao SEM-EDS.

- **Detector**

- **SDD (detector de deriva de silício)**

Tal como o nome sugere, estes detectores baseiam-se num elemento detector de silício. São colocados eléctrodos concêntricos na superfície posterior do silício, os quais são usados para "puxar" os electrões (providos da absorção de raios-X) em direcção ao centro da placa semicondutora. A diferença deste SDD é que podem ser obtidas resoluções energéticas muito aceitáveis (150eV) apenas usando arrefecimento Peltier (tipicamente para -20 a -30°C). Além disso, podem ser detectados múltiplos raios-X incidentes sequencialmente, já que electrões formados por absorção de raios-X em diferentes zonas do detector terão velocidades de deriva diferentes no ânodo. Como resultado, podem ser toleradas taxas de contagem muito superiores. Em contraste com os detectores de estado sólido, os SDDs possuem uma sensibilidade relativamente reduzida para raios-X de alta energia.

No tipo de equipamento usado neste projecto, é incluído um detector do tipo semiconductor de deriva, produzido a partir de silício de elevada pureza recorrendo a tecnologia de produção de CMOS.

- **Penetração dos raios-X**

Na análise XRF, é importante saber a partir de que profundidade se obtém o espectro medido. Contudo, não é uma questão simples, uma vez que existem vários factores envolvidos. É seguro assumir que

os raios-X primários penetram desde alguns micrómetros até vários milímetros, dependendo da matriz da amostra.

Os elementos mais leves (e.g. Na, Mg, Al, Si) emitem raios-X de muito baixa energia e por isso apenas são detectáveis na superfície da amostra. Já os raios-X dos elementos mais pesados (e.g. Cu, Ag, Au) serão capazes de atravessar muito maiores distâncias na amostra, e por isso são detectáveis a maiores profundidades. O sistema XRF utilizado neste projecto permite escolher a tensão aplicada no gerador de raios-X (entre 15 e 50kV), sendo possível obter espectros de diferentes intervalos na tabela periódica.

Thomsen [16] tenta responder à questão "Qual a capacidade de penetração dos raios-X na minha amostra?".

Os raios-X são atenuados quando atravessam matéria, i.e., a sua intensidade diminui à medida que atingem uma maior profundidade. Basicamente, cada interacção de um fóton com um átomo do material remove um fóton do feixe, diminuindo a sua intensidade. O valor para o qual diminui depende de dois factores:

- A profundidade de penetração (x) ou espessura;
- O *coeficiente de absorção mássica* (A) do material.

A intensidade diminui exponencialmente com a distância percorrida, ou

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

onde I_0 é a intensidade inicial do feixe e μ é o *coeficiente de absorção linear do material*. Note-se que este decaimento exponencial da intensidade fotónica também se aplica à região óptica do espectro electro-magnético. Nesta região, é conhecida como a *lei de Beer-Lambert*.

$$I = I_0 \exp(-A\rho x) \quad (2.1)$$

A quantidade tipicamente encontrada em tabela de propriedades dos materiais é o *coeficiente de absorção mássica* (A). Este está relacionado com μ pela densidade do material (ρ) através da expressão $A = \mu/\rho$.

Comprimento de atenuação

Uma aplicação interessante desta equação é a determinação da profundidade de penetração dos raios-X. O comprimento de atenuação é definido como a *profundidade do material onde a intensidade dos raios-X diminui cerca de 37% (1/e) do seu valor à superfície*. Isto é, $I = (1/e)I_0$, ou $I/I_0 = 1/e$. Substituindo na equação (2.1), obtemos:

$$I/I_0 = \exp(-A\rho x)$$

$$\ln(1/e) = -A\rho x$$

$$-1 = -A\rho x$$

$$x = 1/(A\rho)$$

Esta quantidade também é referida como o *percurso livre médio* dos raios-X (Tabela 2.1), a qual varia com a energia dos raios-X incidentes no elemento. Para uma tensão aplicada de 50kV, os raios-X primários do nosso instrumento são suficientemente energéticos para provocar a emissão de raios-X característicos até cerca de 29,40keV. Irei, por isso, assumir que esta é a energia média dos raios-X primários emitidos pelo nosso instrumento. Utilizando este valor e as expressões anteriores, podemos averiguar qual o percurso livre médio dos elementos mais comuns nas amostras que foram analisadas. Para isso, recorro a dados tabelados da densidade ρ ([17]) e do coeficiente de absorção mássica A ([18]), dos elementos puros

TABLE 2.1: Percurso livre médio dos raios-X nos elementos mais comuns nas amostras analisadas

Elemento	Z	E_0 (keV)	ρ (g/cm ³)	A (cm ² /g)	x (μ m)
Ca	20	29,40	1,55	$1,16 \times 10^{-01}$	55617,35
Fe	26		7,87	$1,10 \times 10^{-01}$	11561,86
Cu	29		8,96	$1,12 \times 10^{-01}$	9973,829
Ag	47		10,50	$1,56 \times 10^{-01}$	6105,01
Au	79		19,32	$3,74 \times 10^{-01}$	1382,47
Pb	82		11,35	$4,03 \times 10^{-01}$	2185,70

Mas qual a espessura de uma amostra analisada neste projecto? Sem ter dados suficientes para calcular um valor médio, tomemos como referência a seguinte imagem da amostra do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel, obtida através do SEM-EDS (Figura 2.9):

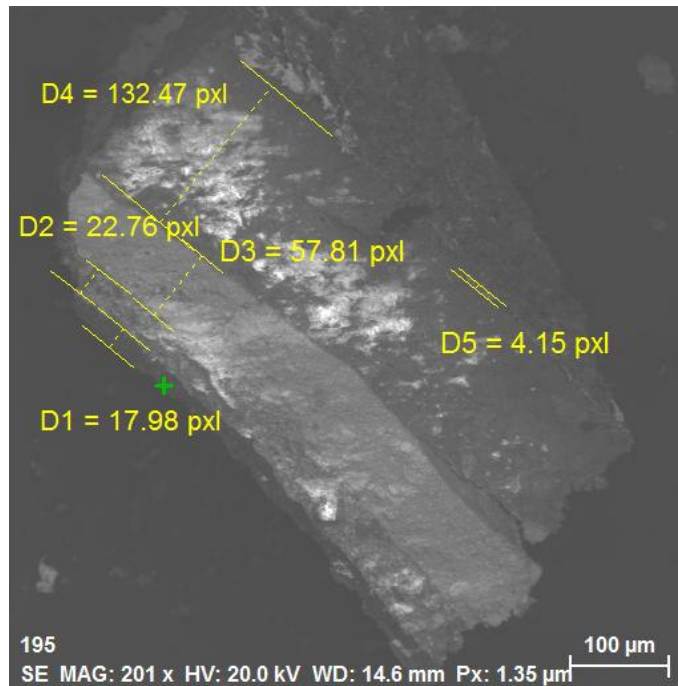


FIGURE 2.9: Análise da espessura da amostra do tumbulo da neta da Rainha Santa Isabel

Efectuando a conversão de *pixel* para μm obtemos, para cada uma das camadas:

- D1 (pedra) = $24,27\mu\text{m}$
- D2 (cola) = $30,73\mu\text{m}$
- D3 (branco de Pb) = $78,04\mu\text{m}$
- D4 (bólus) = $178,83\mu\text{m}$
- D5 (liga de ouro) = $5,60\mu\text{m}$
- $\sum_{i=1}^{i=5} D_i = 317,40\mu\text{m}$

Como foi referido, estas camadas são maioritariamente constituídas pelos elementos inseridos na Tabela 2.1. Concluindo, é necessário ter sempre em atenção o facto de os valores obtidos através de instrumentos de XRF poderem fornecer informação acerca das camadas subjacentes àquela que se pretende analisar.

• Variação estatística de raios-X

Embora não seja um problema para outras medidas espectrais, a variação estatística ocorre em medições de raios-X. A intensidade varia ligeiramente com cada medição, e o valor médio da intensidade dos raios-X (IAVG) flutua antes e depois de uma medida, mesmo para aquelas que possuem o mesmo número de contagens (Figura 2.10). Estas flutuações são irregulares e não podem ser previstas. No entanto, existe regularidade na distribuição de probabilidades destas flutuações, as quais constituem variações estatísticas.

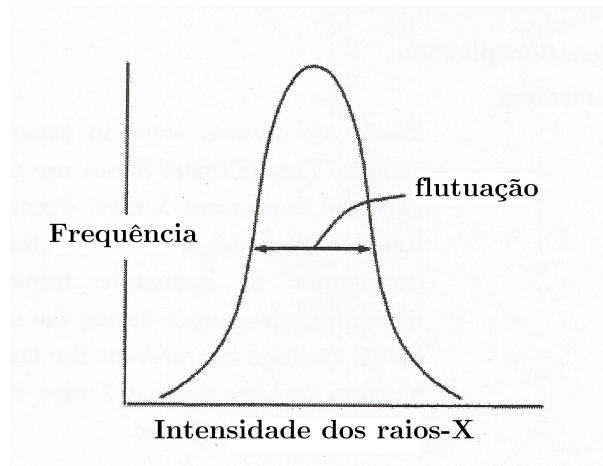


FIGURE 2.10: Variação estatística dos picos de raios-X (adaptado de [19])

A probabilidade aplica-se ao electrão exterior (L, M, N, ...) que irá ocupar a lacuna existente na camada interior. O desvio estatístico é igual à raiz quadrada da intensidade dos raios-X, I . O valor absoluto do erro estatístico da intensidade aumenta proporcionalmente com a raiz quadrada de I . Contudo, o erro relativo diminui à medida que a intensidade aumenta, já que

$$\frac{\sqrt{I}}{I} = 1/\sqrt{I}$$

Para aumentar a intensidade em amostras idênticas, é necessário aumentar a área de medida ou o tempo de exposição. Uma vez que estes factores estão incluídos na raiz então, por exemplo, se aumentarmos o tempo por 4x, a precisão relativa aumentará 2x [19].

- **Difusão de raios-X**

Quando um fóton característico da amostra é absorvido por um átomo do detector, dá-se a emissão de um electrão e um fóton característico do material do detector. No sistema utilizado para este projecto, o sistema inclui um detector de Si (silício). Para os picos principais, ambas as partículas secundárias param no detector, sendo detectada a energia total do fóton incidente. Contudo, alguns dos raios-X irão ser difundidos, depositando apenas uma porção da energia incidente. Existem vários processos de difusão distintos, resultando em certas particularidades no espectro. A Figura 2.11 mostra os mecanismos físicos das interações, enquanto que a Figura 2.12 ilustra os efeitos correspondentes no espectro. [20]

- **Picos de escape**

Quando os raios-X interagem no detector, produzem raios-X característicos, neste caso, do Si (1.75keV). A energia depositada é então, reduzida (p.e. um fóton do ferro de 6.4keV deposita apenas 4.65keV). Cada pico principal da amostra no espectro terá sempre associado um pico de escape a uma energia inferior à

sua, neste caso, em 1.75keV. Alguns raios-X do silício, contudo, escapam do detector. [20]

– **Contínuo de escape do electrão**

O fóton característico do Si pode parar no detector, mas o electrão pode escapar do mesmo. Este perde energia continuamente ao longo do seu percurso, sendo que a quantidade de energia perdida depende da distância percorrida. Os electrões de escape formam uma distribuição contínua com a energia mínima depositada no pico de escape.[20]

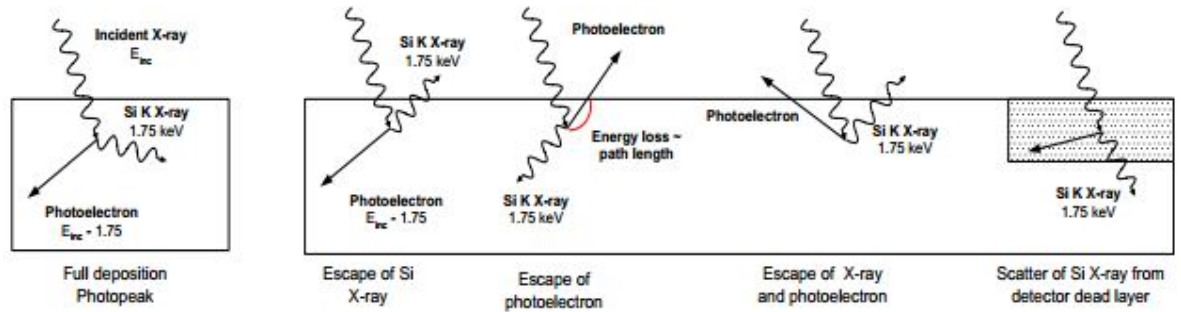


FIGURE 2.11: Interações responsáveis por erros no espectro (adaptado de [20])

– **Efeitos de alta ordem**

Existem várias outras possibilidades de interacção. Por exemplo, se tanto o fóton como o electrão escaparem, será depositada ainda menos energia. Isto forma um contínuo abaixo do pico de escape. Como outro exemplo, existe sempre um região "morta" num detector (e.g. uma camada morta na superfície e regiões mortas próximas da fronteira exterior). Os raios-X que interagem nestas zonas produzem partículas secundárias que podem atingir o volume activo. Um fóton característico do Si pode difundir em direcção ao volume activo, produzindo um fóton de 1.75keV ou um electrão pode dispersar a partir da camada morta, produzindo um contínuo de zero até 1.75keV.[20]

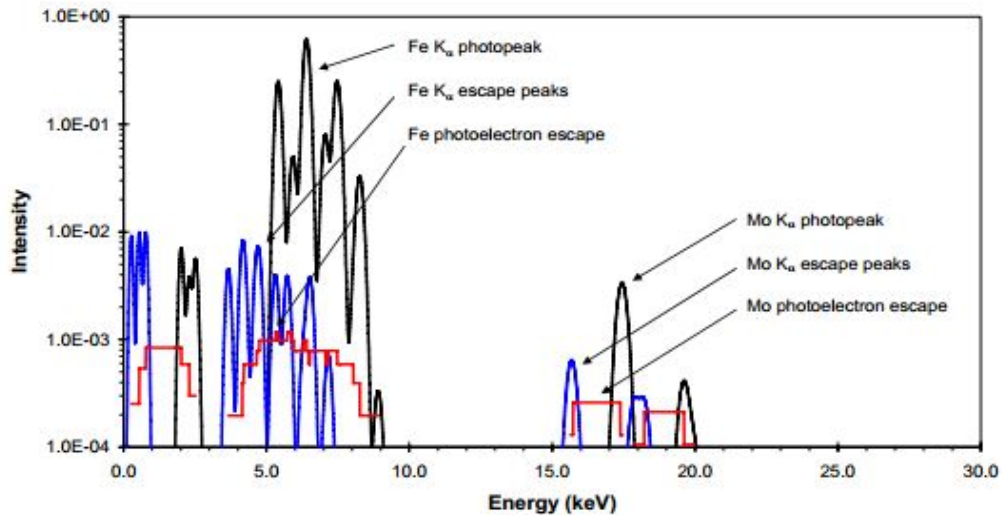


FIGURE 2.12: Espectro dos fotopicos, picos de escape e contínuo de escape do electrão (adaptado de [20])

– *Bremsstrahlung* e Difusão

Bremsstrahlung (do alemão *bremsen* "travar" e *Strahlung* "radiação", i.e. "radiação de travagem") é radiação electromagnética produzida pela aceleração de uma partícula carregada, tal como um electrão, quando deflectida por outra partícula carregada, tal como um núcleo atómico. O espectro é caracterizado por uma distribuição contínua de radiação, que se torna mais intensa e muda para frequências mais elevadas quando a energia dos electrões (i.e. a tensão aplicada ao ânodo no gerador de raios-X) é aumentada.

O tubo de raios-X emitirá também raios-X de *Bremsstrahlung* ao longo de um vasto intervalo energético. Alguns raios-X do tubo irão sofrer difusão Compton (inelástica) e outros difusão Rayleigh (elástica) da amostra para o detector. Isto formará um contínuo com um pico do W (tungsténio) difundido, material constituinte do ânodo do gerador de raios-X utilizado neste projecto. Um filtro é tipicamente colocado em frente do tubo de forma a reduzir a retro-difusão em energias de interesse primário.

Existem, também, vários materiais na vizinhança do detector. Os raios-X irão interagir com estes elementos, produzindo *interferências ambientais*, raios-X característicos e um contínuo de difusão. Por exemplo, a existência de Ar (árgon) no ar produz um pico a 2.96keV e Al (alumínio) na periferia do detector produz um pico a 1.48keV. Os colimadores e protectores têm de ser colocados em torno do tubo e do detector, produzindo raios-X característicos, bem como difusão adicional. O desenho mecânico do sistema é crucial para minimizar estes efeitos.[20]

– Pormenores do ambiente de detecção

- * Como se sabe, os raios-X pouco energéticos são facilmente absorvidos pelo ar. Daí nas análises para baixas tensões se detectar muitas vezes o Ar.

- * Como suporte para as amostras, foi utilizado um bloco transparente de material amorfo, constituído por elementos leves não detectáveis por esta aparelhagem.

– Vantagens/Outras aplicações

Os principais benefícios da análise através de XRF incluem:

- * Pouca ou nenhuma necessidade de preparação da amostra
- * Análise não-destrutiva
- * Análise elementar desde o Na (sódio) até ao U (urânio)
- * Intervalo de concentrações desde ppm até percentagens elevadas
- * Ausência no uso de qualquer tipo de ácido ou reagente
- * Análise de sólidos, líquidos, pós, filmes, granulados, etc.
- * Análise rápida - resultados em minutos
- * Análise qualitativa e quantitativa
- * Para análise de controlo rotineira, pode ser 'usada por qualquer um', possuindo inclusivamente uma versão portátil

Esta é uma técnica bastante usada por conservadores de arte e arqueologistas para fornecer informação importante acerca de artefactos e objectos de valor histórico, particularmente pelo facto de ser não-destrutiva. Por exemplo, é vantajosa na descoberta dos materiais usados em diversas obras de arte (e.g. revestimentos, tintas e pigmentos), da origem e autenticidade, dos produtos de corrosão e respectiva causa, e na assistência ao tratamento rotineiro de várias obras encontradas em museus e locais arqueológicos.

