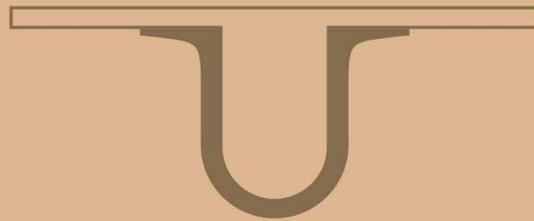




UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



Sara Margarida Jorge da Silva

CARACTERIZAÇÃO MATERIAL E TEMPORAL  
DOS TÚMULOS DA RAINHA SANTA ISABEL  
E DE SUA NETA, INFANTA D. ISABEL

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Forense,  
orientada pelo Professor Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil  
e pelo Professor Doutor Sérgio Paulo Jorge Rodrigues,  
apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Junho de 2019





FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

# Caracterização Material e Temporal dos Túmulos da Rainha Santa Isabel e de sua Neta, Infanta D. Isabel

Sara Margarida Jorge da Silva

Dissertação de Mestrado no âmbito do Mestrado em Química Forense orientada pelo Professor Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil e o Professor Doutor Sérgio Paulo Jorge Rodrigues apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Mestre em Química Forense

Coimbra, Junho de 2019



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

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



Para a minha mãe e o meu pai que me apoiam em todos os momentos.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram,  
mas na intensidade com que acontecem.  
Por isso, existem momentos inesquecíveis,  
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa



# Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer ao Professor Doutor Francisco Gil, meu Orientador, por ter disponibilizado este tema de dissertação de mestrado, pela incansável simpatia, tolerância, atenção e auxílio ao longo deste período muito importante para a minha vida académica.

E também ao Professor Doutor Sérgio Rodrigues, também meu Orientador, pela amabilidade, pelo interesse demonstrado no estudo realizado e pela disponibilidade.

De seguida, queria agradecer ao laboratório TAIL-UC, liderado pelo Professor Doutor José António Paixão, financiado no âmbito do projeto QREN-Mais Centro ICT\_2009\_02\_012\_1890, tendo sido o local onde consegui executar três das quatro técnicas analíticas, ressaltando um agradecimento especial ao Doutor Pedro Sidónio, pelo auxílio disponibilizado no manuseamento das técnicas analíticas de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de bancada e Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia Dispersa de Raios-X.

Agradeço ao Professor Doutor Luís Alberto Batista de Carvalho o acesso e utilização do laboratório da UI&D Química Física Molecular da Universidade de Coimbra, local onde se realizaram as análises pela técnica de Espectroscopia micro-Raman.

Também agradeço à Confraria da Rainha Santa Isabel, em Coimbra, na pessoa do Presidente da Mesa, Professor Doutor António Manuel Ribeiro Rebelo, pelo acesso aos túmulos e elementos sob análise, em especial ao colaborador da Confraria, Mestre Carlos Gustavo Barreira, que me ajudou muito com documentos sobre a mesma entidade e sobre os túmulos.

Quero agradecer aos meus amigos pela verdadeira amizade que há muito tempo me demonstram e por todos os momentos de alegria, diversão, compreensão, companheirismo, disparate e tristeza partilhados. Em particular, gostaria de agradecer à Mariana Silva, por me ter ajudado no decorrer da parte prática e, sobretudo, na parte escrita.

Por fim, agradeço à minha família pelo amor, carinho, conforto, paciência, compreensão, tolerância e motivação, que me prestaram e espero nunca os desiludir. Em especial, agradeço à minha mãe e ao meu pai que sempre me apoiaram nas minhas decisões, desde a escolha de curso, à oportunidade de ter feito Erasmus e a possibilidade de poder continuar o percurso académico desejado.



# Resumo

Com esta dissertação, pretendeu-se analisar o historial/material dos túmulos da Rainha Santa Isabel e de sua neta, tendo em conta a cronologia bibliográfica.

Este estudo incidiu, em particular, na análise da estratigrafia de amostras recolhidas, nomeadamente da tampa do túmulo da Rainha Santa (TRS) e túmulo da neta da Rainha Santa (TNRS). Posteriormente, foram também analisadas amostras de outras peças para servir como meio de comparação com as faces laterais respetivas.

Os resultados obtidos permitem formular hipóteses sobre janelas temporais para a execução das várias decorações dos dois túmulos, tendo por base a identificação dos pigmentos encontrados (azuis, vermelhos, brancos, castanhos) e composição das ligas de ouro (Au) e prata (Ag).

Como complemento a este estudo comparativo, procedeu-se também à análise de um terceiro túmulo, possivelmente pertencente à filha da duquesa de Coimbra - D. Isabel de Urgel, D. Catarina de Urgel (TCU), e uma peça escultórica, ambas provenientes do mesmo local, Mosteiro de Santa Clara-a-Velha. Adicionalmente, foram também incluídos elementos existentes na atual capela mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova por forma a complementar o estudo, incidindo este sobre a última camada de pintura do TNRS.

Na análise de pigmentação e materiais de suporte foram utilizadas as técnicas de Microscopia Ótica (MO), Espetroscopia de Fluorescência de Raios-X tanto portátil (p-XRF) como de bancada (b-XRF), Espetroscopia micro-Raman e Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espetroscopia de Energia Dispersa de Raios-X (SEM-EDS), e para as ligas metálicas apenas b-XRF e SEM-EDS.

Palavras-chave: Túmulo da Rainha Santa Isabel, Túmulo da Infanta D. Isabel, Túmulo da Infanta D. Catarina de Urgel, Microscopia Ótica, Espetroscopia de Fluorescência de Raios-X, Espetroscopia micro-Raman, Microscopia Eletrónica de Varrimento de Energia Dispersa de Raios-X



# Abstract

The aim of this study was to analyze the history/ material of the tombs of Rainha Santa Isabel and her granddaughter, in order to achieve it, it was considered the available bibliographic chronology.

This thesis focused, particularly, on the stratigraphy of samples collected, more specifically in the ones from the Queen Isabel's tomb cover (TRS) and the tomb of the Queen's granddaughter (TNRS), as well as some other samples that allowed to compare what was found on the top with the lateral sides.

The results obtained lead to the formulation of hypothesis regarding the temporal windows for the execution of the different decorations of the two tombs, based on the identification of the pigments found (blue, red, white, brown), and also the gold and silver composition.

In order to reinforce this comparative study, a third tomb was also analyzed, which it is thought to belong to the daughter of the Duchess of Coimbra - D. Isabel de Urgel, D. Catarina de Urgel (TCU), and a sculptural piece, both found in the same place, Santa Clara-a-Velha Monastery. Additionally, it was further included some elements that can be found in the current main chapel of the church of Santa Clara-a-Nova Monastery, in order to complement the study. In these pieces, the focus was the last coat of paint, to compare to the one from Queen's granddaughter tomb.

For the analysis of pigmentation and support materials it were used the techniques of Optical Microscopy (MO), X-ray Fluorescence Spectroscopy, both portable (p-XRF) and bench assemble (b-XRF), Micro-Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (SEM-EDS), and for the metal alloys it was only used bench-top XRF and SEM-EDS.

Key words: Queen Isabel's Tomb, Queen Granddaughter Isabel's Tomb, Catarina de Urgel's Tomb, Optical Microscopy, X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Micro-Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy X-Ray



# Conteúdo

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
1. Introdução .....	1
1.1. Química Forense Aplicada à Análise da Arte .....	2
1.1.1. Datação em Pintura .....	2
1.2. Colorantes.....	3
1.2.1. Corantes e Pigmentos.....	3
1.2.2. História dos Pigmentos na Arte da Idade Média.....	4
1.3. Policromia na Escultura de Arcas Tumulares na Idade Média.....	6
1.3.1. Fases do Processo de Policromia sobre Pedra .....	7
1.3.2. Douramento sobre Pedra.....	9
1.3.3. Coimbra: Cidade Pioneira da Escultura em Portugal na Idade Média.....	10
1.4. Rainha Santa Isabel, Padroeira e Protetora da Cidade de Coimbra .....	11
1.4.1. Rainha de Portugal a Santa do Mundo Católico .....	12
1.4.2. Arcas Tumulares de Rainha Santa Isabel e Infanta Isabel .....	13
1.4.3. Policromia dos Sarcófagos.....	17
1.4.4. O Terceiro Túmulo do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova .....	18
1.5. Objetivos .....	20
2. Métodos Experimentais .....	23
2.1. Aquisição de Amostras de Pinturas dos Túmulos em Análise.....	23
2.2. Microscopia Ótica.....	23
2.3. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X.....	24
2.3.1. Introdução Teórica .....	24
2.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersa .....	26
2.3.3. Análise Semi-Quantitativa .....	26
2.3.4. Vantagens e Desvantagens.....	27
2.3.5. Instrumentação .....	27
2.4. Espectroscopia micro-Raman .....	29

2.4.1.	Introdução Teórica.....	29
2.4.2.	Vantagens e Desvantagens .....	30
2.4.3.	Instrumentação.....	30
2.5.	Microscopia Eletrónica de Varrimento .....	31
2.5.1.	Introdução Teórica.....	31
2.5.2.	Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios-X.....	33
2.5.3.	Vantagens e Desvantagens .....	33
2.5.4.	Instrumentação.....	34
3.	Apresentação e Discussão de Resultados .....	37
3.1.	Recolha e Seleção de Amostras das Pinturas .....	37
3.2.	Arca Tumular da Rainha Santa Isabel.....	38
3.2.1.	Microscopia Ótica.....	38
3.2.2.	XRF portátil.....	42
3.2.3.	XRF de bancada.....	46
3.2.4.	Espectroscopia micro-Raman.....	77
3.2.5.	SEM-EDS .....	97
3.3.	Arca Tumular da Neta da Rainha Santa .....	109
3.3.1.	Microscopia Ótica.....	109
3.3.2.	XRF portátil.....	112
3.3.3.	XRF de bancada.....	116
3.3.4.	Espectroscopia micro-Raman.....	152
3.3.5.	SEM-EDS .....	174
3.4.	Comparações TRS, TNRS e TCU.....	185
3.4.1.	Análise de Ligas Metálicas.....	185
3.4.2.	Análise de Pigmentação .....	198
4.	Conclusões e Perspetivas Futuras.....	211
5.	Referências Bibliográficas .....	215
	Apêndice .....	225
I.	Arca Tumular da Rainha Santa Isabel.....	225
II.	Arca Tumular da Neta da Rainha Santa .....	249

# Lista de Figuras

Fig. 1.4.2.1. - Representações laterais do túmulo pétreo da Rainha Santa Isabel, lado esquerdo (A), face dos pés (B), lado direito (C) e face da cabeceira (D). Túmulo localizado no coro baixo da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.....	14
Fig. 1.4.2.2. - Jacente da Rainha Santa Isabel localizado no coro baixo da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.....	15
Fig. 1.4.2.3. - Representações laterais existentes no túmulo pétreo da neta da Rainha Santa, Infanta D. Isabel, facial dos pés (A), lado direito (B), lado esquerdo (C), facial da cabeça (D). Túmulo localizado na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.....	16
Fig. 1.4.2.4. - Jacente da Infanta D. Isabel, neta da Rainha Santa, localizado na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.....	17
Fig. 1.4.4.1. - Jacente da Infanta (A) e túmulo pétreo (B) localizado na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, tal como o túmulo da Infanta D. Isabel.....	19
Fig. 2.2.1. - MO metalográfico da marca Nikon OPTIPHOT, acoplado com uma câmara fotográfica da marca Canon do Laboratório TAIL-UC.....	24
Fig. 2.3.1.1. - Esquema de interação de raios-X com o material sob análise (adaptado de [57]).....	25
Fig. 2.3.1.2. - Representação esquemática do fenómeno de XRF. Ejeção do eletrão de camadas interiores devido à interação com um fóton com energia mais elevada que a de ligação do eletrão (A). Preenchimento da lacuna, como consequência da ejeção do eletrão, levada a cabo por um eletrão de uma camada mais externa, originando emissão de raio-X (B) (adaptado de [58]).....	25
Fig. 2.3.5.1. - Aparelho de p-XRF Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyzer utilizado nas análises in situ no Mosteiro de Santa Clara-a-Nova [62].....	28
Fig. 2.3.5.2. - Aparelho de b-XRF Hitachi EA6000VX High Sensitivity XRF Analyzer utilizado para o estudo realizado de amostras previamente selecionadas, no Laboratório TAIL-UC.....	28
Fig.2.4.1.1. - Esquema de difusão de luz (da esquerda para a direita): difusão elástica de Rayleigh, difusão inelástica de Stokes e difusão inelástica de Anti-Stokes (adaptado de [66]).....	29