Finalmente, esta técnica é usada em qualquer área onde seja necessária informação fiável acerca da substância em análise, como por exemplo: a biologia/medicina, ciência forense, geologia, física dos materiais, electrónica, farmácia, entre outras.

– Desvantagens

Devido ao fraco poder de ampliação do seu sistema de imagem, o XRF de bancada apenas permite a observação de várias camadas da amostra caso aquelas subjacentes à superficial sejam distinguíveis a olho nu. Se tal não for o caso, os dados quantitativos e qualitativos destas terão de ser obtidos por SEM-EDS.

2.2.5 XRF portátil

O XRF portátil Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyzer (Figura 2.13) possui um intervalo analítico de 30 elementos, desde o Mg até ao U. Possui uma colimação do feixe de 3mm ou de 8mm de diâmetro e um tubo cuja tensão aplicada varia entre 6 e 50kV e a corrente é de $200\mu\text{A}$. Alguns pormenores em relação a este instrumento são:

- A sua principal vantagem reside no facto de permitir o estudo de obras das quais não seja possível o retiro de amostras.
- Para colocação correcta sobre a superfície que se pretende analisar, esta deve ser o mais plana possível (um relevo muito acentuado pode

aumentar a relação sinal-ruído, além de ser pouco seguro para o utilizador). Também é necessário garantir que a área que se pretende analisar tem, pelo menos, 3mm de diâmetro, de forma a não se obterem dados de fontes indesejáveis;

- O ânodo é de Ag, o que pode adulterar os resultados, uma vez que estamos a estudar as ligas de ouro. Por esta razão, foi feito um estudo comparativo entre este instrumento e o XRF de bancada, que se apresenta seguidamente. Contudo, o aparecimento dos picos de Ag devidos aos fotões do ânodo é compensado por software.



FIGURE 2.13: XRF portátil Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyzer

2.2.6 XRF de bancada vs. XRF portátil

Como se sabe, o ar absorve os raios-X pouco energéticos. Adicionalmente, o XRF portátil emite raios-X num vasto espectro de energias, de modo a poder detectar um grande número de elementos. Este é um factor a ter em conta, já que caso a peça analisada possua relevo acentuado, então teremos que os raios-X do instrumento atravessarão o ar antes de chegar à mesma, o mesmo sucedendo para os raios-X característicos. Isto leva a que um menor número de fotões característicos de elementos leves incida no detector. Além disso, é preciso ter em conta o efeito de reflexão dos fotões incidentes na superfície do material, resultando na alteração da sua direcção e induzindo a perda de sinal.

Tendo estes factores em consideração, apresentam-se seguidamente (Tabela 2.2 e Figura 2.14) algumas análises realizadas para ambos os instrumentos e peças contendo prata, de forma a averiguar se o ânodo de Ag do XRF portátil induz erro no valor obtido para este elemento.

TABLE 2.2: Análise de três peças em ambos os instrumentos de XRF

Peça	Au (% rel.)		Ag (% rel.)		Cu (% rel.)	
	XRF banc.	XRF port.	XRF banc.	XRF port.	XRF banc.	XRF port.
cruz_aro	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	94,26 ± 0,27	95,64 ± 29,87	5,51 ± 0,05	4,36 ± 1,36
colar_coral	79,37 ± 0,24	81,43 ± 0,93	8,33 ± 0,15	2,42 ± 0,03	10,36 ± 0,08	16,15 ± 0,08
bracelete_Ag	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	92,92 ± 0,27	87,83 ± 1,91	6,69 ± 0,05	12,17 ± 0,26

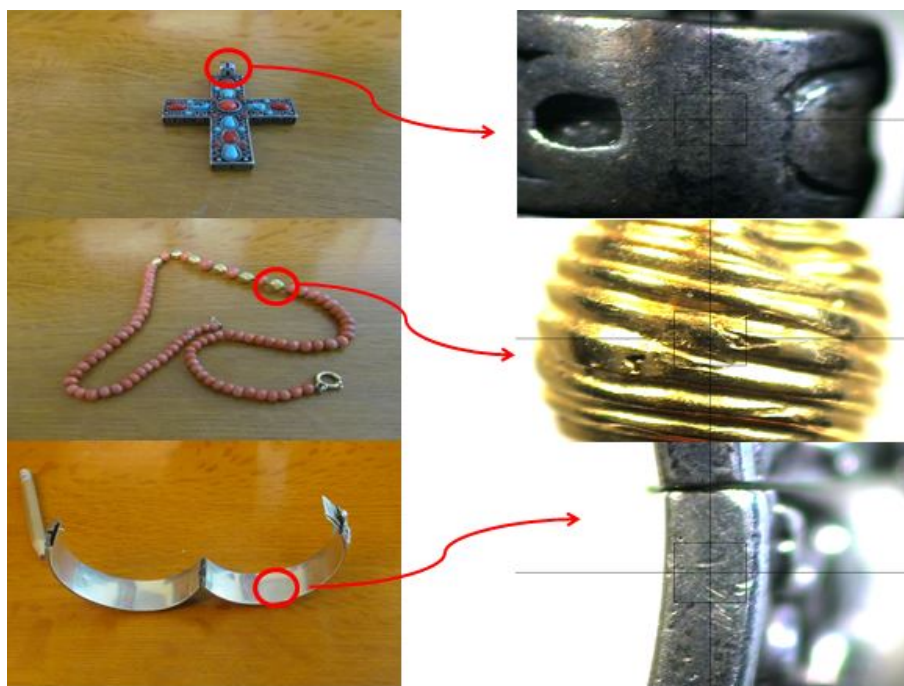


FIGURE 2.14: Peças analisadas no XRF portátil e de bancada

Notas:

- Para a *bracelete*, incidiu-se em zonas diferentes em cada um dos instrumentos, mas tal não afecta as conclusões, uma vez que a constituição da peça é uniforme;
- A área de análise no XRF de bancada do *aro da cruz* e do *colar de coral* foi de 0.5x0.5mm. Olhando para as respectivas figuras, é fácil concluir que as zonas destacadas possuem área suficiente para serem analisadas pelo XRF portátil.
- Para o erro associado à percentagem de Ag do *aro da cruz*, é possível que o seu valor elevado seja devido a uma análise defeituosa (colocação incorrecta do instrumento) induzida pela geometria da peça.

Conclui-se, pelos valores obtidos, que existe muita diferença entre as medições de ambos os instrumentos, e não só para a prata. No **colar_coral**, os valores do ouro são semelhantes. No entanto, para a prata são muito distintos para as três peças: o valor do **colar_coral** é muito inferior com o XRF portátil; e o erro da **cruz_aro** é muito superior com o mesmo instrumento. Para o cobre, também existe alguma diferença entre os valores da **bracelete_Ag** e do **colar_coral**.

Mas é curioso, uma vez que esperávamos valores superiores da prata para o XRF portátil, devido à constituição do seu ânodo. A realidade é que até são inferiores, se excluirmos o resultado da **cruz_aro**. Terá a ver com a forma como este efeito é compensado por *software*. Será necessário fazer uma calibração usando, por exemplo, outra base de padrões (actualmente em aquisição, e por isso ainda não utilizada neste trabalho).

Com o intuito de realizar uma nova comparação com foco nos principais elementos constituintes das ligas de ouro (Au, Ag e Cu), utilizaram-se duas novas amostras: uma medalha de ouro e um pendente dourado (Tabela 2.3). Como se observa, existe a tal compensação feita pelo XRF portátil em relação à prata, levando a valores inferiores da sua concentração relativa em relação ao XRF de bancada. Este factor acaba por introduzir um erro superior nas concentrações dos restantes elementos. No entanto, dentro deste intervalo, os valores obtidos para os dois instrumentos acabam por não divergir entre si de forma muito acentuada.

TABLE 2.3: Análise de duas novas peças douradas em ambos os instrumentos de XRF

Peça	Au (% rel.)		Ag (% rel.)		Cu (% rel.)	
	XRF banc.	XRF port.	XRF banc.	XRF port.	XRF banc.	XRF port.
pendente_Au	77,26 ± 0,15	77,53 ± 1,41	1,04 ± 0,03	0,94 ± 0,01	21,69 ± 0,07	21,54 ± 0,39
medalha_Au	83,60 ± 0,15	82,57 ± 1,58	0,80 ± 0,02	0,59 ± 0,01	15,60 ± 0,06	16,84 ± 0,32

2.3 Microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X SEM-EDS

A técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*) utiliza um feixe concentrado de electrões energéticos para gerar uma variedade de sinais à superfície de uma espécie sólida. Os sinais obtidos das interações entre as partículas e amostra revelam informações acerca desta última, tais como: morfologia externa (textura), composição química e estrutura cristalina a nível macroscópico. Na maior parte das aplicações, os dados são colectados ao longo de uma área da superfície da amostra e é gerada uma imagem 2D que mostra variações espaciais nestas propriedades. Estas áreas vão desde 1cm até $5\mu\text{m}$ em largura, usando uma ampliação entre 20X e 30.000X, com uma resolução espacial entre 50 e 100nm. O SEM também é capaz de efectuar análises ponto-a-ponto, tornando-se uma abordagem útil na determinação qualitativa e quantitativa da composição química da amostra, usando EDS (*energy-dispersive spectroscopy*).

2.3.1 Discussão teórica

A técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*) foi criada maioritariamente devido às limitações da microscopia óptica, as quais são causadas por dois factores inerentes ao uso da luz visível:

- **Comprimento de onda**

A luz branca possui comprimentos de onda na ordem dos 400 até os 700nm. O valor médio é de 550nm, o que resulta num limite teórico de resolução do microscópio óptico de cerca de 200 - 250nm. A Figura 2.15 mostra dois pontos nos limites de detecção, sendo que ambos os pontos podem ser distinguidos. A imagem da direita mostra-os tão próximos que os seus centros mal se distinguem.



FIGURE 2.15: Dois pontos mostram os limites de detecção. A imagem da esquerda está associada a uma melhor resolução do sistema, ou seja, ao uso de um feixe de comprimento de onda mais reduzido

Considerando que os electrões possuem comprimentos de onda muito mais reduzidos que os da luz visível, é possível atingir resoluções muito mais elevadas comparativamente com o microscópio óptico.[21]

- **Profundidade de campo**

O microscópio óptico possui uma profundidade de campo bastante reduzida. O principal parâmetro que afecta esta característica é o ângulo de abertura α , definido como o ângulo entre a linha que atravessa o centro da lente e aquela que une a amostra e uma das extremidades da lente (Figura 2.16). A expressão é dada por:

$$\alpha = \arctan\left(\frac{D/2}{f}\right)$$

onde f é a distância focal e D é o diâmetro da abertura.[22]

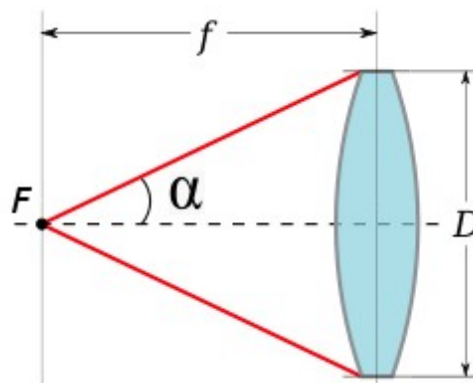


FIGURE 2.16: A abertura angular de uma lente fina com ponto focal F e uma abertura de diâmetro D

O problema da microscopia óptica é que uma lente objectiva de elevada ampliação possui uma distância focal reduzida, aumentando o ângulo de abertura e diminuindo a profundidade de campo. Este problema não existe num microscópio electrónico, o qual possui uma distância de trabalho (distância entre a amostra e a lente final) elevada (tipicamente de 15mm) e uma lente de diâmetro reduzido, logo uma profundidade de campo elevada.

2.3.2 Instrumentação

Um *scanning electron microscope* faz incidir um feixe de electrões numa amostra de modo a produzir uma imagem ampliada da mesma.

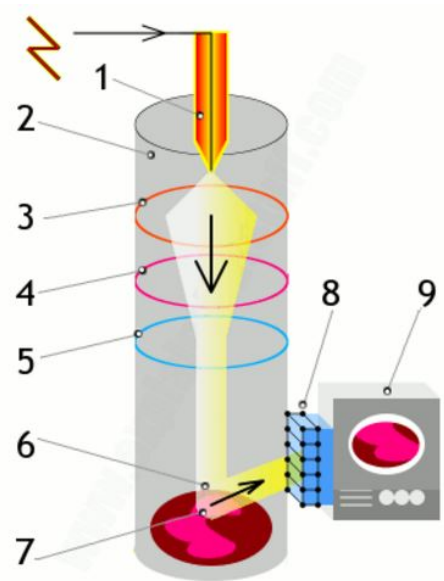


FIGURE 2.17: Esquema da estrutura principal do SEM (adaptado de [23])

1. A fonte no topo da estrutura (Figura 2.17) produz um feixe de electrões monocromáticos.
2. A parte principal do SEM (onde a interacção com a amostra é feita) está contida numa câmara selada a vácuo.
3. Um eléctrodo positivamente carregado (ânodo) atrai os electrões e acelera-os para formar um feixe energético.
4. Uma bobina electromagnética concentra o feixe de modo a possuir um diâmetro muito reduzido.
5. Outra bobina agrega progressivamente os electrões do feixe e elimina aqueles que se desviem demasiado da trajectória correcta.
6. O feixe varre a amostra.
7. Os electrões atingem a superfície da amostra, interagindo com os constituintes da mesma e causando a emissão de vários tipos de sinais (de interesse para este estudo, destacam-se os electrões secundários e retrodifundidos, bem como raios-X característicos dos elementos da amostra).
8. Os tipos de electrões referidos são detectados, resultando no processamento de uma imagem da amostra. Os fotões são convertidos em dados qualitativos e quantitativos dos elementos constituintes da mesma.
9. A imagem ampliada é apresentada num ecrã. [23]

- **Fonte de electrões**

Para o SEM-EDS, é utilizado um **canhão de electrões**, formado por várias partes: um cátodo, o qual é aquecido de forma a criar um fluxo de electrões via emissão termoiónica; eléctrodos que geram um campo eléctrico usado para concentrar o feixe (e.g. um cilindro Wehnelt);

e um ou mais ânodos que aceleram e concentram ainda mais o feixe (Figura 2.18). A velocidade dos electrões emitidos é controlada pela tensão aplicada entre o cátodo e o ânodo. Um anel repulsivo colocado entre ambas as placas agrupa os electrões num pequeno ponto, no qual existe um buraco para que os electrões que atravessam o ânodo formem um feixe colimado e atinjam o segundo ânodo (chamado colector).[24]

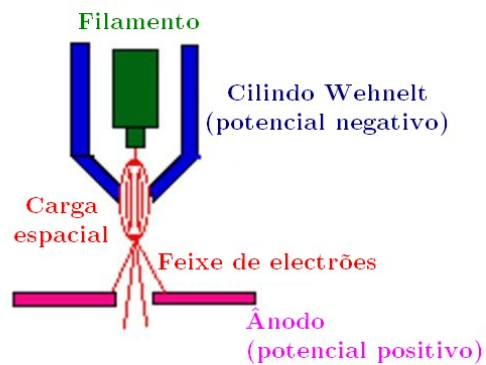


FIGURE 2.18: Esquema do canhão de electrões

2.3.3 Origem dos sinais

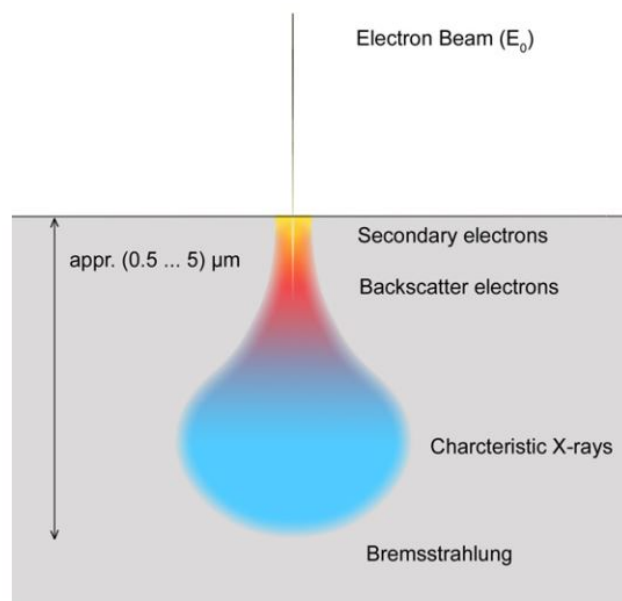


FIGURE 2.19: Volumes de excitação e escape (adaptado de [25])

A Figura 2.19 mostra um feixe de electrões que atinge a superfície de uma amostra. A região multi-colorida é o volume que é penetrado pelos múltiplos electrões primários dispersos e excitados de forma a produzir raios-X característicos. As regiões amarela e laranja são os volumes a partir dos quais os electrões conseguem escapar da superfície. Os electrões retro-difundidos são detectados pelo detector de electrões retro-difundidos (BSE-

backscattered electron) do microscópio. Os electrões secundários (SE- *secondary electron*), os quais possuem menos energia que os retrodifundidos, surgem maioritariamente da região amarela, ao passo que a vermelha e azul originam grande parte dos raios-X característicos e *bremstrahlung*. [25]

A maioria dos electrões não sofre difusão ou apenas em ângulos muito pequenos. A difusão em ângulos elevados ou até mesmo em 180° é improvável em todos os materiais, mas a sua probabilidade aumenta com o número atómico Z . Além disso, também o alargamento do feixe aumenta com este número. Como efeito geral, a intensidade do feixe directo é diminuída pela difusão dos electrões para fora da direcção de incidência. Uma vez que esta quantidade de electrões difundidos depende fortemente de Z , surge contraste entre materiais diferentes.

São obtidos resultados análogos se forem consideradas amostras compactas. Aqui, a maior parte dos electrões do feixe incidente são finalmente absorvidos na amostra, resultando num volume de interacção que possui a forma de uma gota líquida. No seu percurso através da amostra, os electrões interagem inelasticamente, perdendo uma parte da sua energia. Embora a probabilidade de tais eventos seja relativamente pequena, muitos deles surgem se a amostra for espessa, i.e., o percurso dos electrões através da amostra for longo. Quanto menor for a energia do electrão, maior a probabilidade de se dar a sua absorção na amostra. Contudo, alguns dos electrões incidentes são retrodifundidos. A dependência da forma do volume de interacção no material e a tensão é mostrada na Figura 2.20. O tamanho do volume de interacção e a profundidade de interacção dos electrões aumenta com a energia dos electrões (tensão) e diminui com o número atómico do material (elevado potencial de dispersão). [26]

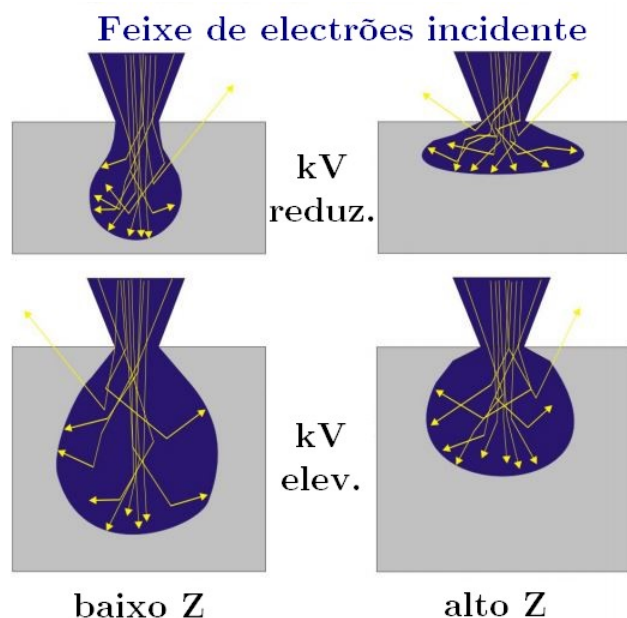


FIGURE 2.20: Volumes de interacção do feixe de electrões incidente (azul) em amostras compactas (cinzento) dependendo da energia dos electrões e do número atómico Z . As trajetórias de alguns electrões estão marcadas por linhas amarelas (adaptado de [26])

- **Penetração dos electrões**

A profundidade (x) de penetração de um feixe de electrões é função do ângulo de incidência e energia do mesmo, bem como do número atómico médio (Z) da amostra. Varia tipicamente entre 1 e 5 μm , sendo o feixe incidente perpendicular à amostra. É dada aproximadamente por (Potts, 1987, p. 336):

$$x(\mu\text{m}) = \frac{0,1E_0^{1,5}}{\rho}$$

onde E_0 é a tensão de aceleração do feixe (keV) e ρ é a densidade da amostra (g/cm^3).[27]

À semelhança da análise feita para os raios-X, podemos comparar os valores da profundidade de penetração dos electrões obtidos para os mesmos elementos. Utilizarei o valor da tensão aplicada na fonte de electrões com que frequentemente se efectuaram as análises no SEM (20kV), assumindo para E_0 um valor de 20 keV:

TABLE 2.4: Percurso livre médio dos electrões nos elementos mais comuns nas amostras analisadas

Elemento	Z	E_0 (keV)	ρ (g/cm^3)	x (μm)
Ca	20	20	1,55	5,77
Fe	26		7,87	1,14
Cu	29		8,96	1,00
Ag	47		10,50	0,85
Au	79		19,32	0,46
Pb	82		11,35	0,79

Recordando a Figura 2.9, concluímos que não se coloca o problema de obtermos informação acerca das camadas subjacentes, uma vez que o poder de penetração dos electrões não é suficiente para atravessar aquelas que possuem ligas de ouro.

2.3.4 Formação da imagem

Para saber como a imagem é formada no SEM, é necessário entender o que acontece quando o feixe de electrões interage com os átomos da amostra.

O feixe, quando incide na amostra, pode sofrer três processos distintos: i) atravessa-a sem colidir com quaisquer dos seus átomos; ii) colide com electrões dos átomos da amostra, criando **electrões secundários (SE - secondary electron)**; iii) colide com o núcleo de um átomo, criando **electrões retrodifundidos**.

- **Electrões secundários**

O feixe incidente é composto por electrões altamente energéticos. Caso um dos electrões colida com um electrão de energia inferior de um átomo da amostra, irá "expulsá-lo" da sua camada, criando um electrão secundário fracamente energético. O feixe incidente perde muito pouca energia nesta colisão. De facto, um único electrão é capaz de

produzir uma chuva de milhares de electrões secundários até que já não possua energia para "expulsar" os electrões das suas camadas.

A produção deste tipo de electrões está muito relacionado com a topografia da amostra. Devido à sua baixa energia (5eV), apenas os electrões secundários que se encontram próximos da amostra (<10nm) podem escapar da amostra para serem colectados. Quaisquer mudanças na topografia maiores que esta profundidade, irão alterar a energia depositada por estas partículas.

- **Electrões retrodifundidos**

Estes electrões reagem elasticamente com os átomos da amostra, ressaltando "para trás" (i.e., dispersam num ângulo de 180°), com uma perda de energia muito reduzida. Estes possuem elevada energia e devido ao facto de uma amostra com elevada densidade produzir um maior número destas partículas, são usadas para formar imagens capazes de distinguir diferenças nas densidades da amostra.

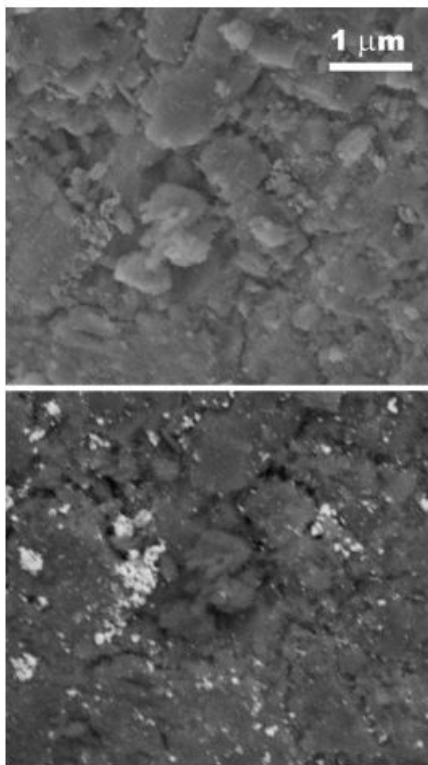


FIGURE 2.21: Imagens no SEM de Pt numa amostra de Al₂O₃ obtidas com SE (topo) e BSE (base) (adaptado de [26])

Então, como é formado o contraste da imagem (Figura 2.21)?

No modo de imagem secundário, à medida que o feixe efectua o varrimento ao longo da superfície da amostra, são emitidos electrões secundários. Caso incida numa depressão, a quantidade de partículas que escapam a amostra é reduzida e o processador de imagem associa um ponto mais escuro. Contrariamente, se varrer uma elevação, há um maior número de electrões que conseguem escapar da amostra, e a imagem correspondente é um ponto mais claro.

No modo de imagem de retro-difusão, uma área da amostra com uma massa atómica relativa baixa emitirá uma quantidade reduzida de electrões e vice-versa. Na realidade, a imagem dá-nos a conhecer a densidade do material ao longo da superfície da amostra.[26]

2.3.5 Espectrometria EDS de raios-X

O QUANTAX é um sistema de microanálise que tira partido dos raios-X gerados pela interacção normal dos electrões com a amostra no microscópio electrónico. As respectivas componentes incluem o detector de raios-X, o espectrómetro e *hardware de interface*, um computador, e varios módulos de software.

2.3.6 Instrumentação

- **Contagem de fóton único**

Os espectrómetros EDS de raios-X tiram vantagem da natureza fotónica da luz. No intervalo de raios-X, a energia de um único fóton é suficiente para produzir um pulso de tensão mensurável à saída de um pré-amplificador de ruído baixo ligado ao detector de cristal semiconductor. O tamanho dos pulsos individuais são uma medida estatística da energia quântica respectiva. Através do registo e contagem digital de um número elevado destes pulsos no chamado analisador multicanal (MCA), é criada uma imagem completa do espectro de raios-X quase simultaneamente. Esta técnica digital de contagem torna a espectrometria EDS extremamente fiável.[28]

- **Detector EDS**

O detector de raios-X usado (Figura 2.22) funciona de acordo com o princípio do SDD (detector de deriva de silício), o que permite o processamento de cerca de 1 000 000 de sinais por segundo.[28]



FIGURE 2.22: Detector EDS de raios-X

- **Processamento de sinal**

O inevitável ruído electrónico requer o cálculo da média do sinal do detector ao longo de um certo intervalo de tempo, para poder ser feita a análise da altura dos pulsos. O tempo necessário por pulso limita

a velocidade máxima de aquisição de um espectrómetro, e é determinado pelas propriedades do ruído do detector e resolução de energia (separação dos picos).[28]

2.3.7 Geração de raios-X

Para além dos electrões secundários e retrodifundidos, a interacção do feixe de electrões com a amostra também pode gerar raios-X característicos (Figura 2.23) e *bremsstrahlung*. Enquanto que os diferentes detectores de electrões do microscópio (SE, BSE) criam imagens da amostra - revelando a estrutura superficial e topologia - o espectrómetro de raios-X junta informação detalhada acerca da composição química para uma dada área ou ponto de medição.

O número total de ionizações causada por um número de electrões incidente é também influenciada pelo coeficiente de retro-difusão e potência de travagem da matéria constituinte da amostra.

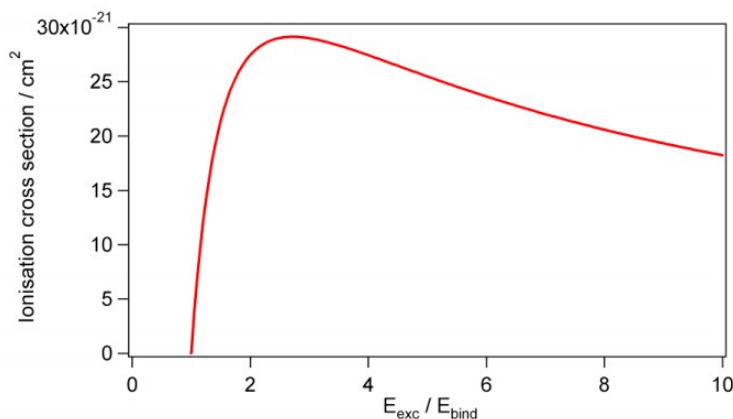


FIGURE 2.23: Valores da secção eficaz de ionização para a variação da razão de sobretensão

Subsequentemente após a ionização primária, um electrão de uma camada mais exterior preenche a lacuna existente na camada mais interior, libertando raios-X característicos. O valor desta energia é exactamente igual à diferença das energias de excitação das duas camadas envolvidas, as quais são - pelo menos, para as camadas mais interiores - virtualmente independentes do estado químico do átomo em questão.

Dependendo da camada electrónica que albergava a primeira lacuna, falamos de série de linhas K, L ou M de raios-X. Olhando para a camada (ou sub-camada) da qual surge o electrão que preenche a lacuna, podem ser distinguidas diferentes linhas dentro dos grupos mencionados anteriormente. A terminologia usada é $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $L\alpha$, $M\alpha$, (...), correspondentemente. As linhas de raios-X que podem ser usadas para análise dependem essencialmente da energia de excitação disponível e das propriedades do detector.[26]

- **Análise qualitativa**

Os raios-X característicos consistem de linhas de emissão estreitas, as quais são características dos elementos químicos contidos na amostra. A energia destas linhas é quase independente do estado de ligação

química dos átomos afectados; a microanálise de sonda electrónica (EPMA) é sensível ao nível elementar. No espectro dispersivo de energias os raios-X característicos correspondem aos picos visíveis. A identificação destes picos fornece informação acerca dos elementos presentes na amostra.[26]

- **Análise quantitativa**

Os dados quantitativos acerca da composição da amostra é derivada das diferentes intensidades dos picos através de um processo matemático extenso. Os raios-X de *bremsstrahlung*, os quais formam um fundo espectral contínuo, são usados como fonte de informação adicional durante a análise espectral com métodos de auto-calibração, nomeadamente o P/B-ZAF. Usando este algoritmo, as intensidades dos raios-X característicos (i.e., as áreas dos picos) são calculadas em relação ao nível médio do fundo de *bremsstrahlung* previamente gravado. Deste modo, os factores gerais do sistema (corrente do feixe de electrões, ângulo sólido) e um número de influências adversas anulam-se mutuamente e, portanto, não influenciam o resultado da quantificação.[26]

- **Mapeamento**

Na microanálise de raios-X, mapear significa que é acumulado e avaliado um espectro de raios-X ponto-a-ponto de forma a determinar o conteúdo de certos elementos químicos predefinidos. Cada mapa resultante do elemento representa a distribuição bidimensional da concentração do mesmo ao longo da superfície da amostra. O mapeamento elementar é um procedimento adequado, p.e. no caso de amostras heterogéneas como ligas metálicas ou cerâmicas. Os detectores EDS são, geralmente, capazes de gerar vários mapas simultaneamente para um grande número de elementos químicos diferentes.[26]

- **Volume de análise**

A microanálise de raios-X é sensível à superfície. A profundidade de informação, i.e. a espessura da camada superficial da qual surge grande parte do sinal analítico, é definida, por um lado, pela capacidade de o feixe de electrões penetrar a amostra, e por outro lado, pelo comprimento do percurso que os raios-X gerados percorrem desde a amostra até ao detector. Uma vez que este comprimento é substancialmente superior às profundidades que os electrões secundários e retrodifundidos conseguem penetrar, a profundidade de informação da microanálise é conformemente superior à da obtenção de imagem do SEM. [26]

2.3.8 XRF de bancada vs. SEM-EDS

De forma a comparar as análises espectrais quantitativas de raios-X, tanto para o XRF de bancada como para o SEM-EDS, efectuaram-se análises numa moeda de €1, tanto da zona branca (círculo interior) como da zona amarela (aro exterior) (Tabela 2.3), e numa libra Isabel II, em ouro (Tabela 2.4). Para ambas as amostras, a análise elementar quantitativa do SEM-EDS acrescenta um maior erro à medição, comparativamente com o XRF de bancada. Comparando os dados obtidos para a moeda de €1 com os valores da Casa

da Moeda (amarelo: Cu 75%; Zn 20%; Ni 5% | branco: Cu 75%; Zn 0% Ni 25%), concluímos que os valores do SEM-EDS são aceitáveis, tendo em conta o intervalo de incerteza. No entanto, uma vez que o desvio neste instrumento é superior ao de XRF de bancada, conclui-se que a análise espectroscópica de raios-X deste último é mais fiável.

TABLE 2.5: Análise de uma moeda de €1 em ambos os instrumentos de XRF

Peça	Cu (% rel.)		Zn (% rel.)		Ni (% rel.)	
	XRF banc.	SEM-EDS	XRF banc.	SEM-EDS	XRF banc.	SEM-EDS
€1_am	75,44 ± 0,15	74,64 ± 5,19	19,26 ± 0,07	20,32 ± 1,49	5,29 ± 0,04	5,05 ± 0,42
€1_br	74,92 ± 0,10	74,23 ± 4,90	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	25,09 ± 0,06	25,03 ± 1,61

TABLE 2.6: Análise de uma libra de ouro em ambos os instrumentos de XRF

Peça	Au (% rel.)		Cu (% rel.)	
	XRF banc.	SEM-EDS	XRF banc.	SEM-EDS
libra_Isabel II	91,62 ± 1,38	93,70 ± 7,27	8,38 ± 0,39	6,30 ± 0,54

Numa outra análise, seria interessante verificar se existe alguma tendência de descompensação de algum elemento num ou noutra instrumento, tal como existe para o XRF portátil com a prata. Por limitações de tempo, não foi possível realizar este estudo.

2.4 Outras técnicas

Existem outras técnicas de espectroscopia disponíveis que não foram usadas, pelo facto de não se adaptarem ao tipo de estudo que se conduziu. Estas são:

- **Espectroscopia micro-Raman** - esta técnica não pode ser usada com metais ou ligas metálicas, como é o caso das ligas de ouro que foram analisadas;
- **XRD** - é muito difícil distinguir os picos do ouro e da prata num difractograma XRD;
- **ICP-MS** - esta técnica causa a destruição parcial da amostra que é analisada e é muito dispendiosa, embora pudesse dar informação isotópica acerca dos elementos presentes, permitindo chegar mais perto da origem mineralógica do ouro usado nas obras estudadas.