Fig. 2.4.3.1. – Aparelho de espectroscopia micro-Raman WITec alpha300 R, com o laser utilizado nas análises executadas de 532 nm (laser verde), do Laboratório de UI&D Química Física Molecular.....	30
Fig. 2.5.1.1. – Processo de incidência de feixe de elétrons altamente energéticos com o material de estudo (adaptado de [72]).....	32
Fig. 2.5.1.2. – Imagens de SEM de peça do escudo Portugal da arca tumular da Rainha Santa Isabel obtidas com SE (A) e BSE (B).....	33
Fig. 2.5.4.1. – Aparelho de SEM TESCAN Vega3 SBH utilizado em amostras recolhidas dos túmulos e de elementos necessários para o estudo realizado de amostras previamente selecionadas, no Laboratório TAIL-UC.....	34
Fig. 3.2.1.1. – Locais onde se fez recolha a posteriori: manto da Rainha (perto dos rebordos dourados) e ao longo do manto, na coroa (tentativa de obtenção da estratigrafia completa), e nas moedas e concha de Santiago da sacola da Rainha (tentativa para encontrar Au nas camadas estratigráficas).....	39
Fig. 3.2.1.2. – Amostra TRS_171: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	39
Fig. 3.2.1.3. - Amostra TRS_191003: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	39
Fig. 3.2.1.4. - Amostra TRS_186: Amostra TRS_186: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	41
Fig. 3.2.2.1. – Representação das duas primeiras componentes principais (F1 e F2) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da neta da Rainha, contudo estes serão apenas comentados no subcapítulo 3.3.2. <i>XRF portátil</i> .....	43
Fig. 3.2.2.2. – Representação de duas componentes principais (F1 e F3) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da neta da Rainha, contudo estes serão apenas comentados no subcapítulo 3.3.2. <i>XRF portátil</i> .....	44
Fig. 3.2.2.3. - Representação de duas componentes principais (F1 e F4) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da neta da Rainha, contudo estes serão apenas comentados no subcapítulo 3.3.2. <i>XRF portátil</i> .....	45

Fig. 3.2.3.1. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_22, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azul, branca, dourada e com aparência de pedra.....	47
Fig. 3.2.3.2. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_28, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azuis e branca.....	48
Fig. 3.2.3.3. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_29, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações com aparência de pedra e azuis.....	49
Fig. 3.2.3.4. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_30, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azuis e com aparência de pedra.....	50
Fig. 3.2.3.5. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_65, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações branca, castanhos, verde e azul.....	51
Fig. 3.2.3.6. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_66, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azul e castanha.....	52
Fig. 3.2.3.7. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_68, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanha.....	53
Fig. 3.2.3.8. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_69, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha, branca e azul.....	54
Fig. 3.2.3.9. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_71, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha, castanha, dourada e branca.....	55
Fig. 3.2.3.10. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_72, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, castanha, preta, branca e vermelha.....	56
Fig. 3.2.3.11. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_140, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azuis, com aparência de pedra e castanha.....	57
Fig. 3.2.3.12. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_141, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanhas.....	58
Fig. 3.2.3.13. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_142, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha, com aparência de pedra e amarela.....	59
Fig. 3.2.3.14. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_150, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações laranja, azul, castanha e branca.....	60
Fig. 3.2.3.15. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_151, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha e vermelhas.....	61
Fig. 3.2.3.16. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_152, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações pretas, dourada e com aparência de pedra.....	62
Fig. 3.2.3.17. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_160, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, vermelhas e preta.....	64
Fig. 3.2.3.18. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_163, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha e preta.....	65

Fig. 3.2.3.19. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_165, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações verde e castanha.....	66
Fig. 3.2.3.20. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_168, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, branca e com aparência de pedra.....	67
Fig. 3.2.3.21. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_171, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha, dourada, branca, verde e laranja.....	68
Fig. 3.2.3.22. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_176, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, preta e laranja.....	69
Fig. 3.2.3.23. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_179, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanha.....	70
Fig. 3.2.3.24. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_180, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha e dourada.....	71
Fig. 3.2.3.25. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_182, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações verdes e azul.....	72
Fig. 3.2.3.26. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_186, em alta energia (50 keV), para a coloração branca brilhante.....	73
Fig. 3.2.3.27. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_205, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azul, branca e castanha.....	74
Fig. 3.2.3.28. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_191003, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanha.....	75
Fig. 3.2.3.29. - Espetros de b-XRF da amostra TRS_191004, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha, amarela e preta.....	76
Fig. 3.2.4.1. - Espetros micro-Raman da amostra TRS_28 da camada estratigráfica azul exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	78
Fig. 3.2.4.2. - Espetros micro-Raman da amostra TRS_28 da camada estratigráfica azul intermédio, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	79
Fig. 3.2.4.3. - Espetros micro-Raman da amostra TRS_29 da camada estratigráfica azul intermédio (A) e na mesma camada uma região branca (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	80
Fig. 3.2.4.4. - Espetro micro-Raman da amostra TRS_29 da camada estratigráfica azul interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	80
Fig. 3.2.4.5. - Espetros micro-Raman da amostra TRS_29 da camada estratigráfica azul interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	81

Fig. 3.2.4.6. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_30 da camada estratigráfica azul exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	82
Fig. 3.2.4.7. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_30 da camada estratigráfica azul exterior numa região branca, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B).. As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	82
Fig. 3.2.4.8. - Espectros micro-Raman do pigmento de azurite (A) e do pigmento branco de chumbo (B) e b-XRF em baixas energias (C) em comparação para a análise da região do calvário, amostras TRS_28, TRS_29 e TRS_30.....	83
Fig. 3.2.4.9. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_65 da camada estratigráfica branca exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	84
Fig. 3.2.4.10. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_65 da camada estratigráfica azul interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	85
Fig. 3.2.4.11. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_65 da camada estratigráfica branca interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	86
Fig. 3.2.4.12. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_65 da camada estratigráfica castanha interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	87
Fig. 3.2.4.13. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_65 da camada estratigráfica castanha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	87
Fig. 3.2.4.14. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_71 da camada estratigráfica vermelha exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	88
Fig. 3.2.4.15. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_71 da camada estratigráfica preta exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	88
Fig. 3.2.4.16. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_72 da camada estratigráfica branca exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	89
Fig. 3.2.4.17. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_72 da camada estratigráfica cinzenta/preta granulada (cristal) numa região branca, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência	

de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	90
Fig. 3.2.4.18. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_72 da camada estratigráfica cinzenta/preta granulada (outro cristal) numa região branca, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	91
Fig. 3.2.4.19. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_72 da camada estratigráfica vermelha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	91
Fig. 3.2.4.20. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_142 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	92
Fig. 3.2.4.21. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_142 da camada estratigráfica amarela exterior noutro local. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	93
Fig. 3.2.4.22. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_163 da camada estratigráfica preta exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	94
Fig. 3.2.4.23. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_163 da camada estratigráfica preta exterior com maior intensidade de laser possível. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	94
Fig. 3.2.4.24. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_171 da camada estratigráfica vermelha exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	95
Fig. 3.2.4.25. - Espectro micro-Raman da amostra TRS_171 da camada estratigráfica branca gelatinosa interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	96
Fig. 3.2.4.26. - Espectros micro-Raman da amostra TRS_171 da camada estratigráfica vermelha interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	97
Fig. 3.2.5.1. - Análise de SEM para a amostra TRS_29, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 200 µm).....	98
Fig. 3.2.5.2. - Análise de SEM para a amostra TRS_30, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 2 mm).....	98

Fig. 3.2.5.3. - Análise de SEM para a amostra TRS_29, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Cu e Pb) (A), do elemento Cu (B), do elemento Pb (C), cromática do elemento Cu (D) e cromática do elemento Pb (E).....	99
Fig. 3.2.5.4. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_29 na camada de azul 2, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	100
Fig. 3.2.5.5. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_30 na camada de azul 1, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	100
Fig. 3.2.5.6. - Análise semi-quantitativa de SEM-EDS para as amostras TRS_29 na camada de azul 2 (A) e TRS_30 na camada azul 1 (B), imagens da análise em modo BSE com os respetivos espetros no ponto.....	101
Fig. 3.2.5.7. - Análise de SEM para a camada amarela exterior da amostra TRS_142, imagem da análise em modo SE (escala 200 µm) (A) e e análise de SEM-EDS em modo BSE com o respetivo espetro no ponto (B).....	102
Fig. 3.2.5.8. - Análise de SEM para a amostra TRS_171, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 200 µm).....	103
Fig. 3.2.5.9. - Análise de SEM para a amostra TRS_171, imagens recolhidas da distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Cu, Ag, Au, Hg e Pb) (A), cromática do elemento Ag (B), cromática do elemento Au (C), cromática do elemento Hg (D), cromática do elemento Cu (E) e cromática do elemento Pb (F).....	104
Fig. 3.2.5.10. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada de Au, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	105
Fig. 3.2.5.11. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada de branco gelatinoso, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	105
Fig. 3.2.5.12. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada de vermelho interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	106
Fig. 3.2.5.13. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada de laranja interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	106
Fig. 3.2.5.14. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada verde escura, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	107
Fig. 3.2.5.15. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada verde claro, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	108
Fig. 3.2.5.16. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS_171 na camada preto, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	108
Fig. 3.3.1.1. - Locais onde se fez recolha a posteriori: boca e caracol do leão (tentando adquirir amostras mais pigmentadas e com possibilidade de aplicação de liga metálica), costas do anjo e	

laterais do TNRS, tanto lado repintado como original (para comprovar resultados já obtidos e fornecer meio de comparação).....	109
Fig. 3.3.1.2. - Locais onde se fez recolha a posteriori: nas laterais do Túmulo de D. Catarina de Urgel (TCU) (A) e murete do altar-mor da igreja (B).....	110
Fig. 3.3.1.3. - Amostra TNRS_4: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	111
Fig. 3.3.1.4. - Amostra TNRS_191010: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	112
Fig. 3.3.2.1. - Representação das duas primeiras componentes principais (F1 e F2) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da Rainha Santa, já analisadas anteriormente.....	113
Fig. 3.3.2.2. - Representação de duas componentes principais (F1 e F3) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da Rainha Santa, já analisadas anteriormente.....	114
Fig. 3.3.2.3. - Representação de duas componentes principais (F1 e F4) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da Rainha Santa, já analisadas anteriormente.....	115
Fig. 3.3.3.1 - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_83, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações branca e azul.....	117
Fig. 3.3.3.2. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_87, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações com aparência de pedra, branca e castanha.....	118
Fig. 3.3.3.3. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_88, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, castanha e preta.....	119
Fig. 3.3.3.4. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_90, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações amarelo e com aparência de pedra.....	120
Fig. 3.3.3.5. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_94, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta, branca e com aparência de pedra.....	121
Fig. 3.3.3.6. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_96, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, com aparência de pedra e branca.....	122
Fig. 3.3.3.7. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_98, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações cinzenta e laranja.....	123
Fig. 3.3.3.8. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_99, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações verdes e com aparência de pedra.....	124
Fig. 3.3.3.9. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_102, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações castanha, cinzenta, vermelha e amarela.....	125