Chapter 3

Resultados e Discussão

3.1 Estudo da Arte

Tal como o cobre, o ouro é um dos primeiros metais trabalhados pelo Homem. Para obter a liga necessária à pintura de uma determinada escultura, os metais que a compõem devem ser misturados nas proporções convenientes. Para obter esses metais, é necessário passar por diversas fases de tratamento, desde a extracção do minério até à purificação do metal. No entanto as técnicas usadas nas épocas antigas, tanto para extracção como para a purificação, são pouco conhecidas. No caso do ouro, o tratamento do minério requer, sobretudo, o tratamento do quartzo aurífero ou do metal de aluvião. Para a purificação do ouro é possível, para certas épocas, encontrar textos que indicam de uma forma mais ou menos obscura como se praticavam as técnicas associadas a este processo. No entanto, é difícil saber exactamente a que produtos os autores fazem referência e como eram praticadas essas técnicas. O ouro foi inicialmente encontrado como uma liga de ouro/prata com prata até 40%, cobre abaixo de 1% e frequentemente ferro até 5% [29]. No entanto, é difícil enunciar a constituição exacta das ligas em escultura sacra ao longo dos séculos, daí o interesse deste estudo. Convém notar que o cobre era, após a separação da liga natural em ouro e prata, adicionado de forma a dar consistência e uma nova cor à nova liga.

Nas várias análises realizadas ao longo deste estudo, verificou-se que as ligas de ouro são maioritariamente constituídas por Au, Ag e Cu, uma vez que elementos como o Zn e o Ni surgem em quantidades tão reduzidas que se podem desprezar. Assim, estes serão os três elementos incluídos no estudo comparativo das diferentes obras.

3.2 Técnicas de pintura

- **Estratigrafia**

“Estratigrafia, por definição, é uma sucessão de estratos. Uma pintura é constituída por diferentes camadas estratigráficas, aqui vistas não somente ao nível microscópico (...), mas também ao nível da sua dimensão histórica, documental e material.”

A análise estratigráfica foi realizada nas obras às quais foi possível a remoção de amostra, fornecendo informações importantes acerca da assinatura estilística do autor. Embora o objectivo deste trabalho

não seja atribuir autoria às peças analisadas, este estudo em particular pode dissipar dúvidas acerca da época em que foram realizadas.

- **Preparação**

Na aplicação de folha de ouro em pedra ou madeira, tipicamente são utilizadas duas preparações: o branco de Pb e o bólus. A primeira serve para criar brilho à superfície da pintura e a última para atribuir uma cor "rica" à folha de ouro. "Relativamente aos processos de douramento descritos na tratadística, encontramos as receitas de mordentes do Manuscrito de *Strasburg* e do Manuscrito de Pádua, que indicam o uso de pigmentos vermelhos aglutinados em óleos secativos como mordente, que funciona oticamente como camada de preparação na função de bólus" [30]. Este bólus é uma camada de preparação que possui uma cor castanha-avermelhada e é composto tipicamente por argila, i.e., um composto de alumino-silicatos e óxidos de ferro.

- **Esgrafito**

A técnica de esgrafito (do italiano *sgraffito*) "consiste no levantamento de zonas da camada policroma visível, deixando aparecer outra subjacente" [31]. A aplicação desta técnica é visível nas esculturas do Museu Nacional de Machado de Castro estudadas, e resume-se à elaboração do desenho removendo o pigmento colocado por cima da liga de ouro.

As obras estudadas nas quais se assinalaram evidências do uso desta técnica são as esculturas de: *St. Anselmo* (Igreja de S. Bento, MNMC 1904), *Arcanjo S. Miguel* (MNMC 1908), *S. Francisco de Régis* (MNMC 12643), *S. Luís Gonzaga* (MNMC 12644), *N^a Sr^a da Conceição* (séc. XVIII) (MNMC 3418), *St^a Clara* (MNMC 2995) e *S. Francisco* (MNMC 1949).

3.3 Obras (1ª parte)

Para este conjunto de obras, foi possível retirar amostras e analisar as mesmas no XRF de bancada e SEM-EDS. O objectivo do estudo é isolar as ligas de ouro, de forma a obter a sua composição, tão precisamente quanto possível. Por este motivo, não serão incluídas na comparação global das obras aquelas que, devido às suas características, não permitam a obtenção de valores fiáveis da composição da(s) liga(s) de ouro presente(s) nas mesmas.

Pelo que foi possível aferir, as obras *Túmulo da Rainha Santa Isabel*, *Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel*, *Túmulo de Isabel de Urgel*, *Busto de S^{ta} Clara*, *Retábulo do Corpo de Deus* e *Torre de Almedina* foram esculpidas em pedra de Ançã.

É importante referir que as análises efectuadas neste grupo de amostras não possuem qualquer adulteramento nos seus valores devido a fontes indesejáveis de Cu, como por exemplo, certo tipo de pigmentos.

3.3.1 Túmulo da Rainha Santa Isabel

“Atribuído a mestre Pêro, possivelmente aragonês ou catalão, o túmulo gótico de Isabel de Aragão impôs a sua presença marcante no interior da igreja de Santa Clara de Coimbra e contribuiu para continuar a garantir a presença da defunta entre os vivos, invocar a solidariedade dos sufrágios e lembrar o princípio cristão da sobrevivência depois da morte.” [32]

O túmulo original (Figura 3.1), numa única pedra, jaz no coro interior do Convento de Santa Clara-a-Nova, onde painéis de madeira policromada contam a história da sua vida. A realização do túmulo é fixada nos anos 1329/30, tendo sido concluído quando ocorreu a sagração da igreja, a 8 de Junho de 1330 [33]. Durante a permanência em Santa Clara-a-Velha, o túmulo teve por identificação e companhia uma lápide, entretanto desaparecida, incrustada na parede da cabeceira em pedra azulada escura e caracteres góticos esculpidos e dourados.



FIGURE 3.1: Túmulo original da Rainha Santa Isabel, no Convento de Santa Clara-a-Nova

António de Vasconcelos ([33]) fala-nos das circunstâncias em torno da criação desta obra:

“Não foi pintado todo elle [túmulo da Rainha santa] desde o principio mas é possível, e até provável, que o fosse a estatua, segundo o costume da epocha. No principio do século XVII achava-se pintada e dourada toda a pedra de cobertura e nada mais. A pintura de todo o túmulo deve ser desta epocha. O túmulo foi novamente pintado em 1782 tornando-se a escrever com tinta preta em toda a volta da tampa os seis antigos versos latinos que lá tinham estado em caracteres dourados.”

Esta informação suscita, portanto, a dúvida relativamente à contemporaneidade entre a escultura e a pintura.

Uma vez que foram realizadas várias repinturas no túmulo ao longo dos séculos, foi utilizado o SEM, já que possui ampliações que nos permitem distinguir as diferentes camadas de dourado na amostra, ao contrário do XRF (Tabela 3.1). Na Figura 3.2 observa-se a amostra vista através do microscópio óptico, bem como o local de onde foi extraída. A Figura 3.3 representa a amostra analisada no SEM, sendo que a camada **d4** equivale à porção do verso, retirada da amostra inicial. A camada dourada **d1** corresponde à pintura original, sendo impossível datar as restantes camadas. Apenas sabemos que se devem a repinturas posteriores, sendo possível que uma delas date de 1782. A última repintura em ouro corresponde à camada **d4/vs** sendo que aquela que actualmente se observa a olho nu contém purpurina (um composto tipicamente formado por pó de vários metais, entre os quais Cu).

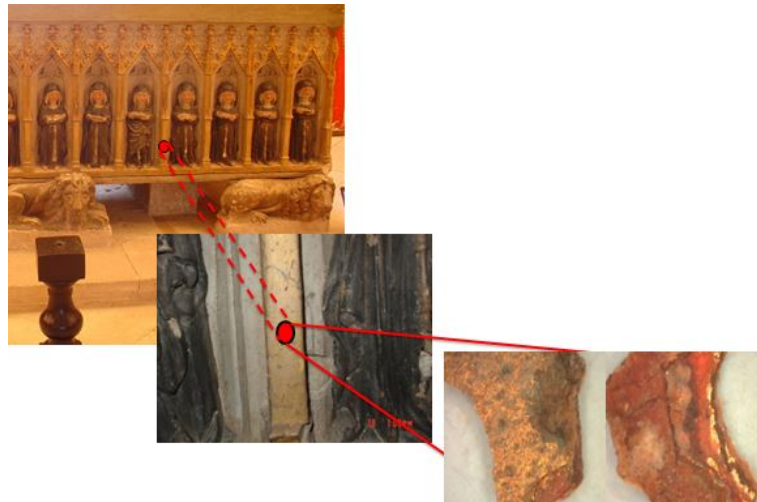


FIGURE 3.2: Amostra do túmulo analisada (ampliação 200X) e respectivo local de extracção

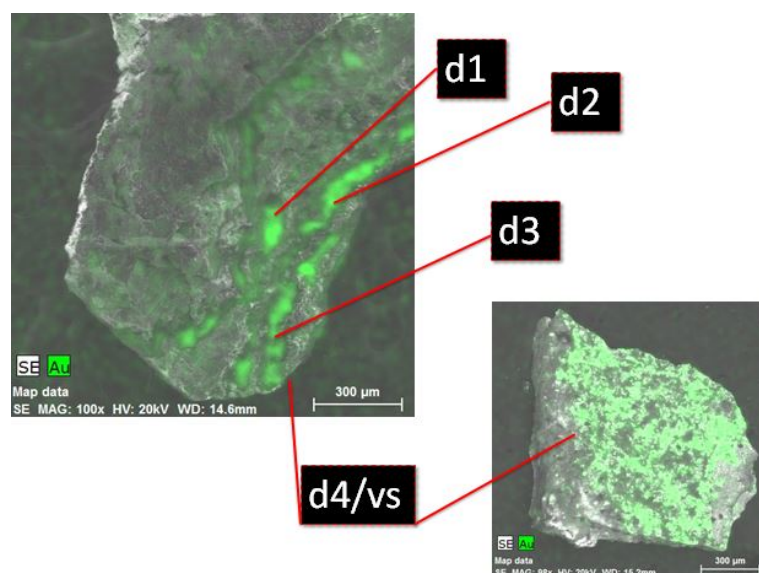


FIGURE 3.3: Porções da amostra do túmulo da Rainha Santa analisadas no SEM

TABLE 3.1: Análise no SEM da amostra do Túmulo da Rainha Santa

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
d1	95,61 ± 6,27	4,11 ± 0,42	0,28 ± 0,13
d2	96,15 ± 6,66	3,72 ± 0,40	0,13 ± 0,11
d3	94,29 ± 5,95	5,32 ± 0,47	0,40 ± 0,13
d4/vs	93,01 ± 6,01	5,20 ± 0,47	1,80 ± 0,23

A cor verde foi atribuída ao Au através do mapeamento realizado pelo *software* do SEM-EDS, de forma a facilitar o seu destaque.

Pela análise destes dados, conclui-se que apesar de serem muito próximos em termos de valor, existe uma ligeira diminuição da quantidade relativa de Au, ao passo que se nota o aumento de Ag e Cu, i.e., dá-se um "empobrecimento" da liga de ouro ao longo das várias repinturas.

3.3.2 Túmulo da Neta da Rainha Santa Isabel

Frei Manuel da Esperança ([34]) refere elementos elucidativos acerca da origem desta obra:

“1. Os despojos mais ilustres, que a morte em Portugal nos deixou, possui este mosteiro por mercê da sua Rainha Santa, que depois de lhe ter dado em vida o coração, na morte lhe entregou o seu milagroso corpo, como ainda diremos. Outras duas sepulturas aparecem na Igreja, as quaes d’antes pizavão leões de pedra, & agora se sentem mui ofendidas das injurias do tempo. Ambas tem insignias Reas, faltão porém epitafios, que nos digão cujas são.

2. Numa dellas, entalhadas pela faces com muitas Imagens santas, está deitado o vulto de huma minina com seus cabelos soltos, & as roupas seculares. (...) E tudo isto nos mostra, qual pode ser o deposito, que aqui se encerrou: quero dizer, a ossada da Infanta D. Isabel, filha d’ElRei D. Afonso IV, & da Rainha D. Brites, & neta da dita Santa Rainha. Falecêo em idade de minina, & estando sepultada na primeira Igreja, que fundou D. Mór Dias, sua Avó que obrava a segunda, fazendo hum testamento no anno 1327 escrevêo estas palavras. *Se acontecer, que eu saia deste mundo ante que esta igreja seja feita, mandome em tanto deitar em o coro da outra igreja velha, assima da Infanta D. Isabel minha neta, de guiza que fique ella entre mim & a grade; & assi he minha vontade de jazermos em a outra igreja depos que for assimada.* Mas acabandoa ella, lhe tresludou os seus ossos para esta sepultura.”

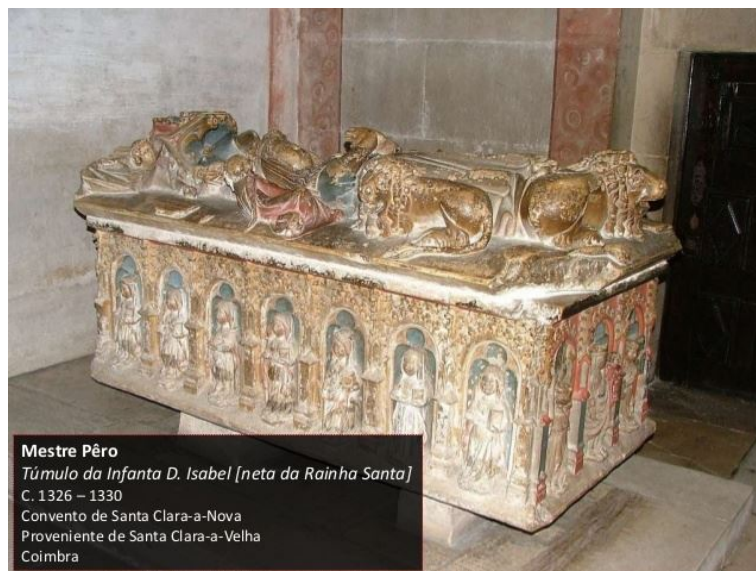


FIGURE 3.4: Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel, no Convento de Santa Clara-a-Nova

Segundo esta bibliografia, os túmulos da Rainha Santa Isabel e da sua neta (Figura 3.4) foram criados na mesma altura. No entanto, fica a dúvida se as pinturas originais foram também realizadas ao mesmo tempo ou em alturas diferentes.

Através do microscópio óptico, apenas se detectou uma camada de dourado na amostra retirada de uma das faces laterais do túmulo

mostrando a camada pictórica interior, equivalente à pintura original (Figura 3.5). No entanto, uma vez que a amostra estava assente numa película de fita adesiva, a qual é composta maioritariamente por cobre, os valores obtidos por XRF surgiram adulterados. Isto porque, numa análise feita exclusivamente na fita, descobriu-se que esta era composta maioritariamente por Cu. Ora, sendo este um dos elementos constituintes da liga de ouro, não seria possível obter dados fiáveis utilizando esta técnica. Por isso, recorreu-se ao SEM (Tabela 3.2) no qual, como já foi referido, a profundidade de penetração é menor e não existe perigo de os electrões originarem raios-X característicos da fita adesiva.

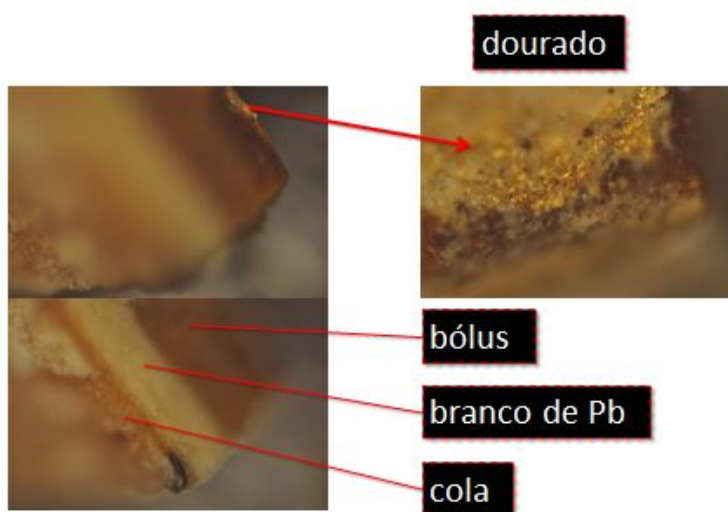


FIGURE 3.5: Amostra do túmulo da neta da Rainha Santa, vista ao microscópio óptico

TABLE 3.2: Análise no SEM da amostra do Túmulo da neta da Rainha Santa

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
/	$98,25 \pm 10,31$	$1,61 \pm 0,29$	$0,14 \pm 0,13$

3.3.3 Busto de St^a Clara

Francisco Pato de Macedo ([32]) refere as principais características desta obra:

“Não queremos, porém, deixar de referir a circunstância insólita de se terem encontrado (...) dois fragmentos de escultura em pedra. Trata-se da parte inferior de escultura feminina de vulto redondo, com vestígios de policromia que foi encontrada em posição invertida de modo a aproveitar a sua face mais lisa para o objectivo pretendido, e de um busto sem cabeça de uma escultura, também feminina, de vulto redondo, com características idênticas à anterior e, igualmente, com vestígios de policromia. Os dois fragmentos escultóricos, são provavelmente pertencentes à mesma imagem devocional.”



FIGURE 3.6: Fragmentos do busto de Santa Clara, provenientes da igreja de Santa Clara-a-Velha (adaptado de [32])

Esta escultura (Figura 3.6) foi encontrada nas escavações do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, sendo atribuída ao mesmo autor dos túmulos da Rainha Santa Isabel e de sua neta. Tendo sido detectada apenas uma camada de dourado nesta amostra (Figura 3.7), procedeu-se à sua análise no XRF de bancada (Tabela 3.3).