Fig. 3.3.3.10. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_103, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações amarela e castanha.....	126
Fig. 3.3.3.11. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_105, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações castanha, com aparência de pedra, amarela e azul.....	127
Fig. 3.3.3.12. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_109, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta e pedra.....	128
Fig. 3.3.3.13. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_110, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações com aparência de pedra e vermelha.....	129
Fig. 3.3.3.14. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_191010, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações dourada e branca.....	130
Fig. 3.3.3.15. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_191011, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha e branca.....	131
Fig. 3.3.3.16. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_6, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha e preta.....	132
Fig. 3.3.3.17. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_8, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações azul e branca.....	133
Fig. 3.3.3.18. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_27, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, branca, amarela e preta.....	134
Fig. 3.3.3.19. - Esquema ilustrativo da pintura das laterais do TNRS, não repintada (A) e repintada (B), com as respectivas cores observadas e as amostras analisadas.....	135
Fig. 3.3.3.20. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_050202, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha e branca.....	136
Fig. 3.3.3.21. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_4, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta, verde, castanha e branca.....	137
Fig. 3.3.3.22. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_3, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, amarela e branca.....	138
Fig. 3.3.3.23. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_73, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações castanha, vermelha e branca.....	139
Fig. 3.3.3.24. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_74, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações dourada, branca e vermelha misturada com preto.....	140
Fig. 3.3.3.25. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_050206, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações branca e preta.....	141
Fig. 3.3.3.26. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_45, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, verde e preta.....	142
Fig. 3.3.3.27. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS_46, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações branca, vermelha e verde.....	143

Fig. 3.3.3.28. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS_050201, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações verde, vermelha e branca.....	144
Fig. 3.3.3.29. - Fotografias do altar-mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova (A) da localização e das pinturas das laterais da escada (B), credências (C) e do murete (D).....	145
Fig. 3.3.3.30. - Disposição do altar-mor na possibilidade de as repinturas das laterais dos TCU e TNRS terem sido executadas nesta configuração, em simultâneo com os elementos de pintura semelhante.....	146
Fig. 3.3.3.31. - Esquemas ilustrativos da pintura das laterais do TCU, repintada (A), e do murete do altar-mor (B), com as respetivas cores observadas e as amostras analisadas.....	146
Fig. 3.3.3.32. - Espectros de b-XRF da amostra TCU_050207, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações branca, vermelha e castanha.....	147
Fig. 3.3.3.33. - Espectros de b-XRF da amostra TCU_050209, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta e branca.....	148
Fig. 3.3.3.34. - Espectros de b-XRF da amostra Muro_050204, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, preta e branca.....	149
Fig. 3.3.3.35. - Espectros de b-XRF da amostra Muro_050205, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelhas e brancas.....	150
Fig. 3.3.3.36. - Espectros de b-XRF da amostra Muro_050210, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelhas, cinzenta e castanha.....	151
Fig. 3.3.4.1. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS_4 da camada estratigráfica preta esverdeada exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	153
Fig. 3.3.4.2. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS_4 da camada estratigráfica preta esverdeada exterior, diminuindo a potência do laser e aumentando o tempo de aquisição num local próximo do anteriormente analisado. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	154
Fig. 3.3.4.3. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS_4 da camada estratigráfica verde interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	155
Fig. 3.3.4.4. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS_4 da camada estratigráfica castanha/vermelha interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	156
Fig. 3.3.4.5. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS_4 da camada estratigráfica branca interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	156

Fig. 3.3.4.6. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_27 da camada estratigráfica vermelha exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	157
Fig. 3.3.4.7. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_27 da camada estratigráfica branca interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	158
Fig. 3.3.4.8. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_27 da camada estratigráfica preta interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	158
Fig. 3.3.4.9. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_83 da camada estratigráfica azul exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	159
Fig. 3.3.4.10. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_83 da camada estratigráfica branca exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	160
Fig. 3.3.4.11. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS_88 da camada estratigráfica preta exterior numa 1ª análise. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	160
Fig. 3.3.4.12. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_88 da camada estratigráfica preta exterior, numa 2ª análise (A) e numa 3ª análise (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	161
Fig. 3.3.4.13. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_90 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	162
Fig. 3.3.4.14. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_90 da camada estratigráfica branca interior, numa 1ª análise (A) e numa 2ª análise (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	163
Fig. 3.3.4.15. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_96 da camada estratigráfica vermelha exterior (A) e da camada estratigráfica branca exterior (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	164
Fig. 3.3.4.16. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_99 da camada estratigráfica verde exterior, numa 1ª análise (A), 2ª análise (B) no mesmo local 3ª e 4ª análises em regiões de diferentes tonalidades (C e D). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	165

Fig. 3.3.4.17. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_103 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	166
Fig. 3.3.4.18. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_105 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	167
Fig. 3.3.4.19. - Espetro micro-Raman da amostra TNRS_105 da camada estratigráfica castanha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	168
Fig. 3.3.4.20. - Espetro micro-Raman da amostra TNRS_105 da bola branca da camada estratigráfica castanha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	168
Fig. 3.3.4.21. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_109 da camada estratigráfica preta exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	169
Fig. 3.3.4.22. - Espetro micro-Raman da amostra TNRS_109 região branca na camada estratigráfica preta exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	170
Fig. 3.3.4.23. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_109 da camada estratigráfica branca interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	170
Fig. 3.3.4.24. - Espetro micro-Raman da amostra TNRS_110 da camada estratigráfica vermelha exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	171
Fig. 3.3.4.25. - Espetros de micro-Raman da amostra TNRS_110 da camada estratigráfica amarela interior (A) e da camada estratigráfica branca interior (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	172
Fig. 3.3.4.26. - Espetro micro-Raman da amostra TNRS_191011 na camada estratigráfica vermelha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	172
Fig. 3.3.4.27. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS_191011 da camada estratigráfica branca interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.....	173

Fig. 3.3.5.1. - Análises de SEM para a amostra TNRS_4 (parte interior e parte exterior), imagens da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 200 µm).....	174
Fig. 3.3.5.2. - Análise de SEM para a amostra TNRS_4, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Ca, Fe, Cu, Ag, Hg e Pb) (A), do elemento Ag (B), do elemento Cu (C) e dos elementos Cu e Ag (D).....	175
Fig. 3.3.5.3. - Análise de SEM para a amostra TNRS_4, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição cromática do elemento Au (A), cromática do elemento Ca (B), cromática do elemento Ag (C), cromática do elemento Cu (D), cromática do elemento Fe (E), cromática do elemento Hg (F) e cromática do elemento Pb (G).....	176
Fig. 3.3.5.4. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de prata exterior, imagem da análise em modo BSE.....	176
Fig. 3.3.5.5. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de verde clara interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	177
Fig. 3.3.5.6. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de verde escura interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	178
Fig. 3.3.5.7. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de prata numa zona mais clara, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	178
Fig. 3.3.5.8. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de prata numa zona mais escura, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	179
Fig. 3.3.5.9. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de bólus vermelho interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	179
Fig. 3.3.5.10. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_4 na camada de castanho interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.....	180
Fig. 3.3.5.11. - Análise de SEM para a amostra TNRS_90, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 50 µm).....	181
Fig. 3.3.5.12. - Análise de SEM para a amostra TNRS_90, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Fe, Sn e Pb) (A), cromática do elemento Fe (B), cromática do elemento Pb (C), e cromática do elemento Sn (D).....	181
Fig. 3.3.5.13. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS_90 na camada de amarela exterior, imagem da análise em modo BSE.....	182
Fig. 3.3.5.14. - Análise de SEM para a amostra Muro_050205, imagens da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica, com menor e maior ampliação (escala 100 e 200 µm), respetivamente.....	183
Fig. 3.3.5.15. - Análise de SEM para a amostra Muro_050205 da camada vermelha exterior, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (S, Hg e Pb) (A), cromática do elemento Hg (B), cromática do elemento S (C), e cromática do elemento Pb (D). Análise de SEM-EDS para a amostra Muro_050205 da camada vermelha interior,	

imagens recolhidas em modo SE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (S, Hg e Pb) (E), cromática do elemento Hg (F), cromática do elemento Pb (G), e cromática do elemento S (H).....	183
Fig. 3.3.5.16. - Análise de SEM-EDS para a amostra Muro_050205 na camada de vermelha exterior, imagem da análise em modo BSE.....	184
Fig. 3.3.5.17. - Análise de SEM-EDS para a amostra Muro_050205 na camada de vermelha interior, imagem da análise em modo BSE.....	184
Fig. 3.4.1.1. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TRS_186 (escala 200 µm) (A), TRS-mf-11ca1 (escala 500 µm) (B) e TNRS_4 (escala 200 µm) (C). Imagens com identificação das camadas analisadas.....	186
Fig. 3.4.1.2. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TRS_171 (A), TRS_201 (B), TNRS_191010 (C), TNRS-mf-2.2d (D), BSC (E) e TCU-mf-2bd (F), (escala 200 µm), exceto a amostra TNRS-mf-2.2d (D) (escala 500 µm). Imagens com identificação da camada analisada.....	188
Fig. 3.4.1.3. - Fragmentos do busto de Santa Clara, provenientes da igreja de Santa Clara-a-Velha (adaptado de <sup>[46]</sup> ).....	189
Fig. 3.4.1.4. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TNRS_74 na camada interior c1 (escala 500 µm) (A), na camada interior (c2) e camada exterior (c3) (escala 20 µm) (B). Imagens com identificação das camadas analisadas.....	191
Fig. 3.4.1.5. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TRS_191003 nas camadas interiores c1, c2, c3 e c4 (escala 200 µm) (A), nas camadas interiores c5 e c6 (escala 50 µm) (B) e camada exterior (c7) (escala 200 µm) (C). Imagens com identificação das camadas analisadas.....	193
Fig. 3.4.1.6. - Composição em Au, Ag e Cu das amostras de liga metálica de ouro dos túmulos TRS, TNRS, TCU e BSC.....	195
Fig. 3.4.1.7. - Gráfico de tendências de percentagem do elemento Au em função das camadas estratigráficas correspondentes, para a amostra TRS_191003 (A) e de todas as amostras do TNRS onde se analisou camadas de ligas metálicas (B), nomeadamente TNRS_191010, TNRS-mf-2.2d e TNRS_74.....	197
Fig. 3.4.2.1. - Locais de repintura na parte superior da tampa (A, B e C) e locais de não repintura na parte lateral (D), na parte superior da tampa (E) e na parte do bordo da tampa (F).....	199
Fig. 3.4.2.2. - Amostra TNRS_3 (A) e amostra TNRS_45 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	199
Fig. 3.4.2.3. - Amostra TNRS_4 (A) e amostra TNRS_050206 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	200