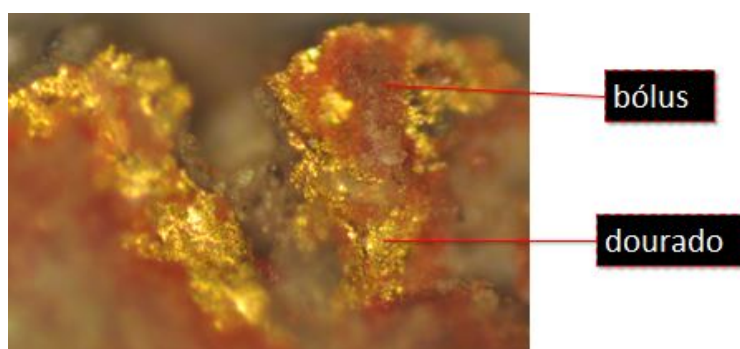


FIGURE 3.7: Amostra do Busto de St^a Clara

TABLE 3.3: Análise no XRF de bancada do Busto de St^a
Clara

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
/	$98,89 \pm 2,81$	$0,85 \pm 0,57$	$0,27 \pm 0,26$

3.3.4 Túmulo de Isabel de Urgel

Na sua obra, Frei Manuel da Esperança ([34]) também inclui dados importantes acerca deste túmulo:

“Pareceome, que seria a Infanta D. Isabel, filha dos Condes de Urgel, pretenses da Coroa do Reino de Aragão, casada em Portugal com o Infante D. Pedro, filho do dito Rei D. João (...) Aqui em Coimbra, cabeça do seu Ducado, onde viveo muito tempo, tomou grande afeição a este Real mosteiro por contemplação da Rainha S. Isabel, que o avia fundado, Santa do seu nome, e parenta, & natural; & fazendose discípula de suas grandes virtudes, professou a seu exemplo a Regra Terceira dos Seculares, vestindo tambem como ella tinha feito, no estado de viúva o habito pardo da gloriosa S. Clara. Bem se podia cuidar nesta Igreja, onde a Santa descança, tomaria sepultura. Mas desgraça da morte de seu marido no lugar de Alfarrobeira, indigno por esta causa de lhe ferio o coração, que mais ficou pêra enterrarse viva onde ninguem o soubesse, que viver depois de morta por majestoso sepulchro na lembrança dos vindouros. Recolheose pera as partes de Lisboa, & lá encontrou a morte no tempo, que nos diz esta memoria do Real mosteiro de Santa Cruz de Coimbra. Na era (do Nascimento de Christo) 1459, aos 17 dias de Setembro se finou a Infanta D. Isabel de Aragão, mulher que foi do Infante D. Pedro, Regente de Portugal.”

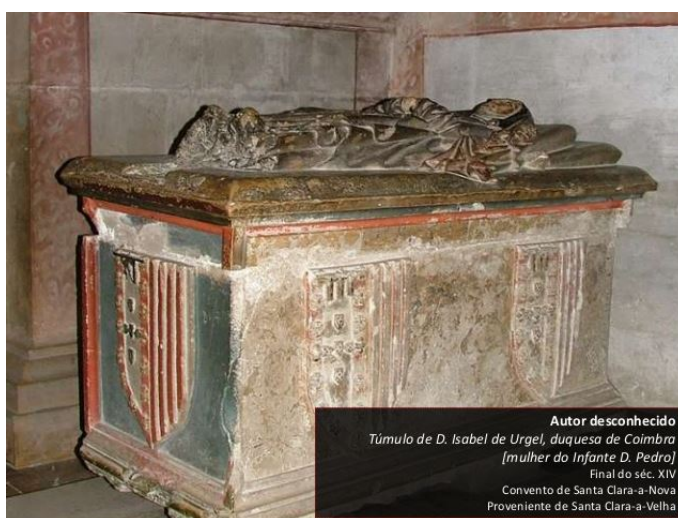


FIGURE 3.8: Túmulo de Isabel de Urgel, no Convento de Santa Clara-a-Nova

Como se pode depreender da bibliografia, o seu túmulo data do séc. XV (Figura 3.8).

À semelhança da amostra retirada do túmulo da neta da Rainha Santa Isabel, a deste túmulo também se encontrava sobre fita adesiva logo, a análise foi feita no SEM (Figura 3.9 e Tabela 3.4). Apenas se verificou uma pintura de dourado na camada pictórica interior.

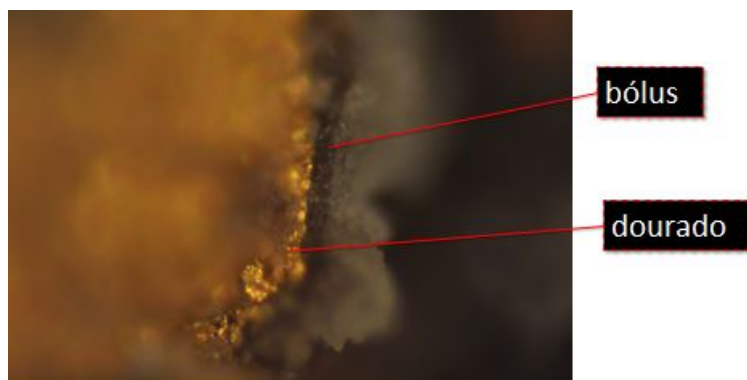


FIGURE 3.9: Amostra do túmulo de Isabel de Urgel

TABLE 3.4: Análise no SEM da amostra do Túmulo de Isabel de Urgel

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
/	$97,96 \pm 14,50$	$0,66 \pm 0,23$	$1,37 \pm 0,35$

3.3.5 Retábulo do Corpo de Deus

Esta obra é atribuída a João Afonso, artista do séc. XV e encontra-se no Museu Nacional de Machado de Castro.

Para a amostra retirada desta obra verificou-se, ao microscópio óptico, a existência de duas camadas de dourado (Figura 3.10). No entanto, como eram perfeitamente distinguíveis e possuíam uma área considerável, foi feita a sua análise no XRF de bancada (Tabela 3.5). A camada **d1** corresponde à pintura original, uma vez que se encontra subposta à pintura exterior.



FIGURE 3.10: Local de extração e amostra do Retábulo do Corpo de Deus (MNMC 4023) (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)

TABLE 3.5: Análise no XRF do Retábulo do Corpo de Deus

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
d1	86,40 ± 5,60	3,53 ± 2,31	10,07 ± 1,83
d2	89,79 ± 4,90	6,28 ± 2,76	3,94 ± 1,16

3.3.6 Torre de Almedina

Esta escultura do brasão de Portugal está inserida no arco da Torre de Almedina, na zona da baixa de Coimbra (Figura 3.11). É atribuída por alguns historiadores de arte a João de Ruão, artista do séc. XVI. Verificou-se, através do microscópio, que esta amostra apenas possuía uma camada de dourado (Figura 3.12). Foi analisada no XRF de bancada (Tabela 3.6).

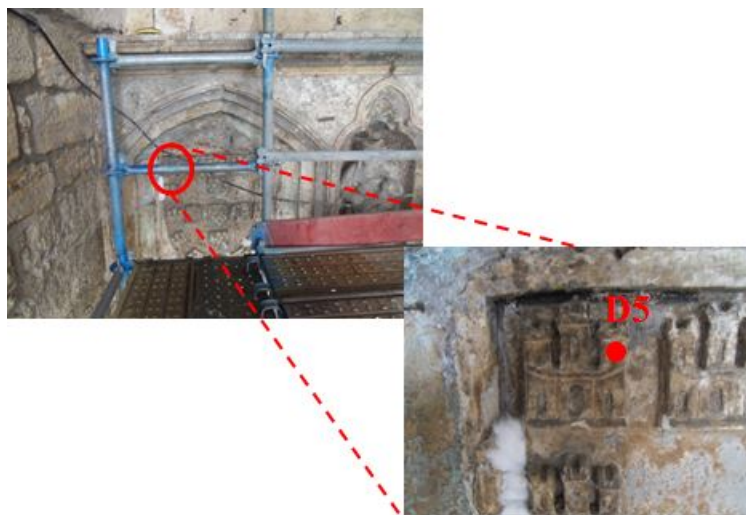
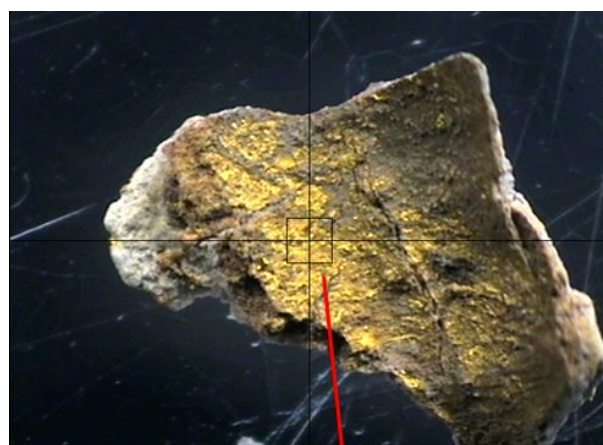


FIGURE 3.11: Local de extracção da amostra D5 na Torre de Almedina



dourado

FIGURE 3.12: Amostra do arco da Torre de Almedina, analisada pelo XRF de bancada

TABLE 3.6: Análise no XRF do Túmulo da Torre de Almeida

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
/	$94,16 \pm 1,86$	$1,11 \pm 0,02$	$4,73 \pm 0,09$

3.3.7 Retábulo do Arcanjo S. Miguel

Esta obra (Figura 3.13) é atribuída a João de Ruão, que o terá realizado para o convento velho de Santa Clara em 1537, passando depois para a capela de São Miguel. Encontra-se actualmente no Museu Nacional de Machado de Castro (nº E 98).

Esta amostra foi retirada de um ornamento, não se sabendo por isso a liga de ouro presente na mesma será original. Apenas se verificou uma camada de dourado (Figura 3.14 e Tabela 3.7).



FIGURE 3.13: Retábulo do Arcanjo S.Miguel (nº E 98), séc. XVI (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)

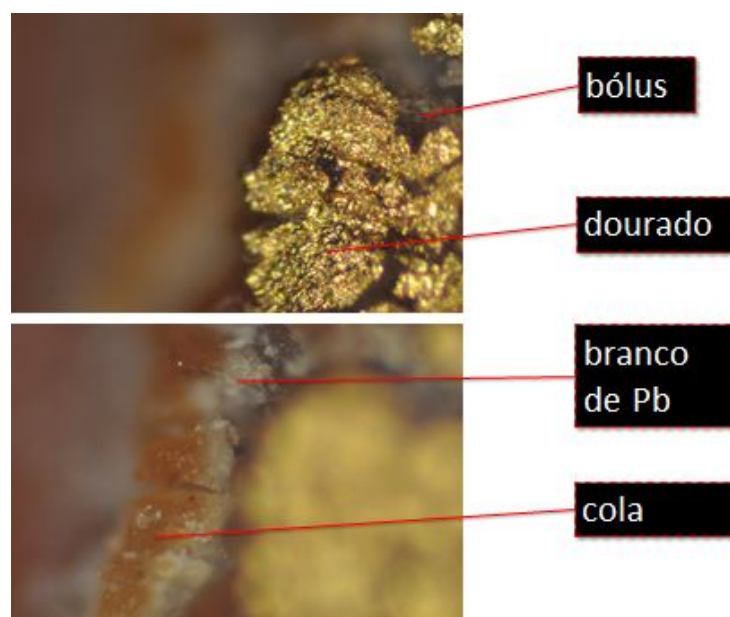


FIGURE 3.14: Amostra do retábulo do Arcanjo S. Miguel

TABLE 3.7: Análise no XRF da amostra do Retábulo do Arcanjo S. Miguel

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
/	$90,45 \pm 3,60$	$2,46 \pm 1,22$	$7,09 \pm 1,04$

3.3.8 *Lactatio* de S. Bernardo - Virgem

Esta escultura (Figura 3.15) é atribuída a João de Ruão (séc. XVI), feita em pedra de Ançã e pertencente ao Museu Nacional de Machado de Castro.

A amostra (Figura 3.16) possuía várias camadas de dourado, logo, a análise foi feita no SEM (Tabela 3.8).



FIGURE 3.15: *Lactatio* de S. Bernardo - Virgem, séc. XVI (MNMC 849;E100) e zona de extracção da amostra (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)

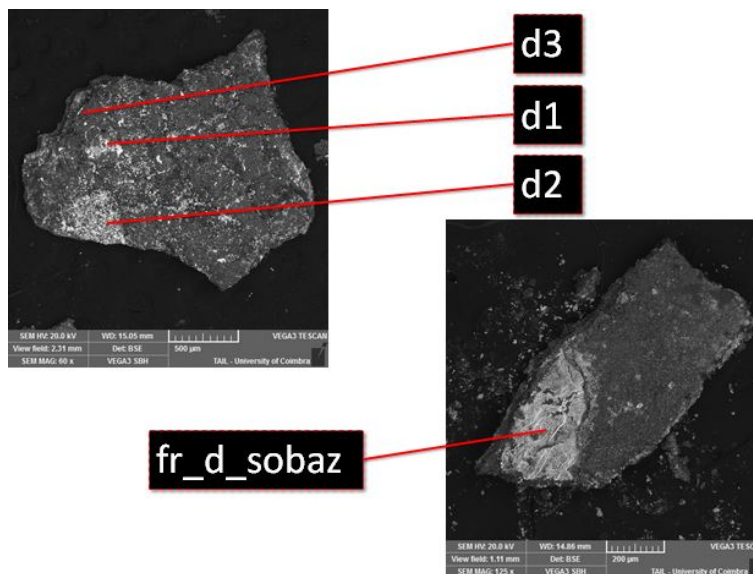


FIGURE 3.16: Porções da amostra do lactatio de S. Bernardo Virgem analisadas no SEM

A camada **fr_d-sobaz** equivale à última repintura e é aquela que se observa a olho nu, no local de extracção da amostra. A zona dourada encontrava-se sob uma pintura de azul, rica em Cu. A camada **d1** corresponde à pintura original.

TABLE 3.8: Análise no SEM do Lactactio de S. Bernardo Virgem

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
fr_d-sobaz	$87,77 \pm 8,97$	$0,68 \pm 0,07$	$11,55 \pm 1,18$
d1	$96,16 \pm 5,35$	$3,54 \pm 0,32$	$0,30 \pm 0,12$
d2	$90,07 \pm 5,18$	$8,57 \pm 0,63$	$1,36 \pm 0,20$
d3	$83,31 \pm 2,47$	$12,58 \pm 0,48$	$4,11 \pm 0,25$

3.3.9 Capela de S. Miguel

Esta é a capela da Universidade de Coimbra, pertencente ao conjunto arquitectónico do Paço das Escolas.

A tese de Mestrado em Conservação e Restauro de Diana Pedro elucidanos acerca da constituição em dourado do arco da Capela de S. Miguel, bem como da época em que se realizaram alguns douramentos:

«*“O arco cruzeiro é de arco quebrado, largo caveto entre colunelos, rematado num Calvário de Figuras posteriores.”*; foi levantado durante a reforma quinhentista e encontra-se atualmente pintado num tom branco acizentado com motivos decorativos em dourado e a coluna torsa integralmente dourada. Nas áreas de destacamento da policromia branca é perceptível a existência de uma pintura subjacente - azuis, vermelhos e dourado espreitam e sobressaem. Esta pintura, contrariamente às restantes artes decorativas da capela, não se encontra estudada (...)» [30]

“Através das informações contidas no traslado do contrato de 1518 (...), podemos daqui aferir que na generalidade a Capela se encontrava concluída antes ainda dos finais do reinado Manuelino” [30].

“(...) em 1859 a coluna torsa e a moldura em meia cana já estavam douradas (...). Podemos depreender que, tal como o arco, as abóbadas do transepto estavam também pintadas e decoradas com arabescos e folhagens a dourado.” [30]

“Estratigraficamente [a coluna da capela mor] é composta por três douramentos. Na parte inferior do arco, até cerca de 2 metros e meio de altura está coberta por uma velatura de purpurina possivelmente aplicadas no século XX. O douramento seguinte tem, exteriormente, um aspecto uniforme, sendo em algumas áreas possível ver o limite de aplicação da folha de ouro; o douramento subjacente apresenta camada de preparação em tons de vermelho, sendo perceptível que não se trata de bólus. A (...) parte superior do arco (...) está decorada com motivos de padrão repetido em dourado (arabescos) de contorno preto. O douramento dos arabescos apresenta duas camadas distintas. A pintura subjacente à policromia branca e aos arabescos, é composta por tons vermelhos, azuis (escuro e claro), preto (no contorno) e douramento.” [30]

“A procura de informações documentais sobre a pintura do arco cruzeiro foi conduzida inicialmente pela obra de António de Vasconcelos - *A Real Capela da Universidade, Alguns apontamentos e notas para a sua história*. Neste autor encontramos referências a duas pinturas realizadas no arco - a primeira pertencente ao século XVII e a obras realizadas no século XIX. Embora a documentação existente no Arquivo da Universidade de Coimbra sobre a Capela de São Miguel seja abundante, não foi encontrado qualquer dado documental referente a pinturas realizadas no arco da capela excetuando os dois momentos que António Vasconcelos indica. A hipótese de se ter perdido no tempo deverá ser sempre colocada.”[30]

A amostra (Figura 3.18) foi retirada pela aluna do Mestrado em Conservação e Restauro, Diana Vaz Pedro. Na Figura 3.17 é possível observar o local de extracção da mesma. Foi analisada no SEM (Tabela 3.9), devido às três camadas de dourado existentes, bem como à baixa profundidade de penetração do feixe de electrões comparativamente com os raios-X. A camada **d1** corresponde à pintura original e a **d3** à última repintura, vista a olho nu na zona de onde a amostra foi retirada. Como foi referido anteriormente, estas camadas de dourado correspondem aos séculos XVI/XVII (entre a segunda metade do séc. XVI e a primeira do séc. XVII) e XIX, respectivamente.

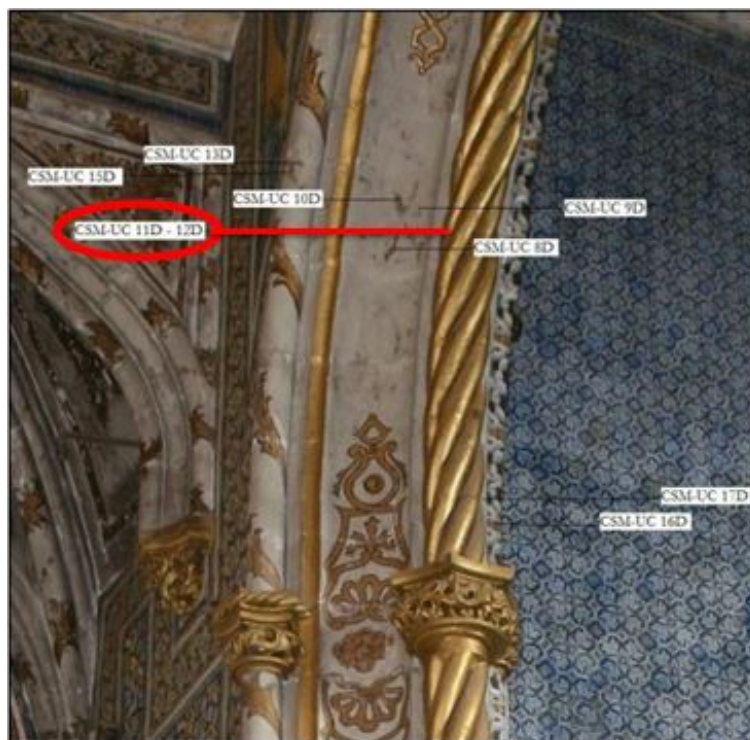


FIGURE 3.17: Local de extracção da amostra (realçada a vermelho) (fotografia tirada por Diana Vaz Pedro)

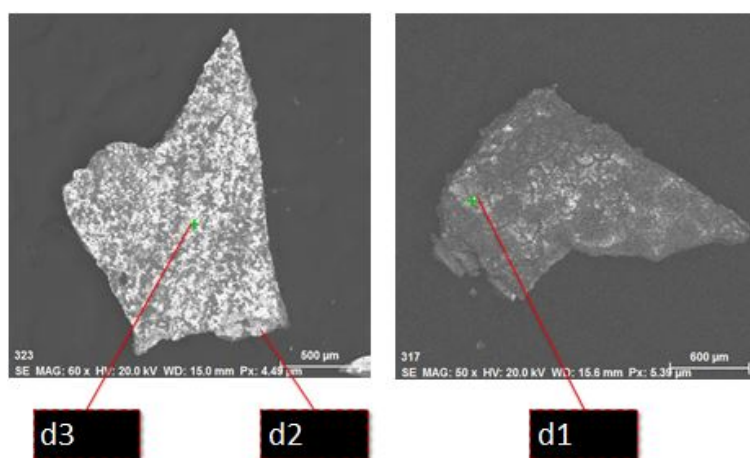


FIGURE 3.18: Amostra analisada no SEM (a figura da direita corresponde ao verso da amostra)

TABLE 3.9: Análise no SEM do arco da Capela de S. Miguel

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
d1	88,74 ± 3,53	9,73 ± 0,50	1,53 ± 0,15
d2	93,40 ± 5,24	5,69 ± 0,43	0,91 ± 0,14
d3	83,79 ± 2,81	15,85 ± 0,64	0,36 ± 0,10

3.3.10 N^a Sr^a da Conceição (séc. XVII)

Esta escultura (Figura 3.19) foi feita em madeira, data de finais do séc. XVII e encontra-se no Museu Nacional de Machado de Castro. É associada a Frei Cipriano da Cruz. [35]

Foram detectadas, na amostra retirada, duas camadas de dourado no microscópio óptico e, como tal, procedeu-se à sua análise no SEM (Figura 3.20 e Tabela 3.10). A camada **d1** corresponde à pintura original.



FIGURE 3.19: Escultura de N^a Sr^a da Conceição, séc. XVII (MNMC E1055) e zona de extracção da amostra (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)

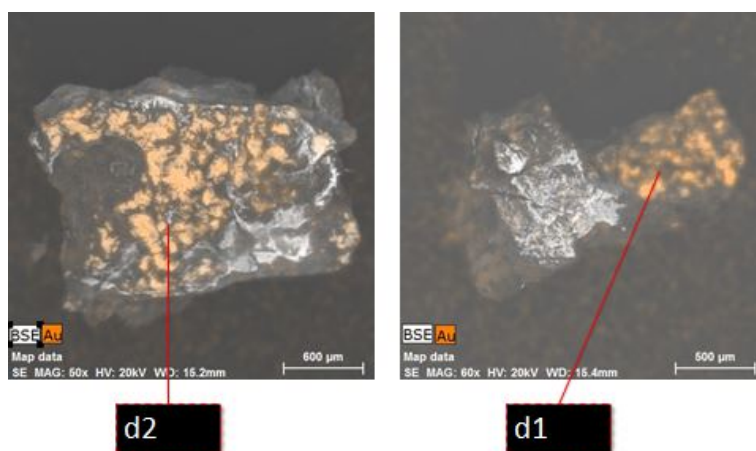


FIGURE 3.20: Amostra analisada no SEM (a figura da direita corresponde ao verso da amostra)

TABLE 3.10: Análise no SEM da figura de N^a Sr^a da Conceição, séc. XVII tardio

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
d1	94,39 ± 4,32	4,46 ± 0,31	1,14 ± 0,14
d2	84,89 ± 4,68	6,60 ± 0,47	8,52 ± 0,52

3.3.11 St. Agostinho

Esta escultura (Figura 3.21), à semelhança da anterior, foi realizada em madeira, data de finais do séc. XVII [35] e encontra-se no Museu Nacional de Machado de Castro.

A amostra encontrava-se encapsulada em resina, pelo que foi possível observar as várias camadas constituintes da pintura, bem como da preparação (Figura 3.22). A resina em si é constituída essencialmente por elementos como Cl e outros mais leves, não constituindo qualquer fonte de incerteza nas medições efectuadas para a liga de ouro. A análise foi realizada no XRF de bancada (Tabela 3.11).



FIGURE 3.21: Escultura de St. Agostinho, séc. XVII (MNNMC E1056) (fotografia fornecida pelo Museu Nacional de Machado de Castro)

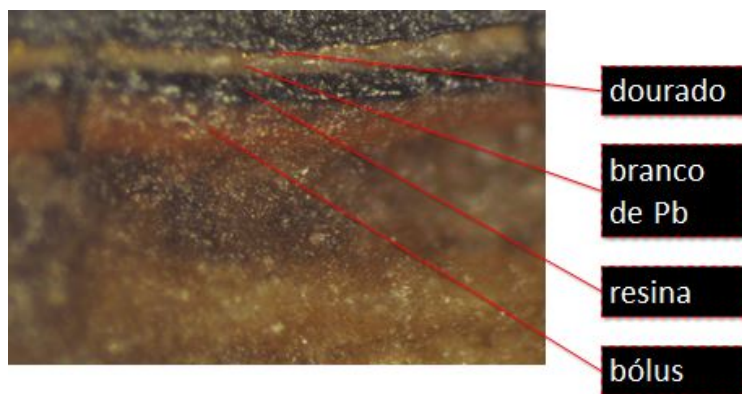


FIGURE 3.22: Amostra em perfil, vista ao microscópio óptico

TABLE 3.11: Análise no XRF da figura de Santo Agostinho

Camada	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
/	$89,87 \pm 5,10$	$4,50 \pm 0,26$	$5,63 \pm 0,32$

3.4 Obras (2ª parte)

Estas obras apenas foram analisadas recorrendo ao espectrómetro XRF portátil, uma vez que não era possível retirar amostras para análise, por estarem em exposição no Museu Nacional de Machado de Castro. Dado que não foi possível retirar amostras destas obras, surgiram frequentes casos em que as áreas analisadas possuíam fundos com percentagens significativas de Cu. Estas não serão, portanto, consideradas para comparação global das obras neste projecto, por resultarem em valores pouco fiáveis da composição das ligas de ouro nas suas pinturas. Convém, também, referir que não foi feita qualquer análise estratigráfica destas obras, existindo para todas elas a possibilidade de existência de uma ou várias pinturas subjacentes.

Todas as fotografias ilustradas nesta secção foram tiradas pelo próprio com autorização do Museu Nacional de Machado de Castro.

3.4.1 Tríptico de Stª Clara

Acerca desta obra (Figura 3.23), datada possivelmente de 1486, retira-se o seguinte texto da página oficial do Museu Nacional de Machado de Castro:

“O programa iconográfico, de grande unidade temática e simbólica, estrutura-se na ideia de Cristo Redentor, pela Eucaristia: o painel esquerdo, Cristo no Horto, narra o primeiro momento da Sua Paixão, confirmado pelo crucifixo inscrito na hóstia, suspensa sobre o cálice; o painel lateral direito, Lamentação, descreve o último momento da Paixão. No painel central, de iconografia clarissa, Santa Clara e o milagre da Custódia, narra-se o principal episódio da lenda da patrona do Convento, onde Cristo ressuscitado, consubstanciado na hóstia, afugenta os infiéis. Na predela Cristo e os Apóstolos assistimos ao momento-chave deste programa eucarístico: a Ceia.”



FIGURE 3.23: Tríptico de St^a Clara, séc. XV - 1486? (MNMC 2521 – 2524)

O objectivo no estudo desta obra é tentar isolar as características da liga de ouro aplicada em várias zonas, tanto nas pinturas como nas molduras, tentando estabelecer correspondências.

– Preparação

“Em todas as pinturas a camada preparatória é constituída por dois estratos (...). O primeiro estrato, aplicado sobre a madeira do suporte, é formado por anidrite (CaSO_4) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e apresenta grãos de tamanhos irregulares em que a fase maioritária é o *gesso grosso*. Sobre este, surge um segundo estrato de menor espessura, constituído fundamentalmente por gesso sotile ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cujos grãos possuem dimensões mais homogêneas. Ambos possuem como aglutinante uma mistura de óleo de linho e proteína, podendo o primeiro resultar da aplicação de um secativo impermeabilizante para minimizar a absorção do aglutinante proveniente das camadas cromáticas, dado que em muitas das amostras se observa uma concentração elevada de aglutinante na interface preparação-camada pictórica. Nas áreas intervencionadas, a composição desta camada é formada por calcite ou branco de chumbo.” [36]

– Pinturas

* *Painéis superiores*

As zonas que foram analisadas e que interessa comparar devido à presença de dourado são: a auréola de S.João, a auréola de Cristo e o cálice, do painel *Cristo no Horto*; a auréola de St^a Clara, o báculo e a custódia, do painel central (Figura 3.24 e Tabela 3.12); e o nimbo de Cristo e auréola de Nossa Senhora, do painel da *Lamentação*.

Podemos começar por excluir algumas zonas. Em primeiro lugar, as auréolas de S.João e de Cristo, no painel esquerdo, assentam sobre um fundo verde composto por verde de cobalto e verdigris [36], sendo este último um acetato de cobre. Também o cálice está sobreposto a um pigmento de azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). O pé do báculo e a base da custódia, no painel central, encontram-se ambos bastante desgastados, sendo este um factor de adulteramento dos resultados.

Finalmente, o nimbo de Cristo do painel da *Lamentação* está sobreposto, tal como o cálice do painel esquerdo, a um fundo de azurite. Sob a auréola de Nossa Senhora existe uma pintura de verdigris.

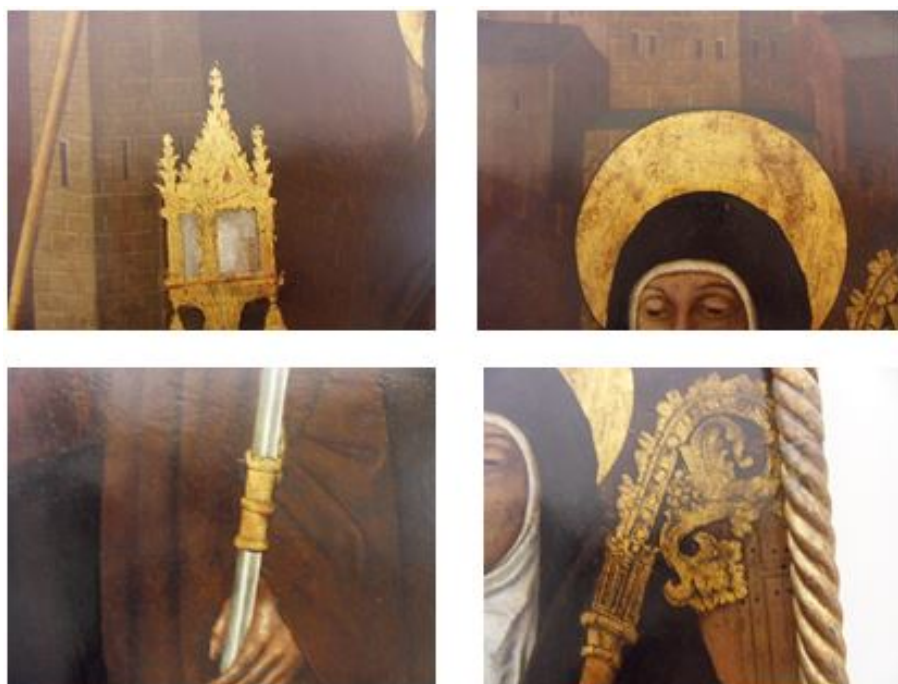


FIGURE 3.24: Zonas douradas do painel central

TABLE 3.12: Constituição de várias zonas douradas no painel central

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
Auréola_St ^a Clara	80,39 ± 2,39	0,43 ± 0,01	19,18 ± 0,57
Báculo_topo	72,36 ± 1,52	0,25 ± 0,01	27,39 ± 0,58
Báculo_nó	71,80 ± 2,26	0,43 ± 0,01	27,76 ± 0,87
Custódia_topo	84,85 ± 2,09	0,38 ± 0,01	14,77 ± 0,36

Como vemos, as composições da auréola e da custódia são muito parecidas, assim como as das duas zonas do báculo. A ligeira diferença entre estes dois grupos deve-se ao facto de este painel ter sofrido várias intervenções ao longo dos séculos, podendo vestígios de algum pigmento de cobre ter permanecido no hábito de St^a Clara e no fundo sob a parte superior do báculo.

Para comparação global das obras estudadas neste projecto, utilizar-se-ão os dados atribuídos à auréola de St^a Clara. Isto porque, segundo fomos informados durante as nossas deslocações ao Museu Nacional de Machado de Castro, a custódia, dado o seu papel central na pintura, terá sofrido intervenções de forma mais profunda, perdendo características da liga de ouro original. Além disso, apenas se detectou uma camada de pintura na auréola de St^a Clara [36].

* *Predela*

A predela corresponde ao conjunto das seis pinturas que retratam Cristo e os Apóstolos (Figura 3.25). Relativamente a este elemento, existe um estudo acerca das várias intervenções sofridas ao longo dos séculos:

“Cedo se percebeu estarmos perante uma obra muito sacrificada, com várias zonas de alteração e objecto de diversas intervenções. Tanto a olho nu como através dos exames de área, eram notórias as zonas com aplicação de materiais diversos, tornando-se, por vezes, difícil discernir o que era de origem ou não. (...) as imagens obtidas sob radiação UV revelaram inúmeros retoques escurecidos, associados a manchas de natureza diversificada e a uma camada protectora muito alterada. Essas imagens contribuíram, efectivamente, para comprovar a já observada miscelânea de materiais sobrepostos, nomeadamente de vernizes, retoques e repintes.” [36]



FIGURE 3.25: Predela do Tríptico de St^a Clara

Estas pinturas possuem um fundo coberto com *verdigris*, razão pela qual se excluem da comparação com as restantes obras.

– **Molduras**

“Os emolduramentos do *Tríptico de Santa Clara* encontram-se sobrepostos às pinturas dos três painéis superiores e da predela. São constituídos por decorações em madeira entalhada e vazada, de ornamentação vegetalista, dourada com pormenores policromos (...) Meias colunas espiraladas rematam as pinturas lateralmente e frisos em declive rematam a extremidade inferior. Estes elementos não foram concebidos como molduras naturais para protecção lateral e enquadramento das obras, mas como decoração justaposta contornando a composição das pinturas.” [37]

“Pela observação do verso dos emolduramentos, constatámos as diversas intervenções efectuadas em épocas anteriores, algumas

documentadas, outras identificadas pela metodologia de intervenção. (...) A superfície dourada, pontualmente em destaque e já com lacunas, também mostra evidências da intervenção de redouramento (...) Confirmam-se as intervenções nos suportes superiores e na totalidade do emoldramento da predele em data anterior a 1923 (...)” [37]

* *Painéis superiores*

Devido ao facto de, a olho nu, o dourado do emoldramento dos três painéis parecer semelhante, e devido a limitações de tempo, apenas foi analisada a extremidade esquerda do painel *Cristo no Horto* (Figura 3.26).

“A estratigrafia do corte (...) retirado do emoldramento do painel *Cristo no Horto*, mostra uma composição de um douramento original e de um redouramento aplicado com uma técnica diferente.” [36]

De acordo com a mesma fonte, o emoldramento do painel *Lamentação* possui características semelhantes às do painel *Cristo no Horto*, na medida em que “Sobre a folha de ouro puro (...), foi colocada uma camada fina de composição idêntica à de bolus e uma nova camada, identificada como uma liga metálica de ouro, prata e cobre.”



FIGURE 3.26: Pormenor da moldura do painel *Cristo no Horto*

* *Predela*

“A decoração da predela é de composição mais simples que a decoração dos painéis superiores.” [37]

“O corte (...) retirado do emoldramento da predela dos *Apóstolos*, compõe-se de uma preparação fina, sobreposta de uma camada de aparência orgânica onde assenta uma folha de ouro.” [37]

Foram analisados os remates, bem como a zona inferior da predela (Figura 3.27 e Tabela 3.13). Uma vez que os valores

obtidos para a composição das ligas de ouro, nos vários remates, foram semelhantes, foi calculada uma média das percentagens relativas dos três elementos (Au, Ag e Cu). Devido a uma falha no manuseamento do instrumento de medida, não nos foi possível analisar um dos remates da predela (o segundo a contar da direita).