Fig. 3.4.2.4. - Amostra TNRS_050202 (A), amostra TNRS_73 (B) e amostra TNRS_74 (C): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	201
Fig. 3.4.2.5. - Locais de repintura pontuais (A, B e C) e locais onde se conserva a pintura original (D, E e F) no TRS.....	202
Fig. 3.4.2.6. - Locais onde se analisou a existência diversas de camadas de douramentos no TRS, como na coroa (A), na coluna da lateral (B), no rebordo exterior (C) e no interior do capitel (D).....	203
Fig. 3.4.2.7. - Amostra TRS_186 (A), amostra TNRS_4 (B) e amostra TRS-mf-11ca1 (C): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia). É de referir que na amostra TRS_186 não tem referência de qual a camada mais interior ou vice-versa devido a ambas as camadas apresentarem a mesma composição e aparência.....	204
Fig. 3.4.2.8. - Amostra TRS_30 (A), amostra TNRS_8 (B) e amostra TRS_205 (C): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	205
Fig. 3.4.2.9. - Locais onde se analisou a existência de camada vermelha exteriores coincidente entre túmulos. Em TNRS, como na veste do anjo (A) e no capitel (C). Em TRS, como na asa do anjo (B) e em pormenores do capitel (D).....	205
Fig. 3.4.2.10. - Amostra TRS_142 (A) e amostra TNRS_90 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	206
Fig. 3.4.2.11. - Locais de que se salienta ocultações das pinturas originais, em TNRS (A) e em TRS (B).....	206
Fig. 3.4.2.12. - Locais repintados com semelhanças na pigmentação azul em TNRS (A e B) e em TRS (C e D).....	207
Fig. 3.4.2.13. - Amostra TNRS_191010 (A) e amostra TCU-mf-2d (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....	207
Fig. 3.4.2.14. - Zonas de última pintura semelhantes do TCU (A), TNRS (B) e murete (C).....	208

Fig. 3.4.2.15. - Amostra Muro\_050205 (A) e amostra Muro\_050210 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).....209

# Lista de Tabelas

Tabela 1.2.2.1. - Tabela dos principais pigmentos, naturais e sintéticos, utilizados na Idade Média (adaptado de [18-24]).....	5
Tabela 1.3.1.1. - Tabela com diversos tipos de colas utilizadas na pintura (adaptado de [18,27]).....	8
Tabela 3.4.1.1. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para as amostras do TRS e TNRS.....	187
Tabela 3.4.1.2. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para as amostras do TRS, TNRS, BSC e TCU.....	189
Tabela 3.4.1.3. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para a amostra TNRS_74.....	191
Tabela 3.4.1.4. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para a amostra TRS_191003.....	192
Tabela AI1 - Tabela referente a todas as amostras do TRS analisadas por MO no decorrer deste trabalho, nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.....	225
Tabela AI2. - Correspondência entre os locais de aplicação da técnica de p-XRF e de recolha de amostras de pintura. O código utilizado na legenda dos locais onde se executou p-XRF teve em consideração a cor apresentada a olho nu: az (azul), d (dourado), vm (vermelho), vr (verde), pt (preto), cas (castelos-amarelo escurecido), c (castanho) e pd (aparência de pedra).....	243
Tabela AII1. - Tabela referente a todas as amostras do TNRS analisadas por MO no decorrer deste trabalho, com nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.....	249
Tabela AII2. - Tabela referente às amostras do TCU analisadas por MO no decorrer deste trabalho, com nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.....	262
Tabela AII3 - Tabela referente às amostras do murete analisadas por MO no decorrer deste trabalho, com nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.....	262
Tabela AII4 - Correspondência entre locais de aplicação da técnica de p-XRF e de recolha de amostras de pintura.....	263



# Abreviaturas

**b-XRF** - Espetroscopia de fluorescência de raios-X de bancada.

**bd** - Branco e dourado.

**BSC** - Busto de Santa Clara.

**BSE** - *Backscattered Electrons*. Em português, elétrons retrodifundidos.

**CPMA** - *Color Pigments Manufacturers Association*. Em português, associação de fabricantes de pigmentos coloridos.

**d** - Dourado.

**EDS** - *Energy Dispersive Spectroscopy*. Em português, espectroscopia de energia dispersa de raios-X.

**EDXRF** - *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*. Em português, espectroscopia de fluorescência de raios-X com energia dispersa.

**keV** - kilo elétron-Volt. Unidade de medida de energia.

**kV** - kilo Volt. Unidade de medida de diferença de potencial elétrico.

**mA** - mili Ampère. Unidade de medida de intensidade de corrente elétrica.

**mf** - Motivo floral.

**MO** - Microscopia Ótica.

**p-XRF** - Espetroscopia de fluorescência de raios-X portátil.

**PCA** - *Principal Component Analysis*. Em português, análise de componentes principais.

**SDD** - *Silicon Drift Detector*. Em português, detetor de deriva de silício.

**SE** - *Secondary Electrons*. Em português, elétrons secundários.

**SEM** - *Scanning Electron Microscopy*. Em português, microscopia eletrônica de varrimento.

**SEM-EDS** - *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*. Em português, microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de energia dispersa de raios-X.

**TCU** - Túmulo de D. Catarina de Urgel, filha de D. Pedro, Duque de Coimbra.

**TNRS** - Túmulo da Neta da Rainha Santa Isabel, Infanta Isabel de Portugal.

**TRS** - Túmulo da Rainha Santa Isabel.

**XRF** - *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. Em português, espectroscopia de fluorescência de raios-X.

**u.a.** - Unidade arbitrária.



# Capítulo 1

## 1. Introdução

Desde tempos primordiais, a relação de atração que o homem possui com a cor tem sido demonstrada pela aplicação de colorantes em objetos do cotidiano, ocasiões cerimoniais, camuflagem, pinturas, entre outras [1,2]. A cor é explicada por fenômenos físico-químicos, ligações químicas e estrutura características dos materiais. Porém, é também compreendida através de uma questão sensorial [3]. A coloração começou com recurso a fontes de cor primárias, nomeadamente plantas, minerais e animais, na sua maioria invertebrados [1].

Hoje em dia, a utilização de colorantes, nome indiscriminado atribuído para corantes e pigmentos, é muito comum em diversas áreas, destacando-se entre elas a indústria farmacêutica, alimentar, têxtil e ramos artísticos [4]. A pintura é uma forma de exteriorização artística que recorre a técnicas de coloração quando se pretende obter proteção, identificação, decoração ou fornecer propósito funcional ao objeto que foi alvo da intervenção [2].

No que diz respeito a ocasiões cerimoniais, como é o caso de cerimónias fúnebres, os túmulos são esculturas feitas para homenagear a pessoa que partiu, sendo-lhe conferidas características que tornam esta obra única. A cor atribuída através da pintura deste género de esculturas pode servir para estimular a devoção, como aponta Francisco de Holanda “Porque muitas vezes as imagens mal pintadas distraem e fazem perder a devoção, ao menos aos que têm pouca; e pelo contrário, as que são pintadas divinamente até aos pouco devotos e pouco prontos provocam e trazem a contemplação e lágrimas e lhes põem grande reverência e temor com seu aspeto grave” [4,5]. Um exemplo deste último aspeto, segundo vários autores, é o túmulo da Rainha Santa Isabel de Aragão [6-9].

A coloração da arca tumular da Rainha Santa, em conjunto com a de mais dois outros túmulos existentes no Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, ainda são hoje um ponto de grande interesse cultural em diversos aspetos, tais como datação, técnica de execução e materiais utilizados na época [10]. Apesar de se saber que em 1612 já se encontrava pigmentado, têm sido descobertos registos que são contraditórios com tal datação e diversas repinturas, sendo a última datada do ano de 1782 [10].

Neste âmbito, as metodologias da química forense podem ser uma mais-valia, uma vez que possibilitam a datação relativa das pinturas e ligas metálicas através da análise dos materiais utilizados na coloração, principalmente os pigmentos.

## 1.1. Química Forense Aplicada à Análise da Arte

As obras de arte são formas de expressão artística onde o Homem aplica a sua imaginação e criatividade para se sentir em equilíbrio com o seu meio circundante, transparecendo, conseqüentemente, as suas necessidades e desejos. Dentro deste amplo conceito, enquadram-se as composições musicais, monumentos, textos, filmes e pinturas [11].

Uma obra de arte pode ser considerada, de um ponto de vista forense, como um documento no seu sentido lato, segundo as definições criadas por Hilton: “qualquer material que contém marcas, símbolos ou sinais que transmitem significado ou uma mensagem a alguém” e pelo Código Civil Português, no artigo 362.º: “qualquer objeto elaborado pelo homem com fim de reproduzir ou representar uma pessoa, coisa ou facto” [12,13,14].

Os documentos possuem características individualizantes, tais como suporte, forma, género, autor, assinaturas, símbolos, marcas, tintas, data, entre outros. Quando existe a possibilidade de algum documento ser contestado em termos de autenticidade, a Química Forense é um dos ramos da Química que pode procura dar resposta a este género de casos, examinando-os do ponto de vista legal.

### 1.1.1. Datação em Pintura

Quando a autenticidade de uma dada obra de arte é posta em causa, esta é submetida a um exame pericial, sendo um dos principais quesitos, a datação da obra. As abordagens empregues em exames periciais com esse fim podem ser absolutas ou relativas [12].

A datação absoluta é um exame pericial que tem como objetivo a determinação da data exata da execução da peça. Apesar da sua relevância nestes casos, até ao momento, não existe uma técnica que permita a aquisição de resultados credíveis para a determinação da data exata da execução da obra [12,15]. Porém, com o objetivo de ultrapassar a inexistência de métodos de datação absoluta, a datação relativa possibilita uma análise generalizada da obra de arte, por forma a obter informação sobre se dada parte do documento foi executada num momento distinto da restante. Os resultados

adquiridos possibilitam a exposição de incongruências que se tornam relevantes aquando de um processo de falsificação. Para este mesmo fim, a análise comparativa entre a obra estudada e outras contemporâneas é uma abordagem complementar e importante [12].

No decorrer desta dissertação, pretende-se realizar uma datação relativa de uma obra de arte da Idade Média, através da identificação e análise de pigmentos e ligas metálicas.

## 1.2. Colorantes

Desde a Antiguidade que os colorantes são utilizados como aditivos de cor para um dado substrato, sendo que o primeiro registo histórico do seu uso data de há 4000 anos na Índia [1]. Estes compostos provinham, até ao século XIX, de plantas, minerais e animais, especialmente invertebrados, tal como já mencionado [1]. Os corantes e os pigmentos enquadram-se nesta categoria de compostos que fornecem cor a uma grande diversidade de substratos, e são aplicados em diferentes ramos do quotidiano, de referir têxteis, cosméticos, plásticos, tintas, pinturas, entre outros [2]. Mesmo possuindo a mesma função, os corantes e os pigmentos não são compostos do mesmo tipo.

### 1.2.1. Corantes e Pigmentos

Os corantes são substâncias moleculares orgânicas que apresentam a capacidade de serem solúveis em água ou em solvente orgânico, aquando do processo de aplicação, sendo que a perceção da cor se deve à absorção seletiva de determinados comprimentos de onda da luz incidente. As propriedades da cor provêm da estrutura química das moléculas e interações eletrostáticas entre moléculas. As vantagens apresentadas por estes compostos devem-se ao forte brilho associado, à cor intensa, ao fácil manuseamento e à afinidade com o substrato onde estes compostos são aplicados. Os corantes apresentam, porém, reduzida resistência mecânica, fraca estabilidade térmica e elevada migração (difusão entre camadas) [2].

Segundo a Associação de Fabricantes de Pigmentos Coloridos (do inglês *Color Pigments Manufacturers Association* - CPMA), os pigmentos são definidos como sólidos, coloridos, pretos, brancos ou partículas fluorescentes orgânicas ou inorgânicas que, por norma, são insolúveis e não afetados pelo substrato em que são incorporados, quer física ou quimicamente [16]. Em sentido restrito, e como irá ser abordado ao longo desta dissertação, os pigmentos, em regra, ficam dispersos na forma de cristal ou pó no meio de aplicação e a coloração é transmitida por absorção seletiva ou dispersão de luz. O tamanho

e a forma dos cristais também podem afetar a cor dos pigmentos. As vantagens conferidas são: elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, rápida migração e resistência ao aglutinante em utilização. As desvantagens consistem na sua fraca cor, brilho e difícil processamento, devido ao facto da sua aplicação envolver uma mistura com um polímero antes da sua modelação [2].

A utilização dos pigmentos é mais vulgar que a dos corantes devido à sua maior acessibilidade, encontrando-se facilmente na natureza, pelo que podem ser utilizados sem a necessidade de grande processamento; à maior estabilidade, possuindo os corantes uma maior tendência para a mudança de cor; à maior facilidade de utilização, uma vez que os pigmentos não se dissolvem no aglutinante escolhido; e à maior tendência de opacidade das camadas de pintura [7]. As manipulações comuns neste tipo de colorantes envolvem processos simples de purificação; processos de calcinação de produtos de origem natural, vegetal ou mineral; e processos químicos de síntese com diferentes matérias-primas, utilizados há milénios [7].

Na sua maioria, este tipo de colorantes são óxidos, sulfetos, hidróxidos, silicatos, sulfatos ou carbonatos de alguns metais de transição, como o cobre (Cu), ferro (Fe), crómio (Cr), cobalto (Co) ou de outros metais dos grupos principais da tabela periódica, como o chumbo (Pb), com estrutura cristalina bem definida [7,17].

### 1.2.2. História dos Pigmentos na Arte da Idade Média

Atualmente, existe uma grande variedade de pigmentos disponíveis, sendo que esta expansão se deve maioritariamente ao contínuo avanço da Química [7]. Para além de haver pigmentos que não estavam disponíveis, também certos pigmentos foram alvo de uma preferência pelos artistas de determinadas épocas, sendo que a mesma se desvaneceu com o passar do tempo. As causas para a perda gradual de interesse são diversas, nomeadamente o tom/transparência ou outras propriedades óticas, reatividade química, e consequente alteração de cor, motivos económicos e toxicidade [7].

A paleta de pigmentos naturais utilizados na Antiguidade foi, na sua maioria, mantida até à Idade Média, contudo alguns deixaram de ser usados, como por exemplo o azul e verde egípcio, uma vez que as receitas para o seu fabrico foram perdidas. Este facto é tido em consideração aquando da datação de obras de arte, uma vez que a seleção que dado artista faz depende dos pigmentos disponíveis no seu tempo, o papel que

desempenha no contexto de uma pintura, e os recursos estilísticos utilizados, sendo todos estes parâmetros que caracterizam uma amostra [7].

Alguns dos pigmentos mais característicos da Idade Média encontram-se na seguinte tabela (Tabela 1.2.2.1.), destacando-se o vermelhão e a azurite.

Tabela 1.2.2.1. - Tabela dos principais pigmentos, naturais e sintéticos, utilizados na Idade Média (adaptado de [18-24]).

Nome do Pigmento	Cor	Fórmula Química	Notas
Amarelo de Chumbo e Estanho	 Amarelo	$Pb_2SnO_4$	Antiguidade
Azurite	 Azul	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	Mineral
Branco de Chumbo	 Branco	$2PbCO_3.Pb(OH)_2$	Sintético, anterior a 500 AC
Calcite	 Branco	$CaCO_3$	Mineral

Malaquite	 Verde	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Mineral
Massicote	 Amarelo	$\text{PbO}$	Antiguidade
Negro de Carbono ou Preto de Carbono	 Preto	C	Antiguidade
Vermelhão	 Vermelho	$\text{HgS}$	Mineral e sintético, desde séc. VIII
Vermelho de Chumbo	 Vermelho	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Antiguidade

### 1.3. Policromia na Escultura de Arcas Tumulares na Idade Média

A arte proveniente da época medieval na Europa apresenta grande influência do Cristianismo, sendo este um tema abordado transversalmente em todas as elaborações e propulsor de inovações artísticas. Na segunda metade do século XIII, em Portugal, os jacentes ou arcas funerárias passaram a afirmar-se na arte gótica de maior

originalidade, traduzindo com verossimilhança os “retratos da verdadeira morte”, possuindo como características os olhos abertos e símbolos característicos das funções sociais do indivíduo, tais como vestuário, insígnias e coroas [8,9].

Relativamente à composição do suporte utilizado nas esculturas nacionais, este estava intimamente relacionado com a localização geográfica, proximidade às pedreiras e aos ateliers de produção, existindo quatro núcleos principais naquela época: Coimbra (exploração de pedra calcária na freguesia de Ançã – Pedra de Ançã), Lisboa (recurso ao calcário de Liós), Évora (utilização de mármore) e Zona Norte (elevada exploração de granito) [25,26].

A policromia de jacentes funerários era atípica, contudo no final da Idade Medieval começou a ser recorrente. Como exemplo existe a arca tumular da Rainha Santa Isabel de Aragão, que irá ser alvo de descrição e análise mais detalhada no subcapítulo 1.4. *Rainha Santa Isabel, Padroeira e Protetora da Cidade de Coimbra*.

A pintura ou policromia de obras de arte segue normas que estão descritas em Tratados de Pintura. Estes são fontes de conhecimento onde se fixam e fornecem instruções aos artistas. Estima-se que no total tenham sido redigidos cerca de 450 tratados até ao início da Idade Média [25].

### 1.3.1. Fases do Processo de Policromia sobre Pedra

No total, a pintura em pedra é composta por cinco processos sequenciais: 1 - alisamento da superfície; 2 - tapa-poros; 3 - preparação; 4 - pintura ou pigmentos aglutinados; e 5 - proteção final. Algumas das vantagens apresentadas para a execução de pintura em pedra são a expansão do leque de cores e obtenção imediata do resultado final, assim como a facilidade de execução de retoques posteriores [25,26].

Para que a pedra se converta num suporte compatível com a aplicação de camadas policromáticas é necessário proceder-se ao alisamento da pedra de trabalho. Este processo é dependente de características diversas, entre elas a dureza e formação geológica da pedra. Este processo é de extrema importância para as pedras mais moles [25].

A camada de tapa-poros, apelidada de encolagem, apresenta como principal função o selamento do suporte, por forma a ser assegurada uma boa adesão da policromia aplicada numa fase posterior e prevenir o seu destacamento futuro. Adicionalmente, também protege da humidade, que facilmente penetra as camadas por capilaridade. Esta camada é de natureza aquosa e proteica, o que possibilita que qualquer tipo de material orgânico possa ser uma potencial matéria-prima (Tabela 1.3.1.1.) [25,27].

Tabela 1.3.1.1. - Tabela com diversos tipos de colas utilizadas na pintura (adaptado de <sup>[18,27]</sup>).

Cola	Tipos	Funções	Notas
<b>Animal</b>	Mordente de Clara	Douramento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cola feita com o resíduo aquoso que aparece quando se bate as claras em castelo.</li> <li>• Utilizado na Idade Média.</li> </ul>
	Mordente de Gema com Óleo Vegetal	Douramento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilizado na Idade Média.</li> </ul>
	Queijo	União de peças em superfícies rugosas, como madeira	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricação com queijo magro embebido em água e cal (hidróxido de cálcio + óxido de cálcio).</li> <li>• Dureza semelhante ao cimento.</li> <li>• Utilizado na Idade Média.</li> </ul>
	Pele	Marcenaria	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recurso a pele de animais, como coelho, porco e ovelha.</li> <li>• Pele composta por colagénio.</li> <li>• Hoje em dia, maioria das colas animais são produzidas por colagénio bovino.</li> </ul>
	Peixes	Painéis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabrico com cartilagem de peixe.</li> <li>• Difícil de distinguir da cola de pele.</li> </ul>
	Cartilagens e Ossos	Utilização não específica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recurso a cartilagem e ossos de bovinos e outros animais como porco, galinha, coelho e cavalo.</li> </ul>
	Gelatina	Utilização não específica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cola menos eficiente que cola de pele devido à sua fraca elasticidade.</li> <li>• Algumas das suas vantagens são a ausência de odor, cor transparente e ausência de impurezas.</li> </ul>
<b>Sintética</b>	PVA ou Cola Branca	Utilização não específica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Algumas vantagens são ausência de odor, facilidade de utilização.</li> <li>• Produção recente.</li> </ul>

Na sequência ou na não existência da camada de encolagem, surge a camada de preparação. Esta camada apresenta funções e naturezas distintas, consoante o objetivo do artista, e pode ser ou não colorida. Caso exista encolagem, a camada é à base de branco de chumbo aglutinado ou uma mistura de branco de chumbo com carbonato de cálcio (Ca). Caso contrário, a camada de preparação apresenta uma dupla função, de encolagem e de preparação, com a aplicação de várias camadas de branco de chumbo. Contudo, de uma forma geral, esta camada tem como finalidade a uniformização da superfície a pintar

diminuindo a sua rugosidade, uniformizando as irregularidades e o seu tom para a aplicação sucessiva de materiais [25,27].

As camadas de encolagem e de preparação são fases essenciais para a pintura sobre pedra e para a sua posterior conservação, uma vez que a protegem da humidade e impossibilitam a absorção dos aglutinantes utilizados para fixação de pigmentos na pedra, como mencionado anteriormente.

No processo de pintura, os aglutinantes utilizados são óleos ou colas que asseguram a união das partículas do pigmento. Caso tal não se verificasse os pigmentos perderiam a fixação e o processo de alteração das cores seria acelerado. A escolha destes materiais depende de diversos fatores, tais como o local, a função da obra e o efeito estético pretendido pelo autor, sendo que a composição dos aglutinantes pode ser de origem natural ou sintética, por exemplo cola animal, gema de ovo, resina de árvore, óleo de linhaça e cola branca, sendo esta camada preferencialmente incolor, por forma a não interferir com a coloração da pintura final (Tabela 1.3.1.1.) [25,28,29]. A sua importância também é notória a nível estético devido ao facto de facilitar a formação de velaturas, técnica que confere efeitos acumulativos de camadas de tinta, e efeitos cromáticos [30].

Por último é adicionada a camada de proteção. Para tal recorre-se à utilização de vernizes ou esmaltes de acabamento, com o objetivo de proteger a pintura. Idealmente, esta camada de acabamento é transparente, confere um brilho uniforme e agradável, torna a obra resistente à abrasão, e protege a mesma de poeiras. É importante que seja facilmente removida ou reversível, caso seja necessário proceder ao restauro da obra [30].

### 1.3.2. Douramento sobre Pedra

O ouro (Au) é um metal nobre de grande valor económico e a sua utilização ao longo dos anos permitiu comprovar que este possui diversas vantagens, nomeadamente resistência à abrasão, ductilidade, tenacidade, maleabilidade e não reage com o oxigénio, possibilitando a obtenção de camadas de espessura bastante reduzida [27,31]. A sua elevada nobreza, conferindo à obra um revestimento brilhante decorativo, tornou-o numa cor de excelência, associada ao divino [27]. O processo de douramento é encarado pelos fiéis como uma projeção do divino na terra, tendo ressurgido aquando do impulsionamento artístico promovido pela Igreja Cristã na Idade Média [27].