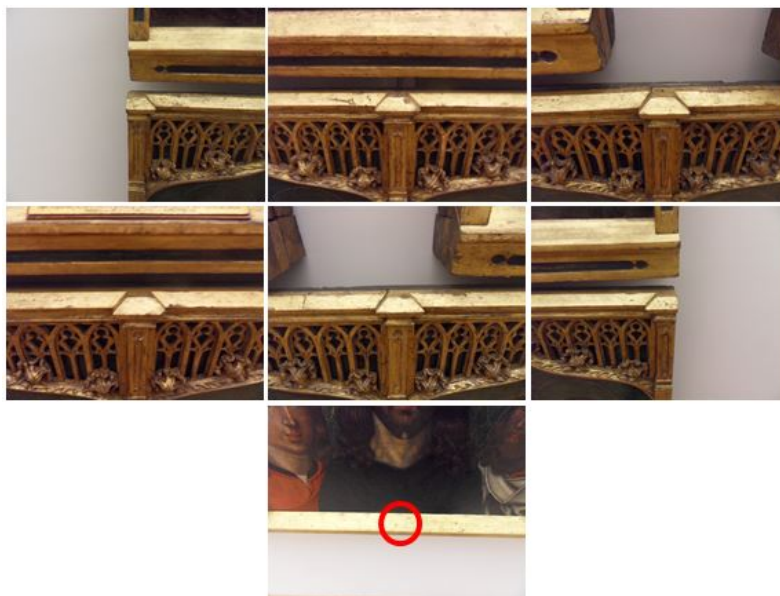


FIGURE 3.27: Remates e zona inferior da predela

TABLE 3.13: Constituição do emolduramento da predela

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
Inferior	95,05 ± 3,28	1,37 ± 0,05	3,58 ± 0,12
Remates_média	92,94 ± 3,61	1,34 ± 0,05	5,73 ± 0,22

Como se vê, a constituição é muito semelhante, pelo que o emolduramento da predela é relativamente homogéneo na sua pintura dourada.

* *Comparação*

Apesar de as camadas de preparação em ambos os emolduramentos serem completamente diferentes, as composições das ligas de ouro é semelhante em ambos, como se depreende da Tabela 3.14. Contudo, há-que ter em conta o facto de o emolduramento dos painéis superiores possuir duas camadas de douramento, ao passo que o da predela aparenta possuir apenas uma, a original. Assim, coloca-se a dúvida acerca da contemporaneidade destes dois emolduramentos, sendo que o dos painéis superiores não será incluído na comparação global das obras estudadas neste projecto.

TABLE 3.14: Constituição dos emolduramentos do painel superior esquerdo e da predela

Emolduramento	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
Painel	91,60 ± 1,59	1,18 ± 0,02	7,22 ± 0,13
Predela	92,94 ± 3,61	1,34 ± 0,05	5,73 ± 0,22

* **Conclusões**

De modo a poder chegar a uma conclusão precisa, há que atentar às ilações retiradas pelos autores do último restauro desta obra: "Uma das questões levantadas no início deste trabalho foi a de perceber se as pinturas que constituem a predela fariam parte do conjunto dos painéis superiores, ou se, eventualmente, teriam sido executadas numa época diferente das restantes pinturas. Os resultados obtidos não apontam para essa interpretação, pois não se encontram diferenças significativas em relação aos materiais que constituem as camadas cromáticas e preparatórias nem à técnica de execução." [36]

Pode-se então afirmar, com segurança, que a liga de ouro utilizada em ambos os emolduramentos corresponde à mesma época histórica.

Outro aspecto a ter em conta é o facto de existirem diferenças entre as ligas de ouro de ambos os emolduramentos e entre estes e as pinturas dos painéis superiores. Existe a forte possibilidade de todos estes elementos terem sido realizados em épocas distintas.

3.4.2 Pietá

Esta escultura em madeira (Figura 3.28) é da autoria de Frei Cipriano da Cruz e encontra-se exposta no Museu Nacional de Machado de Castro.



FIGURE 3.28: Pietá, séc.XVII, 1685-1690, Frei Cipriano da Cruz (MNMC 1969)

TABLE 3.15: Constituição de várias zonas da Pietá

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	78,16 ± 1,81	0,77 ± 0,02	21,07 ± 0,49
2	94,48 ± 2,44	0,00 ± 0,00	5,52 ± 0,14
3	94,45 ± 2,20	0,95 ± 0,02	4,60 ± 0,11
4	93,33 ± 2,09	1,68 ± 0,04	4,99 ± 0,11
5	92,65 ± 3,03	0,00 ± 0,00	7,35 ± 0,24
6	91,67 ± 2,44	2,25 ± 0,06	6,08 ± 0,16

Nesta escultura foram analisadas várias zonas (Tabela 3.15). Para todas elas obtiveram-se composições semelhantes das ligas de ouro presentes na pintura, excepto para a zona 1 em que, devido a um profundo desgaste, os valores foram bastante diferentes.

3.4.3 St. Anselmo



FIGURE 3.29: St.Anselmo, séc.XVII, Frei Cipriano da Cruz (MNMC 1904)

TABLE 3.16: Constituição de várias zonas da escultura de St. Anselmo

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	95,92 ± 4,24	4,08 ± 0,18	0,00 ± 0,00
2	95,55 ± 1,55	1,93 ± 0,03	2,52 ± 0,04
3	94,71 ± 1,59	1,86 ± 0,03	3,44 ± 0,06
4	92,25 ± 1,70	3,01 ± 0,06	4,75 ± 0,09
5	95,29 ± 1,51	1,86 ± 0,03	2,85 ± 0,05

Optou-se por excluir a análise feita na zona 1, da fivela (Figura 3.29), uma vez que esta zona apresentava bastante desgaste. Nas zonas 3 e 4, observa-se a técnica do esgrafito, sendo que o pigmento negro sobreposto à pintura dourada foi retirado minuciosamente em certas áreas de forma a criar o padrão estilístico pretendido. À primeira vista, a liga de ouro usada é a mesma em toda a escultura (Tabela 3.16).

3.4.4 Arcanjo S. Miguel



FIGURE 3.30: Arcanjo S. Miguel, séc.XVII, Frei Cipriano da Cruz, 1685-90 (MNM 1908)

TABLE 3.17: Constituição de várias zonas da escultura do Arcanjo S. Miguel

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	93,40 ± 1,98	1,75 ± 0,04	4,85 ± 0,10
2	90,83 ± 1,33	1,86 ± 0,03	7,31 ± 0,11
3	91,45 ± 1,61	2,00 ± 0,04	6,55 ± 0,12

Mais uma vez, a técnica do esgrafito é bem patente nas vestes vermelhas e douradas (zonas 1 e 2) (Figura 3.30). Curiosamente, a liga aplicada no elmo possui uma constituição semelhante à das vestes (Tabela 3.17).

3.4.5 Retábulo de N^a Sr^a da Conceição



FIGURE 3.31: Retábulo de N^a Sr^a da Conceição, séc.XVII (MNM 1993)

TABLE 3.18: Constituição de várias zonas do retábulo de N^a Sr^a da Conceição

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	87,94 ± 2,16	2,34 ± 0,06	9,73 ± 0,24
2	91,93 ± 3,75	1,07 ± 0,04	7,00 ± 0,29
3	93,68 ± 1,59	0,00 ± 0,00	6,32 ± 0,11
4	94,31 ± 0,89	0,61 ± 0,01	5,08 ± 0,05

Este retábulo figura uma das individualidades mais fulcrais da história de Portugal, representando-se na zona central a imagem de Nossa Senhora da Conceição, padroeira do Reino após a Restauração da Independência (Figura 3.31). Talvez pela sua acrescida importância, as colunas desta obra possuam uma cor dourada mais "viva" que os restantes elementos.

As zonas 1 e 2 correspondem às bases em que as colunas assentam (Tabela 3.18), revelando um desgaste assinalável. A zona 4 é o fundo por detrás da figura central de N^a Sr^a da Conceição, que revela uma cor dourada mais "modesta" que a das colunas. Coloca-se, portanto, a possibilidade de o douramento original das colunas ter sido realizado numa altura posterior à do fundo do retábulo, ou de a sua liga visível a olho nu ser fruto de uma repintura. Não deixa, no entanto, de ser curioso o facto de os valores obtidos para a constituição em liga de ouro destas duas zonas serem muito semelhantes.

De forma a poder chegar a uma conclusão, seria necessário analisar a estratigrafia desta obras, nas zonas assinaladas.

3.4.6 S. Francisco de Régis



FIGURE 3.32: S. Francisco de Régis, séc.XVII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 12643)

TABLE 3.19: Constituição de várias zonas da escultura de S. Francisco de Régis

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	89,61 ± 1,87	4,97 ± 0,10	5,42 ± 0,11
2	92,40 ± 1,47	1,95 ± 0,03	5,66 ± 0,09
3	88,80 ± 2,96	4,37 ± 0,15	6,83 ± 0,23
4	95,13 ± 1,74	2,41 ± 0,04	2,46 ± 0,05

Também nesta escultura se observa a utilização da técnica do esgrafito, presente em todas as zonas analisadas (Figura 3.32). A zona 1 apresenta-se cercada de um branco, as zonas 2 e 4 de vermelho, e a zona 3 de negro (Tabela 3.19). Aliás, incidiu-se directamente sobre o pigmento vermelho na zona 4, sendo que os valores obtidos são inclusivamente superiores aos da zona 2, na qual se incidiu sobre o dourado. Quer isto dizer, por um lado, que os raios-X penetram na camada subjacente ao pigmento e, por outro, que a zona 2 poderá apresentar alguma falha na pintura.

3.4.7 S. Luís Gonzaga



FIGURE 3.33: S. Luís Gonzaga, séc.XVII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 12644)

TABLE 3.20: Constituição de várias zonas da escultura de S. Luís Gonzaga

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	90,68 ± 1,78	2,64 ± 0,05	6,68 ± 0,13
2	90,70 ± 2,23	3,17 ± 0,08	6,13 ± 0,15
3	90,27 ± 1,65	2,77 ± 0,05	6,96 ± 0,13

As zonas analisadas nesta obra mostram o uso de esgrafito (Figura 3.33), sendo que na zona 1 o pigmento é branco e nas zonas 2 e 3 é negro (Tabela 3.29).

3.4.8 N^a Sr^a da Conceição (séc. XVIII)

FIGURE 3.34: N^a Sr^a da Conceição, séc.XVIII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 3418)

TABLE 3.21: Constituição de várias zonas da escultura de N^a Sr^a da Conceição

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	78,39 ± 2,18	5,47 ± 0,15	16,15 ± 0,45
2	87,98 ± 2,61	1,99 ± 0,06	10,03 ± 0,30
3	81,18 ± 1,50	1,05 ± 0,02	0,00 ± 0,00
4	72,32 ± 2,54	8,19 ± 0,29	19,49 ± 0,68
5	84,44 ± 11,34	11,34 ± 0,45	4,22 ± 0,17
6	12,68 ± 0,26	0,26 ± 0,00	87,06 ± 0,79

A zona 1 caracteriza-se por um motivo floral, no qual está também presente uma pintura verde (Figura 3.34). Incidindo sobre este pigmento, detectou-se uma concentração elevada de Cu, razão pela qual os valores obtidos para a liga de ouro estarão certamente adulterados (Tabela 3.21). A análise na zona 5 foi feita sobre o pigmento negro que também está presente em redor da zona 3. Uma vez que o Cu não é elemento constituinte deste tipo de pigmentos, é de assumir a possibilidade de existir uma pintura (talvez de dourado) subjacente. Colocada esta dúvida, **será um risco considerar os dados obtidos para esta escultura na comparação geral das obras.**

3.4.9 St^a Clara

FIGURE 3.35: St^a Clara, séc.XVII, proveniente do Convento do Louriçal (MNMC 2995)

TABLE 3.22: Constituição de várias zonas da escultura de St^a Clara

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	91,27 ± 2,03	0,00 ± 0,00	8,73 ± 0,19
2	90,85 ± 1,35	0,95 ± 0,01	8,20 ± 0,12
3	0,00 ± 0,00	1,07 ± 0,02	98,93 ± 1,48

Nesta escultura, a zona 1 mostra a aplicação de esgrafito sobre um pigmento castanho escuro (Figura 3.35). A peça associada à zona 2 (custódia) possui uma liga de ouro, ao passo que o báculo, como mostra a análise da zona 3, possui a cor dourada devido apenas à presença de outros elementos, inclusivamente, Cu e Ag (Tabela 3.22). Existe a possibilidade de ter sido pintada com um composto de calcopirite (CuFeS_2), que também apresenta cor dourada. Isto indicia, pelo menos, que a custódia poderá ter sido realizado numa altura diferente e/ou por um autor distinto.

3.4.10 S. Francisco



FIGURE 3.36: S. Francisco, séc.XVII (MNMC 1949)

TABLE 3.23: Constituição da escultura de S. Francisco

Zona	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
1	93,33 ± 1,63	1,39 ± 0,02	5,28 ± 0,09

Mais uma vez, evidencia-se de forma clara o uso do esgrafito, sendo inclusivamente o hábito semelhante ao da escultura de St^a Clara. (Figura 3.36).

Por limitações de tempo, apenas foi analisada uma zona pintada com dourado (Tabela 3.23).

3.5 Análise comparativa

Através do programa *Origin 6.0 Professional* (*OriginLab Corporation*), um *software* de análise de dados e elaboração de gráficos científicos, foi possível agrupar as diferentes obras e respectivas camadas segundo a constituição das ligas de ouro aplicadas nas mesmas (Figura 3.37 e Tabela 3.24), de modo tirar ilações acerca da época histórica em que estes douramentos foram realizados.

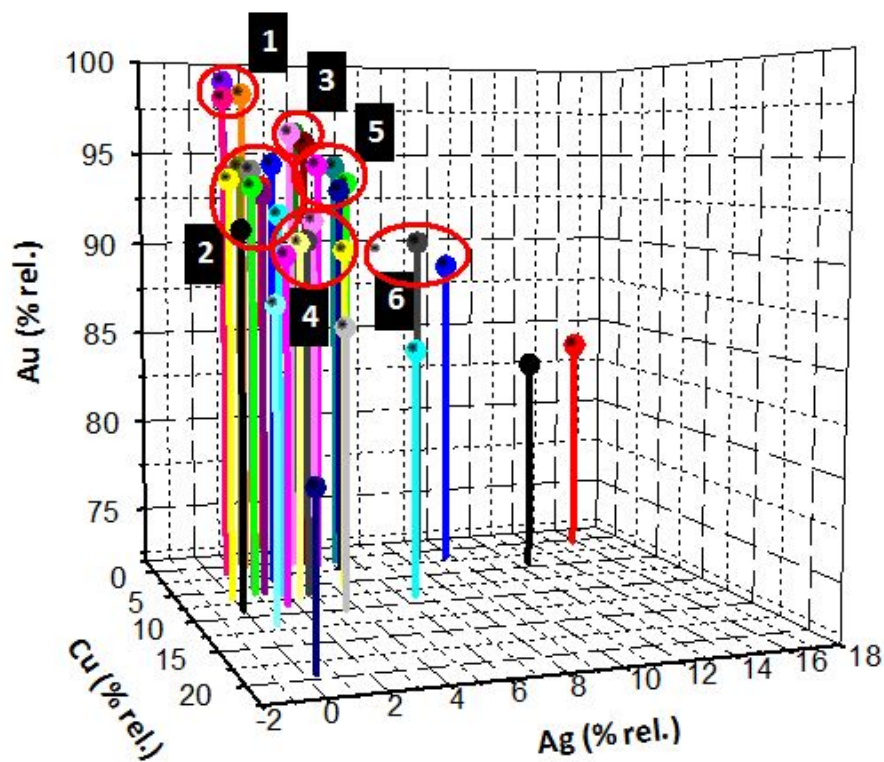


FIGURE 3.37: Grupos de obras/camadas segundo a constituição das respectivas ligas de ouro

TABLE 3.24: Semelhança na composição de ligas de ouro, para as várias obras e respectivas camadas

Grupo	Obra	Camada/Zona
1	Busto St ^a Clara Túm. Isabel Urgel Túm. neta da Rainha St ^a Isabel	
2	Pietá St ^a Clara S. Miguel St. Anselmo S. Francisco Torre de Almedina Tríptico St ^a Clara Ret. N ^a Sr ^a Conceição	predela fundo
3	Túm. Rainha St ^a Isabel <i>Lactatio</i> de S. Bernardo - Virgem	d1 d2 d1
4	St. Agostinho S. Luís Gonzaga S. Francisco Régis Ret. Arcanjo S. Miguel	
5	Capela S. Miguel Túm. Rainha St ^a Isabel N ^a Sr ^a Conceição (séc.XVII)	d2 d3 d4 d1
6	Capela S. Miguel Retábulo do Corpo de Deus <i>Lactatio</i> de S. Bernardo - Virgem	d1 d2 d2

3.5.1 Obras do Mestre Pêro

Será feita a comparação entre as obras *Túmulo da Rainha Santa Isabel*, *Túmulo da neta da Rainha Santa Isabel* e *Busto de St^a Clara* (Tabela 3.25).