O processo de douramento é moroso e meticuloso, implicando a utilização de folhas de ouro ou de ligas metálicas, onde existe uma baixa percentagem de ouro misturado com

outros metais, como prata (Ag) e cobre, sendo a percentagem de prata superior à de cobre, geralmente [27,32].

Existem dois processos de douramento: douramento a água e douramento a mordente. O douramento a água proporciona uma maior beleza artística porque torna o Au mais lúcido. As fases do processo de douramento a água envolvem a aplicação de camadas em ordem sequencial, tendo semelhanças com a policromia sobre pedra: alisamento da superfície, encolagem (por norma cola de coelho), preparação branca, bólus (encolagem especificamente utilizada para a aplicação de ligas metálicas) e folha de Au, sendo a durabilidade do douramento dependente do tipo de cola utilizado, do número de camadas de preparação branca que será aplicada posteriormente, e da qualidade do bólus utilizado. A sua aplicação é mais comum em interiores devido à sua baixa resistência aos agentes atmosféricos [27].

De referir que a camada distinta da pintura, aplicação de um bólus, serve para assegurar a adesão e elasticidade da folha de ouro. A sua coloração pode ser vermelha, amarela ou preta, sendo a vermelha a mais apropriada quando o artista pretende determinados efeitos estéticos, a amarela para as primeiras demão e o bólus preto mais comum para o prateamento [27].

O douramento a mordente é um processo relativamente mais simples e económico que o apresentado anteriormente, não necessita de encolagem, preparação ou bólus, dependendo o brilho do alisamento do suporte, e recorre-se à aplicação de um mordente. O mordente é uma substância de tingimento de origem vegetal, como tanino; ou mineral, como sais de crómio, que confere durabilidade e maior resistência aos agentes atmosféricos [27]. Posteriormente à aplicação da folha de ouro no mordente, é depositada uma camada de proteção composta por verniz de álcool, como é o caso da goma-laca, que evita a oxidação do ouro. A sua aplicação é mais comum em trabalhos no exterior [27].

### 1.3.3. Coimbra: Cidade Pioneira da Escultura em Portugal na Idade Média

A evolução artística na época medieval foi acompanhada por um aumento exponencial do número de ateliês de artistas nacionais e estrangeiros, sendo que estes se localizavam próximos de explorações de pedreiras. No entanto, algumas regiões do nosso país destacaram-se devido às propriedades geológicas essenciais ao trabalho dos artistas, sendo um destes exemplos a cidade de Coimbra.

A Pedra de Ançã foi muito utilizada no centro escultórico de Coimbra na época medieval e renascentista. Esta pedra apresenta características sedutoras que levaram diversos escultores a abrir oficinas de trabalho nos arredores das explorações deste tipo de calcário. Esta pedra é parte integrante de diversos trabalhos, tais como o Mosteiro da Batalha, o túmulo de D. Afonso Henriques e da Rainha Santa Isabel. As principais propriedades que esta pedra calcária apresenta de grande interesse artístico são: ser muito macia, de tom branco, ser fina e compacta, possuir bom talhamento e a sua localização favorecida, sendo o rio Mondego via de transporte de vários trabalhos, quer com destino nacional, quer com destino internacional [33,34].

#### 1.4. Rainha Santa Isabel, Padroeira e Protetora da Cidade de Coimbra

A Infanta Isabel de Aragão nasceu a 11 de fevereiro de 1270, em Saragoça, filha do Rei D. Pedro III de Aragão e D. Constança de Sicília [35,36]. Com apenas 11 anos de idade, a Infanta Isabel é desposada pelo Rei de Portugal, D. Dinis. Como Rainha de Portugal a residir na corte em Coimbra, D. Isabel deu à luz D. Constança, em 1290, e D. Afonso, futuro Rei D. Afonso IV de Portugal, em 1291 [35,36]. “Durante o longo reinado de seu esposo, em muitas e diversas ocasiões manifestou as superiores qualidades que adornavam a sua alma” evidencia Francisco da Fonseca Benevides, sendo um deles o Milagre das Rosas, tendo sido relatado episódio idêntico com sua tia-avó Santa Isabel da Hungria, de quem recebera o nome [37-39].

Antes do falecimento de D. Dinis, D. Isabel redige em latim um “testamento espiritual”, onde expôs o seu *propositum* de vida, caso ficasse viúva. Contudo, após a morte de D. Dinis em 1325, vítima de doença prolongada, D. Isabel redige, agora em português, um segundo testamento, no qual retoma algumas afirmações do primeiro, porém com diferenças significativas [40]. Em comum, D. Isabel revela que pretende ser sepultada no Mosteiro de Santa Clara, que apoiara financeiramente em 1317, e que pretende envergar apenas o hábito de clarissa como um sinal de luto, uma vez que favorecia e apoiava as comunidades das clarissas do reino, com especial atenção ao ramo feminino da ordem religiosa [6,40]. De ressaltar o facto de, em nenhum dos dois testamentos, existir qualquer referência a uma hipotética vontade de professar, mas sim ao modo determinado de querer manter o seu estado laical [40].

Após o seu regresso da peregrinação a Santiago de Compostela, em 1325, e o prematuro falecimento de sua neta Infanta Isabel de Portugal, filha de D. Afonso IV e D.

Beatriz de Castela, em 1326, a viúva de D. Dinis inicia os preparativos para quando morrer e eterniza a memória de sua neta <sup>[35,40]</sup>. A Rainha encomendou a execução de dois sarcófagos, um para sua neta e outro para si. Pensa-se que este trabalho tenha sido encomendado ao atelier de Mestre Pêro, de origem aragonesa, com um programa iconográfico específico <sup>[41]</sup>.

#### 1.4.1. Rainha de Portugal a Santa do Mundo Católico

A igreja do Mosteiro de Santa Clara estava concluída em junho de 1330, local destinado pelo seu segundo testamento, datado de 1327, para abrigar o túmulo de D. Isabel, Rainha Mãe, e da sua neta, “(...) *E mando soterrar o meu corpo em meu Mostejro de Sancta Clara, & de Sancta Isabel de Coimbra em o megeo do coro. E se acontecer que eu saia deste mundo ante que essa Igreja seia feita, mandome em tanto deitar, em o coro da outra Igreja uelha açima da Iffante Dona Isabel minha neta, de guisa que fique ella antre mi’, & a grade, & asei he minha vontade de jazermos em a outra pois que for acimada, & mando quatro mil libras pêra aquelas cousas que ourem mister pêra minha sepultura (...) mando que a primeira cousa que se fazer do meu testamento seis esta*” <sup>[35,40,42,43]</sup>.

A Rainha D. Isabel acaba por falecer em julho de 1336, na cidade de Estremoz, tendo os seus restos mortais sido trasladados para Coimbra uma semana após a sua morte, por ordem de D. Afonso IV que respeitou a vontade da sua mãe, de passar a vida eterna na cidade de sua estima <sup>[35]</sup>. Dia 12 de julho de 1336, o ataúde da Rainha foi introduzido no seu túmulo de pedra, juntamente com o seu bordão de peregrina e uma bolsa que o arcebispo de S. Tiago de Galiza lhe ofereceu quando esta visitou a cidade <sup>[36]</sup>.

Devido à enorme devoção popular na cidade de Coimbra, D. Manuel I decide avançar com o processo de beatificação da Rainha D. Isabel para reconhecimento do culto e, em 1516, foi concedido o breve da beatificação pelo Papa Leão X <sup>[36,44]</sup>. No reinado de seu neto, D. Sebastião manda instaurar o processo preparatório da canonização da agora Beata D. Isabel, consistindo no levantamento sobre todos os milagres associados à Rainha. Porém, devido ao desaparecimento de D. Sebastião, o processo ficou estagnado até 1611, data em que D. Filipe II (em Espanha, D. Filipe III) apresenta um requerimento para reabrir o processo de canonização da Rainha padroeira de Coimbra. Em 1625, por causa da intervenção de D. Filipe III (em Espanha, D. Filipe IV), o Papa Urbano VIII respondeu afirmativamente à canonização de Rainha Santa Isabel, 289 anos após sua morte <sup>[36,44]</sup>.

Devido às frequentes enchentes do rio Mondego, as clarissas pediram em audiência ajuda ao rei D. João IV, e este, em 1647 autoriza a construção de um novo mosteiro, o

Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, onde atualmente se pode encontrar o túmulo pético de Rainha Santa, no coro baixo, e o de sua neta, na nave principal da igreja. No entanto, os restos mortais da Rainha encontram-se atualmente no altar-mor num túmulo de prata e cristal, mandado executar pelo bispo-conde D. Afonso de Castelo Branco, após a abertura do túmulo pético em 1612 <sup>[35,45]</sup>.

#### 1.4.2. Arcas Tumulares de Rainha Santa Isabel e Infanta Isabel

Mestre Pêro foi um artista medieval que se pensa ter inaugurado a representação artística e delicadeza da cultura aragonesa em Portugal, mais especificamente, na cidade de Coimbra, sendo as suas preferências iconográficas o tema da maternidade, do qual é representativo a obra *Virgem com o Menino* <sup>[41]</sup>. A construção das duas arcas tumulares encomendadas, provavelmente, pela Rainha D. Isabel ao atelier do Mestre Pêro são datadas, pela historiografia, entre o período de 1329-1330, havendo registo de historiadores que tentam antecipar tais construções para o período entre 1326-1327 <sup>[6,10,37,40,46]</sup>.

A arca tumular da Rainha é uma arca paralelepédica (de dimensões 292,5 cm de comprimento x 130 cm de largura x 100 cm de altura) de pedra calcária de Ançã, adornada nas quatro faciais, sustentada por seis leões e com jacente sobre a tampa. As representações das faces laterais são: começando pela face esquerda (Fig. 1.4.2.1.A), os apóstolos, com Cristo na posição central; na face dos pés (Fig. 1.4.2.1.B), o leão que representa São Marcos, Santa Clara, Santa Catarina, Santa Isabel da Hungria, São Lucas representado por um touro; face direita (Fig. 1.4.2.1.C), um bispo, um frade franciscano (que segundo Francisco Pato de Macedo são: São Luís de Tolosa e São Francisco, respetivamente) e onze freiras descalças (existindo novamente a representação de Santa Clara, tornando-se a única figura em duplicado da qual não se veem os pés); na face da cabeceira (Fig. 1.4.2.1.D) anjo que representa São Mateus, Cristo entronizado, o Calvário, a Virgem com o Menino e a águia que representa São João <sup>[39,40]</sup>. A iconografia lateral foi idealizada pela pessoa que o encomendou, representando a fé, a devoção e a caridade da Rainha D. Isabel <sup>[40]</sup>.



Fig. 1.4.2.1. - Representações laterais do túmulo pétreo da Rainha Santa Isabel, lado esquerdo (A), face dos pés (B), lado direito (C) e face da cabeceira (D). Túmulo localizado no coro baixo da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.