TABLE 3.25: Constituição das ligas originais das obras do Mestre Pêro

Obra	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
Busto St ^a Clara	98,89 ± 2,81	0,85 ± 0,57	0,27 ± 0,26
Túm. Rainha Santa	95,61 ± 6,27	4,11 ± 0,42	0,28 ± 0,13
Túm. neta da Rainha Santa	98,25 ± 10,31	1,61 ± 0,29	0,14 ± 0,13

• Discussão

Sabe-se que Isabel de Aragão ordenou que o seu túmulo fosse realizado juntamente com o da sua neta. Nas recentes escavações do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, foi encontrado o Busto de Santa Clara, atribuído igualmente ao Mestre Pêro devido à semelhança estética com o túmulo da neta da Rainha. Convém distinguir a simultaneidade na criação dos túmulos com a dos douramentos, existindo a

possibilidade de estes últimos terem sido realizados numa época posterior.

Como se observa, a liga de ouro presente no túmulo da Rainha possui menor quantidade de ouro que as restantes obras. Devido à importância da sua figura, faz sentido que o seu túmulo tivesse sido dourado primeiro. Esta conclusão é, também, apoiada pela constituição da liga de ouro da pintura original, com menor percentagem relativa de Au. Como sabemos, o séc. XIV faz parte da época pré-Descobrimientos, na qual o ouro de África não era ainda explorado pelos Portugueses. Transpondo esta hipótese para as duas outras obras deste autor, bem como o túmulo de Isabel de Urgel, será de colocar a hipótese de estas terem sido pintadas numa altura em que eram já transportadas para o País quantidades assinaláveis de ouro africano, justificando a sua maior percentagem relativa de Au. Lembre-se, também, que os túmulos de Isabel de Urgel e da neta da Rainha, assim como o busto, foram trasladados simultaneamente para o mosteiro de Santa Clara-a-Nova, corroborando a possibilidade de terem sido pintados pouco tempo antes desse.

De forma a chegar a mais conclusões seria necessário, por exemplo, analisar a constituição da restantes camadas das obras referidas, nomeadamente as de preparação, realizando um estudo semelhante ao deste projecto. Outra hipótese seria a análise do tesouro da Rainha Santa, com o intuito de o comparar com o seu túmulo, uma vez que devem ser contemporâneos.

3.5.2 Retábulo do Corpo de Deus

A pintura original é menos "rica" em Au que a repintura posterior. A criação do retábulo data de 1443, antes da descoberta das minas de S. Jorge da Mina, em África. Caso a segunda camada dourada tenha sido aplicada no séc. XVI, tal poderia explicar a maior concentração de Au, por nessa altura já ser explorado o ouro africano.

3.5.3 Obras de João de Ruão

Serão comparadas as esculturas da *Torre de Almedina*, *Retábulo do Arcanjo S. Miguel* e *Lactatio de S. Bernardo - Virgem* (Tabela 3.26). Algumas notas:

- O retábulo poderá ter uma pintura em dourado sobreposta àquela que foi analisada, noutras zonas da escultura;
- A escultura da Torre de Almedina é atribuída a João de Ruão por alguns historiadores, pela estética;
- Em todas estas obras, o douramento pode ter sido feito numa altura diferente.

TABLE 3.26: Constituição das ligas originais das obras de João de Ruão

Obra	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
Torre de Almedina	94,16 ± 1,86	1,11 ± 0,02	4,73 ± 0,09
Ret. Arcanjo S. Miguel	90,45 ± 3,60	2,46 ± 1,22	7,09 ± 1,04
<i>Lactatio</i> S. Bernardo - Virgem	96,16 ± 5,35	3,54 ± 0,32	0,30 ± 0,12

- **Discussão**

Assumindo que existe uma segunda pintura no retábulo, anterior à que actualmente se observa a olho nu, então tal pode explicar a constituição obtida para a liga de ouro. A aplicação do segundo douramento será posterior ao séc. XVI, podendo ter coincido com a época em que Portugal perdeu o posto de Antuérpia e as minas em África, em 1576, e foi posteriormente subjugado ao domínio filipino. É evidente que este período de tempo terá causado uma diminuição da ostentação apresentada pelos artistas nas suas obras, além de que a guerra de independência da Holanda fez com que fosse tomado a Portugal o território africano de S. Jorge da Mina.

Em relação às esculturas da Torre de Almedina e do *Lactatio*, note-se que a primeira é uma obra de exterior, podendo tal factor ter levado João de Ruão a adiar o douramento desta escultura, com receio do desgaste que pudesse eventualmente sofrer a curto prazo.

3.5.4 Capela de S. Miguel

À semelhança do retábulo do Arcanjo S. Miguel, o mesmo raciocínio se poderá aplicar à primeira pintura da capela, datada do séc. XVI/XVII (coincidente com o reinado dos Filipes) e menos rica em Au que a segunda pintura. Esta última poderá ter sido aplicada no séc. XVIII, quando o ouro do Brasil era explorado e transportado para Portugal, tendo existido no reinado de D. João V um renascer da arte sacra, com a tónica em obras de talha dourada. A terceira e última pintura poderá ser atribuída ao início do séc. XIX, altura em que se dá a fuga da família real para o Brasil e, posteriormente, a guerra entre liberais e absolutistas. Tal explicaria a diminuição na percentagem relativa de Au.

3.5.5 Obras de Frei Cipriano da Cruz

Será feita a comparação entre as obras *N^a Sr^a da Conceição* (séc. XVII), *Arcanjo S. Miguel*, *Pietá* e *St. Anselmo* (Tabela 3.27).

TABLE 3.27: Constituição das ligas originais das obras de Frei Cipriano da Cruz

Obra	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
Pietá	93,32 ± 2,75	0,98 ± 0,04	5,71 ± 0,18
St. Anselmo	94,45 ± 1,59	2,17 ± 0,04	3,39 ± 0,06
Arcanjo S. Miguel	93,40 ± 1,98	1,75 ± 0,04	4,85 ± 0,10
<i>N^a Sr^a Conceição</i> (XVII)	94,39 ± 4,32	4,46 ± 0,31	1,14 ± 0,14

- **Discussão**

Como se observa, a principal diferença reside entre a obra N^a Sr^a da Conceição (séc. XVII) e as restantes, na percentagem relativa de Au. Isto poderá dever-se ao facto de esta obra ter sido analisada por XRF de bancada e as restantes por XRF portátil que, como sabemos, efectua uma compensação por *software* do sinal da prata introduzido no espectro pelo seu ânodo.

3.5.6 Retábulo de N^a Sr^a da Conceição (séc. XVII)

Apesar de os valores obtidos para a constituição da liga de ouro das zonas analisadas serem muito semelhantes e, de forma a poder chegar a uma conclusão, seria necessário analisar a estratigrafia desta obra. Contudo, é de assinalar que a composição encontrada é muito semelhante à das obras de Frei Cipriano da Cruz, referidas anteriormente.

3.5.7 Obras do séc. XVIII

Para as esculturas de S. Francisco de Régis e S. Luís Gonzaga, observamos que estão adornados de vestes brancas, ao passo que as de S. Francisco e St^a Clara possuem vestes negras. As duas últimas possuem uma importância acrescida relativamente às outras, além de que o artista poderá ter usado uma liga mais rica em Au, de forma a criar o contraste com a cor negra.

Chapter 4

Conclusões

4.1 Arte

Em relação às obras estudadas, conseguimos encontrar uma relação forte entre as que foram realizadas pelo mesmo autor, à excepção do túmulo da neta da Rainha Santa e busto de Santa Clara, que julgamos terem sido pintados numa época posterior àquela em que a pedra foi esculpida. Conseguimos, igualmente, estabelecer ligações entre os vários períodos da História de Portugal, as circunstâncias que lhes estiveram subjacentes e a constituição das ligas de ouro das obras estudadas.

4.2 Técnicas utilizadas

Com este projecto, foi possível concluir que os instrumentos dos quais se dispôs são adequados a este tipo de estudo, sendo importante a sua complementaridade. Como vimos, a análise por XRF portátil facilita imenso o acesso às obras, garantindo a preservação das mesmas, no entanto, fornece valores pouco fiáveis para a concentração da prata. O XRF de bancada, embora seja o mais fiável em termos de espectroscopia de raios-X, não possui, muitas vezes, ampliação suficiente para distinguir várias camadas, neste caso, de pinturas. O SEM-EDS, por sua vez, permite ampliações na casa dos nanómetros, porém introduz um erro mais elevado nas análises quantitativas de raios-X que o XRF de bancada, nomeadamente para o Au e para o Cu.

4.3 Estudos futuros

Uma das aplicações deste projecto é servir de base a um estudo mais profundo da constituição das pinturas em arte sacra, nomeadamente, das preparações. A análise do bólu através do uso de técnicas como a espectroscopia micro-Raman e de difracção de raios-X (XRD) poderá preencher as lacunas que permanecem e estabelecer novas e mais concretas correlações entre as obras e a época em que foram criadas e/ou pintadas.

Na progressiva calibração do SEM-EDS, seria viável realizar uma curva de calibração usando peças de ouro de diferentes quilates, i.e, de diferentes composições, mas todas elas conhecidas.

Outro estudo interessante seria o de tentar averiguar a proveniência do ouro utilizado em cada uma destas obras. Traçar a sua origem, seja de África ou do Brasil, impulsionará bastante o avanço da História de Arte no campo da arte sacra portuguesa, sendo que para tal se poderá recorrer à técnica de espectrometria de massa (ICP-MS). Esta técnica permitiria a análise isotópica das ligas naturais de ouro, revelando ser uma mais-valia para este tipo de estudo. Este, por sua vez, constituía um dos possíveis objectivos deste projecto numa fase inicial, mas não foi possível levar avante devido a limitações de tempo.

Bibliography

- [1] Mário Cardozo. *Das Origens e Técnica do Trabalho do Ouro e Sua Relação com a Joalheria Arcaica Peninsular*. Revista de Guimarães, 1957, p. 6-7.
- [2] John C. Allan, A.R.S.M., D.I.C., M.I.M.M. *A Mineração em Portugal na Antiguidade*. Separata do Vol. 2, N^o3 do *Boletim de Minas*, Lisboa 1965, p. 20.
- [3] dir. de Joel Serrão. *Dicionário de História de Portugal, Vol. I*. Livraria Figueirinhas, Porto, pp. 29, 498B-499B, 307B
- [4] *Ourivesaria Portuguesa no Museu de Arte Antiga*. 1984, pp. 3, 6, 8, 9, 13, 15, 18, 20, 23.
- [5] António Manuel Gonçalves. *Da Ourivesaria Quinhentista em Portugal*. Universidade de Lisboa, Faculdade de Letras, Lisboa, 1965, p. 9.
- [6] Wenceslau Álvarez Sarmiento. *Apontamentos sobre a Ourivesaria Portuguesa*. Sintra: [s.n.], 1958, pp. 7, 8, 10, 11
- [7] Pedro Dias. *A escultura de Coimbra do gótico ao maneirismo*. Câmara Municipal de Coimbra, 2003, pp. 7, 8, 10, 11
- [8] Luiz de Castro e Solla. *O ouro do Brasil nos Arquivos do Século XVIII*. Coimbra: [s.n.], 1982 (Coimbra : : Of. Coimbra Editora), pp. 12, 13, 14, 15, 18, 19, 23
- [9] Lúcio de Azevedo. *Épocas de Portugal Económico*. Lisboa, 1929, p. 39, cf. VERBO, Enciclopédia Luso-Brasileira de Cultura, vol. XI, col. 610
- [10] HORIBA, Ltd.. "Introduction to XRF Spectroscopy". <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/introduction-to-xrf-spectroscopy/>. Acedido em: Junho 2016
- [11] HORIBA, Ltd.. "X-Rays". <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-rays/>. Acedido em: Junho 2016
- [12] HORIBA, Ltd.. "Interaction of X-Rays with Matter". <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/interaction-of-x-rays-with-matter/>. Acedido em: Junho 2016
- [13] HORIBA, Ltd.. "X-Ray Fluorescence - The Basic Process". <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/>. Acedido em: Junho 2016

- [14] HORIBA, Ltd.. "X-Ray Fluorescence - Multiple Transitions". <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-multiple-transitions/>. Acedido em: Junho 2016
- [15] HORIBA, Ltd.. "XRF Spectroscopy". <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/energy-dispersive-xrf/>. Acedido em: Junho 2016
- [16] Volker Thomsen, David Mercurio, Debbie Schatzlein. *Spectroscopy - Volume 20*. 2005
- [17] Angstrom Sciences. "Density of Elements Chart". <http://www.angstromsciences.com/density-elements-chart>. Acedido em: Junho 2016
- [18] National Institute of Standards and Technology. "X-Ray Mass Attenuation Coefficients". <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>. Acedido em: Junho 2016
- [19] Hitachi High-Tech Science Corporation. *SEA6000VX Operation Manual*. 2013, Cap.10, pp. 9, 13
- [20] R.Redus, Chief Scientist *Amptek Application Note XRF-1: XRF Spectra and Spectra Analysis Software*. Amptek Inc, ©2008, pp. 5-7
- [21] Nanoscience Instruments. "Scanning Electron Microscopy". <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>. Acedido em: Junho 2016
- [22] Wikipedia. "Angular aperture". https://en.wikipedia.org/wiki/Angular_aperture. Acedido em: Junho 2016
- [23] Woodford, Chris. (2007/2016) "Electron microscopes". <http://www.explainthatstuff.com/electronmicroscopes.html>. Acedido em: Junho 2016
- [24] Wikipedia. "Electron gun". https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_gun Acedido em: Junho 2016
- [25] Bruker Nano GmbH. *Introduction to EDS analysis - Reference Manual*. 2011
- [26] Krumeich, Frank. *Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy*. Laboratory of Inorganic Chemistry, Zurich, Switzerland, s.d.
- [27] James H. Wittke, Northern Arizona University. "Electron Microprobe Laboratory". <http://nau.edu/cefns/labs/electron-microprobe/glg-510-class-notes/signals/>. Acedido em: Junho 2016
- [28] Bruker Nano GmbH. *QUANTAX Microanalysis system based on energy-dispersive spectrometry - User Manual*. 2011
- [29] Maria Filomina Guerra, Thomas Calligaro. *Gold traces to trace gold*. Journal of Archaeological Science, 2001

- [30] Diana Vaz Pedro. *A Policromia do Arco da Capela da Universidade*. Tese de Mestrado em Conservação e Restauro, Universidade de Coimbra, 2015, pp. 5, 45, 52, 57
- [31] Direcção-Geral do Património Cultural (DGPC), "Ficha de Inventário - Lira de Gamba". <http://www.matriznet.dgpc.pt/MatrizNet/Objectos/ObjectosConsultar.aspx?IdReg=40819&EntSep=4#gotoPosition>. Acedido em: Junho 2016
- [32] Francisco Pato de Macedo. *Santa Clara-a-Velha de Coimbra. Singular Mosteiro Mendicante*. Tese de Doutoramento em História da Arte, FLUC, Coimbra, 2006, pp. 365, 648, 649
- [33] António de Vasconcelos, J. P. Oliveira Martins *Evolução do culto de Dona Isabel de Aragão, esposa do rei lavrador Dom Dinis de Portugal*. Coimbra Imprensa da Universidade, 1894, pp. 53, 63, 66, 645
- [34] Frei Manuel da Esperança. *História Seráfica da Ordem do Frades Menores de S. Francisco na Província de Portugal, Parte II, Livro VI*. Em Lisboa: na officina Craesbeeckiana, 1656-1721, Cap. XXII, p. 17, 47, 49
- [35] Ana Maria de Oliveira Freitas. *Estudo e Intervenção de Conservação e Restauro em duas Esculturas de Madeira Policromadas do séc. XVII*. Tese de Mestrado em Conservação e Restauro, Universidade de Coimbra, 2010, pp. 16, 19, 49
- [36] Maria José Oliveira, Dulce Delgado, Vanessa Antunes. *A camada cromática do Tríptico de Santa Clara*. Cadernos de Conservação e Restauro, 2010, p. 34, 38, 46, 43, 47, 49
- [37] Elsa Murta, Lília Esteves, Nazaré Escobar, Ana Mesquita e Carmo. *Emolduramentos do Tríptico de Santa Clara*. Cadernos de Conservação e Restauro, 2010, p. 71, 72, 75, 77

Referências das imagens

Sites da Internet acessados em Junho de 2016.

- Figura 1.1 - <http://image.slidesharecdn.com/portugal-xv-xvi4625/95/portugal-xv-xvi-12-728.jpg?cb=1191423465>
- Figura 2.1 - <http://practicalmaintenance.net/wp-content/uploads/Ray-Diagram.jpg>
- Figura 2.2 - <http://www.thesolarspark.co.uk/wp-content/uploads/2013/02/spectrum.jpg>
- Figura 2.3 - <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/interaction-of-x-rays-with-matter/>
- Figura 2.4 - <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/>
- Figura 2.5 - <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-multiple-transitions/>
- Figura 2.7 - <https://www.orau.org/ptp/collection/xraytubescoolidge/coolidgedrawing.jpg>
- Figura 2.13 - http://www.portableas.com/wp-content/uploads/2012/03/NitonXL3t_-960_GOLDD_Enviro.jpg
- Figura 2.15 - Adaptado de <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>
- Figura 2.16 - Adaptado de https://en.wikipedia.org/wiki/Angular_aperture
- Figura 2.18 - <http://www.unl.edu/ncmn-cfem/xzli/em/gun.gif>
- Figura 3.1 - <https://historiasdeportugal.files.wordpress.com/2014/03/tc3bamulo-rainha.png?w=627>
- Figura 3.4 - https://www.google.pt/search?q=tumulo+neta+rainha+santa+isabel&rlz=1C1FLDB_-enPT651PT651&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiF_-dzJmaHOAhXLJsAKHVoNCYcQ_AUIBigB#imgsrc=04qj-MqPyVYCqM%3A
- Figura 3.8 - <http://image.slidesharecdn.com/oaesculturaportuguesadogticoaomaneirismo-121228165140-phpapp02/95/a-escultura-portuguesa-do-gtico-ao-maneirismo-23-638.jpg?cb=1357576948>