Na jacente da Rainha (Fig. 1.4.2.2.), dispõe-se a sua figura, deitada de costas com a cabeça sobre duas almofadas adornadas, seguindo a tradição de jacentes medievais portugueses e aragoneses, envergando o hábito de clarissa, reconhecido pelo cordão de diversos nós que envolve a sua cintura, como símbolo de luto e da sua relação com a ordem religiosa. Do seu lado direito, foi colocado o bordão de peregrina, alusivo à sua peregrinação a Santiago de Compostela; o Livro de Horas, representativo da arte tumulária portuguesa da idade medieval; no lado adjacente, o saco de esmolas, demonstrando a alma caridosa que a Rainha possuía. Também se observam quatro anjos, representativos da relação com o sagrado; um dossel, como forma de tornar a Rainha uma entidade sagrada; o uso de coroa, proveniente do seu estado laical; o uso também de sapatos, ao invés das clarissas das faciais laterais que se encontram descalças; quatro cães, também seguindo a tradição da arte tumular portuguesa da época; oito escudos heráldicos, representativos dos reinos de Portugal, Aragão (em maior número) e Áustria-Hungria, Casa Imperial de que descende por parte materna; e, na parte de trás do capitel, um anjo do transporte da alma, elemento com conexão cristã medieval [38]. A iconografia da jacente é classificada como original graças à forma individual como consegue conjugar

elementos amplamente representativos da relação que a Rainha mantinha com a religião católica, e os elementos que traduzem o seu estado laical de Rainha mãe, sendo o tema iconográfico geral do túmulo a invocação do sagrado [38,40].



Fig. 1.4.2.2. - Jacente da Rainha Santa Isabel localizado no coro baixo da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.

O túmulo de sua neta, Infanta Isabel, é bastante semelhante ao da Rainha, sendo as suas dimensões aproximadamente metade do túmulo da mesma (de dimensões 170 cm de comprimento x 84 cm de largura x 66 cm de altura), também de pedra calcária de Ançã, apresenta adornamentos nas quatro faces, sustentada por quatro leões, adicionados posteriormente, e com jacente sobre a tampa [40]. As esculturas nas faces laterais são: iniciando aos pés (Fig. 1.4.2.3.A), a Virgem com o Menino no centro de anjos turiferários; nas restantes faces estão representadas (Fig. 1.4.2.3.B, 1.4.2.3.C, 1.4.2.3.D) dezassete figuras, sete em cada lado e três na cabeceira, sendo todas as figuras de santas virgens e mártires que se diferenciam pelas dimensões, com exceção de Santa Clara que é virgem consagrada, como também de Santa Catarina de Alexandria e Santa Águeda [40].



Fig. 1.4.2.3. – Representações laterais existentes no túmulo pétreo da neta da Rainha Santa, Infanta D. Isabel, facial dos pés (A), lado direito (B), lado esquerdo (C), facial da cabeça (D). Túmulo localizado na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.

Na jacente da Infanta (Fig. 1.4.2.4.), encontra-se a sua figura, em posição análoga à de sua avó, contudo as suas feições não representam a idade com que a bebé faleceu, ano e meio, mas sim de uma menina com 7 ou 8 anos de idade, algo normal na escultura tumular medieval, uma vez que não se representava bebês [40]. A menina encontra-se disposta de costas com a cabeça sobre uma almofada adornada e com um capitel, tal como sua avó; vestida com roupa de época e os seus longos cabelos soltos até as costas. Usa uma coroa, alusão ao seu estatuto de filha do Rei, as suas mãos estão em posição de oração. De salientar a existência também de quatro anjos e três leões, e de sete escudos heráldicos, representativos dos reinos de Portugal (seu pai), Castela (sua mãe) e Aragão (sua avó) [40]. A iconografia desta arca tumular reflete a associação da Infanta a santas virgens e mártires pela sua condição de criança inocente, batizada e sem pecados [40].



Fig. 1.4.2.4. - Jacente da Infanta D. Isabel, neta da Rainha Santa, localizado na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova

### 1.4.3. Policromia dos Sarcófagos

No que diz respeito à pigmentação das arcas tumulares, os relatos históricos não são suficientes para a confirmação específica de quando esta foi aplicada, porém existem documentos que vão auxiliando o seu enquadramento histórico. Aquando da sua construção em 1330, o túmulo pétreo da Rainha Santa não se encontrava pintado, como refere Vasconcelos *“Não foi pintado todo elle desde o principio mas é possível, e até provável, que o fosse a estátua, segundo o costume da epocha. No principio do século XVII achava-se pintada e dourada todo de cobertura e nada mais.”* [47].

Em 1612, no período do seu processo de canonização, uma ata da abertura do seu túmulo relata alguma pintura sobre a pedra de Ançã: *“(…)Enos pes do dito sepulchro (que Estão aoleuante) aymagem de santa Clara Ededuas Rainhas com coroas douradas na cabeça (...) Esta uestida no habito das freiras de santa Clara e com veu preto, esobre elle na cabeça huma coroa dourada, (...), enelle da banda esquerda pendurada huma bolsa e sobre ella laurada huma concha de Santiago dourada (...) estão dous Anjos hum de cada parte com seus toribulos prateados (...) Ea cabi ceira da jmagem da dia S<sup>ta</sup> Rainha hum capitel de pedra dourado (...) Aqual jmagem do uulto da*

*dita santa, esta Encarnada epintada a oleo (...) Eno friso desta pedra e cima que todo esta dourado (...)*” [10].

Frei Manuel da Esperança, em pleno ano de 1666, afirma “*a pintura he moderna*”, sendo coerente com o referido passado alguns anos pelo Frei António de Escobar “*(...) todo esta grande obra esteve descolorida, somente com a alvura natural da pedra, há alguas annos lhe forão dadas cores; ao habito de pardo, ao veo de petro & tudo o mais conforme as figuras o pedião.*” [48,49]. Mesmo que a datação das camadas iniciais de pintura não seja certa, sabe-se que a última repintura feita no túmulo da Rainha é datada de 1782, escrito a preto no friso lateral dourado da arca tumular [50]. De acordo com a informação recolhida em trabalhos anteriores, sabe-se que o túmulo da Rainha apresenta, em algumas posições, pelo menos cinco camadas de pintura [50].

Devido à sua contemporaneidade, o túmulo da Infanta Isabel, em termos da datação da pintura, é uma incógnita e, em trabalhos publicados anteriormente, foram encontradas no máximo duas camadas de pintura existentes em pelo menos três das partes laterais do seu sarcófago e apenas uma camada na tampa e numa face lateral [38,51]. Tal distribuição estratigráfica é muito semelhante ao túmulo que se encontra ao lado do mencionado que é datado do século XV [52].

#### 1.4.4. O Terceiro Túmulo do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova

O terceiro túmulo possui dimensões iguais às do túmulo da Infanta Isabel e a sua descrição foi feita por Frei Manuel da Esperança como estando “*deitada a figura de hua molher, Religiosa na habito, cingida com hum cordão, véo na cabeça, & toalha sobqueixada em sinal de sua honestidade. Tinha as mãos levantadas ao Céu: agora as tem quebradas, como os Anjos, que lhe assistem, nos lados. Os escudos gravados na mesma pedra (...) declarao que he pessoa Real, pertencente pelas Barras à Casa de Aragão, & pelas Quinas á nossa de Portugal. O banco, que pertence na orla, mostra tambem ser Infanta; & pela Cruz de Aviz, na qual assentao as Quinas na fórma, que as dispoz ElRei D. João I, se vé manifestamente como teve algua rezão com elle.*” [53]. Este foi o primeiro autor a questionar qual a Infanta que se encontra representada nessa sepultura.



Fig. 1.4.4.1. – Jacente da Infanta (A) e túmulo pétreo (B) localizado na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, tal como o túmulo da Infanta D. Isabel.

A primeira hipótese colocada de Frei Manuel da Esperança foi de ser D. Isabel, filha dos condes de Urgel e mulher de D. Pedro, o de Alfarrobeira, e respetiva bisneta de Rainha Santa. Tal suposição foi desacreditada, devido ao seu falecimento por Lisboa, e não ser possível existir um túmulo dela “majestoso” e as ossadas de seu esposo se encontrarem ao abandono. A sua segunda consideração foi pertencer a D. Maria, filha de D. Pedro, o Cru, e D. Constança, pois, segundo o mesmo autor, “*Todas as insignias desta sua sepultura estão clamando por ella...*” [52].

Porém Ribeiro de Vasconcelos discordou do autor anterior e também propôs a sua teoria, afirmando que a sepultura pertencia a D. Isabel de Urgel, mulher de D. Pedro, o de Alfarrobeira, “(*...*) no mesmo escudo divisa-se a cruz de Aviz, de que apenas usáram os descendentes de D. João I, e que não pertenceu á infanta apontada (bisneta da Rainha Santa). Uma unica infanta encontro em toda a familia real portuguesa, a quem possa pertencer aquelle brazão: é D. Isabel (*...*), filha de D. Jaime, conde de Urgel, e da infanta D. Isabel de Aragão. (*...*) Ao tempo em que morreu, já havia muito que el-rei reconhecêra a innocencia do duque de Coimbra, e mandára sepultar com pompa real os seus ossos (*...*) Deu-se este facto em 1455, e a sua morte da infanta só ocorreu nos fins do anno de 1459 segundo diz o assento que existia no mosteiro de Santa Cruz de Coimbra: «Na era (não póde ser era de Cesar, mas anno de Cristo) 1459, aos 17 dias de Setembro se finou a Infanta D. Izabel de Aragão, molher que foi do Infante D. Pedro, Regente de Portugal»” [52]. Contudo, Frei Manuel da Esperança não aceitou tal argumentação porque a 16 de Setembro de 1466 ocorreu a feitura do testamento da duquesa em destaque [52]. Mesmo havendo esta opinião contraditória, José de Figueiredo concorda com Ribeiro de Vasconcelos, porém seu texto de apoio é mais contraditório que a opinião que quer apoiar:

*“(...) parece ter escapado a referência que (...) que fica à mão direita do Infante (Infante D. Pedro), está outra caixa com as cinzas da sua mulher a Senhora D. Isabel, filha do conde de Urgel (...)”* [52].

No entanto, estas indagações são posteriores à abertura do túmulo, onde se pode vislumbrar umas ossadas de criança. Sendo assim, e tendo em conta os brasões e símbolos existentes nesta arca tumular, teve de se remeter a uma criança da casa ducal de D. Pedro, o de Alfarrobeira. Analisando essa parte da família real Portuguesa, Teixeira de Carvalho afirma que a criança sepultada é D. Catarina, filha do casal, *“Era a mais nova da geração do infante, e quando a má ventura dispersou a família só ela ficou de companhia à mãe, no mosteiro de Santa Clara (...) O nome de Catarina, e a sua qualidade de filha do infante D. Pedro e da duquesa D. Isabel encontram-se em documentos publicados já nos séculos XVIII e XIX. (...) A 16 de Dezembro de 1466 devia ter morrido já, porque, como dissemos, tem essa data o testamento da mãe, a duquesa de Coimbra que não se refere a ela, o que não deixaria de fazer, se ela vivesse ainda (...)”* [52].

## 1.5. Objetivos

A datação relativa de obras de arte é fundamentada pela execução de diversas técnicas analíticas sobre a peça, segundo um procedimento pericial para indagar a sua autenticidade. Com o interesse histórico sobre os três túmulos pétreos mencionados anteriormente, esta dissertação propõe-se ir ao encontro do historial dos túmulos através da:

- Identificação dos materiais existentes nas diferentes camadas estratigráficas encontradas nas amostras recolhidas dos túmulos referidos;
- Deteção e aferição da composição relativa das ligas metálicas existentes nas amostras selecionadas, sendo comparadas entre amostras dos túmulos (tampa e laterais) e outras peças analisadas em trabalhos anteriormente publicados;
- Facultação de uma datação relativa enquadrada segundo datas relevantes relacionadas com a arca tumular da Rainha Santa, através da composição relativa das ligas metálicas e materiais existentes nas amostras analisadas.

A datação das camadas policromáticas e de ligas metálicas têm de se enquadrar na cronologia histórica de acontecimentos que envolveram o túmulo de pedra da Rainha Santa Isabel. Esta tem início em 1330, data que se estima o fim da execução do túmulo; seguindo-se 1516, ano de beatificação da Rainha; 1612, referente ao primeiro registo de abertura do túmulo; 1625, data da confirmação da canonização da Rainha; 1677,

transladação dos restos mortais para o túmulo de prata e cristal; e, por fim, 1782, que é a data da última repintura do túmulo da Rainha.



# Capítulo 2

## 2. Métodos Experimentais

Por forma a atingir os objetivos propostos no desenvolvimento deste projeto de mestrado, foi necessário recorrer a técnicas de caracterização das propriedades estruturais, físicas e químicas das amostras recolhidas para análise. Essas técnicas e os seus conceitos teóricos fundamentais serão apresentados e discutidos nesta dissertação.

### 2.1. Aquisição de Amostras de Pinturas dos Túmulos em Análise

A recolha de amostras de interesse em arte é feita de forma a não danificar a obra em si, como também é fundamental não tornar tal recolha visível aos olhos de visitantes. A recolha de amostras foi executada com o auxílio de bisturis apenas em zonas já danificadas e de interesse artístico, sendo o tamanho das amostras o mais reduzido possível, mas que assegura a obtenção de informação sobre a estratigrafia completa das diferentes zonas da obra para análise.

### 2.2. Microscopia Ótica

A microscopia ótica (MO) é o tipo de microscopia mais simples que recorre a um conjunto de duas lentes de aumento, permitindo assim a observação de estruturas com várias ampliações [51,54].

O equipamento de MO utilizado durante a parte prática é o modelo tipo metalográfico (Fig. 2.2.1.A) da marca Nikon OPTIPHOT, acoplado com uma câmara fotográfica da marca Canon, modelo 750D (Fig. 2.2.1.B).

Esta técnica analítica foi utilizada como uma técnica de triagem qualitativa para todas as amostras recolhidas, permitindo a obtenção de informação visual da estratigrafia, cores de cada uma e registo fotográfico.



Fig. 2.2.1. - MO metalográfico da marca Nikon OPTIPHOT, acoplado com uma câmara fotográfica da marca Canon do Laboratório TAIL-UC.

## 2.3. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (do inglês, *X-Ray Fluorescence Spectroscopy* - XRF) é uma técnica espectral que se baseia na emissão de raios-X secundários característicos de um material sob análise, sólido ou líquido, após excitação por bombardeamento com raios-X de alta energia, cobrindo elementos da tabela periódica desde o sódio (Na) até ao urânio (U) [55,56].

### 2.3.1. Introdução Teórica

A produção dos raios-X ocorre através de uma ampola com filamento de tungsténio (W) onde passa uma corrente contínua elevada, libertando eletrões que são acelerados por campos elétricos que atingem o elemento alvo dentro da ampola, que emite raios-X.

Quando este feixe de raios-X incide num material, ilustrado na Fig. 2.3.1.1., alguns dos raios serão absorvidos ou provocarão ionização, podendo também ocorrer fluorescência, e outros são difundidos pelo material produzindo uma radiação de travagem denominada de *Bremsstrahlung*. Porém, quando tais fenómenos não ocorrem, é provável ocorrer transmissão de raios-X através material [55]. Nos casos em que ocorre o

fenômeno de difusão, esta pode ocorrer com perda de energia, sendo intitulada de Difusão de Compton, ou sem perda de energia, apelidada de Difusão de Rayleigh [56].

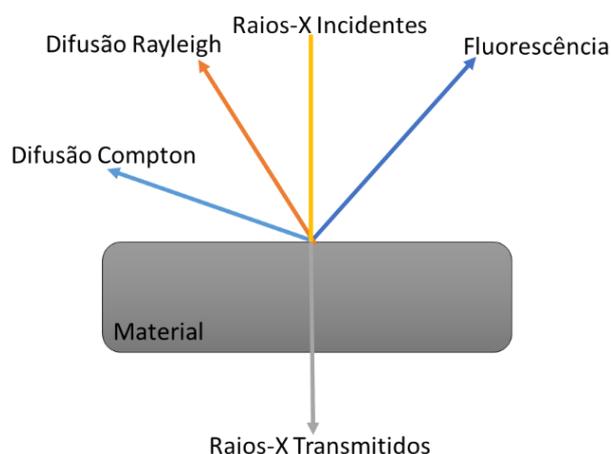


Fig. 2.3.1.1. - Esquema de interação de raios-X com o material sob análise (adaptado de [57]).

O fenômeno de XRF inicia-se, ao nível atômico, com a interação entre um fóton que possui uma energia mais elevada que a energia de ligação de um elétron das camadas internas. Dessa interação, parte da energia do fóton é absorvida pelo elétron, ejetando-o (Fig. 2.3.1.2.A). Como consequência, ocorre a criação de uma lacuna na camada que estava totalmente preenchida, um elétron de uma camada mais exterior preenche a lacuna, emitindo um fóton X neste processo (Fig. 2.3.1.2.B).

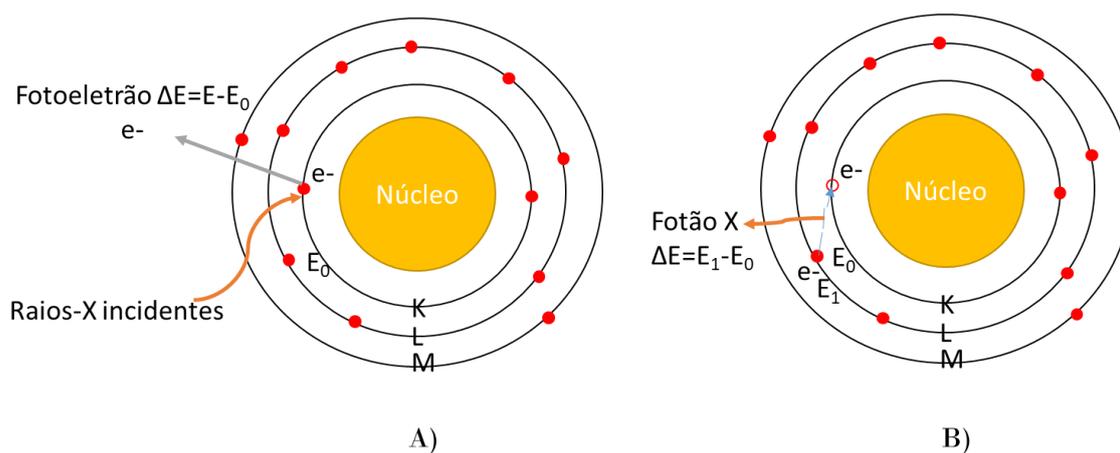


Fig. 2.3.1.2. - Representação esquemática do fenômeno de XRF. Ejeção do elétron de camadas interiores devido à interação com um fóton com energia mais elevada que a de ligação do elétron (A). Preenchimento da lacuna, como consequência da ejeção do elétron, levada a cabo por um elétron de uma camada mais externa, originando emissão de raio-X (B) (adaptado de [58]).

A lacuna deixada pelo electrão mais externo que preencheu a lacuna primária, pode ser preenchida por outro electrão mais externo, ocorrendo a emissão de mais um fóton com energia inferior ao primeiro emitido. Este preenchimento pode ocorrer sequencialmente, até à camada de valência.

Cada elemento apresenta um determinado número de bandas no espectro largo resultante da técnica de XRF, estando por norma presentes tantas bandas quanto a gama de energias do átomo permitir, com intensidades variáveis, constituindo a “impressão digital” do elemento em análise [59].

### 2.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersa

A metodologia de deteção de XRF com energia dispersa (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* - EDXRF) envolve a medição das diferentes energias dos raios-X secundários emitidos pelos diferentes compostos constituintes da amostra. O princípio de funcionamento do detetor baseia-se na produção de pares electrão-lacuna num material semiconductor, como o silício (Si) [60].

Todos os átomos presentes na amostra em análise são excitados em simultâneo e um detetor dispersivo de energia, neste caso de Si, acoplado com um analisador multicanal no qual incide a radiação de fluorescência emitida, proveniente da amostra. O sinal detetado é proporcional ao número de pares electrão-lacuna e está diretamente relacionado com a energia dos raios-X secundários [61]. Este processo analítico é repetido a uma taxa elevada, sendo os resultados obtidos através de diversos canais [60].

### 2.3.3. Análise Semi-Quantitativa

Na técnica de XRF fornece informação qualitativa sobre os materiais constituintes da amostra. Contudo, esta técnica também apresenta a possibilidade de ser utilizada de forma semi-quantitativa, quando se correlaciona diretamente a área do pico de cada elemento com a concentração desse mesmo elemento na amostra em estudo, sob a forma de percentagem peso-peso (% m/m). A análise semi-quantitativa levada a cabo com esta técnica recorre ao método de parâmetros fundamentais. O sistema utilizado possui um software que, consoante os elementos a analisar, estabelece condições de aquisição do espectro mais adequadas, tais como a energia dos fótons incidentes e a utilização de filtros adequados.

### 2.3.4. Vantagens e Desvantagens

Esta técnica analítica apresenta como principais vantagens: ser uma técnica rápida, que permite uma análise química e elementar sem necessidade de preparação de amostra, com a obtenção de resultados qualitativos e também semi-quantitativos, através do método de parâmetros fundamentais; a amostra pode ser sólida ou líquida; possibilita a determinação da espessura da amostra, com o método indireto da Lei de Lambert-Beer; ser uma técnica não-destrutiva; e possibilitar análise *in situ*, visto que existem aparelhos portáteis. Devido às suas vantagens, esta técnica é muito usada na área de conservação e restauro e arqueologia.

Porém, também existem desvantagens da sua utilização, tal como o facto de não possibilitar a deteção de elementos mais leves que Na, e não permitir a distinção da estrutura química.

### 2.3.5. Instrumentação

Nesta dissertação, utilizaram-se dois aparelhos de XRF, um portátil e um de bancada.

O XRF portátil (p-XRF) utilizado foi o Niton XL3t GOLDD+ XRFAnalyzer (Fig. 2.3.5.1.), que permite a deteção entre Mg e o U. O aparelho é constituído por um tubo de raios-X que funciona com tensões entre 6 e 50 kV, e com uma corrente constante de 200  $\mu$ A, contém uma área analítica circular com um diâmetro de análise que vai de 3 a 8 mm (sendo necessário garantir que o local analisado tem pelo menos 3 mm de diâmetro para não ocorrer a aquisição de dados de locais não pretendidos) e o ânodo utilizado é de Ag, o que pode influenciar os resultados respeitantes às ligas metálicas analisadas no decorrer deste trabalho. Necessário referir que, devido ao facto a ser um aparelho portátil, proporciona a análise das obras de arte anteriormente referidas sem a recolha de amostras, para tal é fundamental que o local de análise seja numa superfície plana, sendo que caso o relevo seja acentuado a relação sinal/ruído é muito elevada, dificultando a interpretação dos resultados obtidos.

O XRF de bancada (b-XRF) utilizado foi o Hitachi EA6000VX High Sensitivity XRF Analyzer (Fig. 2.3.5.2.), sendo possível analisar elementos entre Na e U, contendo uma fonte de raios-X embutida, com ânodo de W, e funcionando a tensões de 15, 30, 40 e 50 kV, e correntes de 20 a 1000 mA, com um detetor multicanal de Si.



Fig. 2.3.5.1. – Aparelho de p-XRF Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyzer utilizado nas análises *in situ* no Mosteiro de Santa Clara-a-Nova [62].

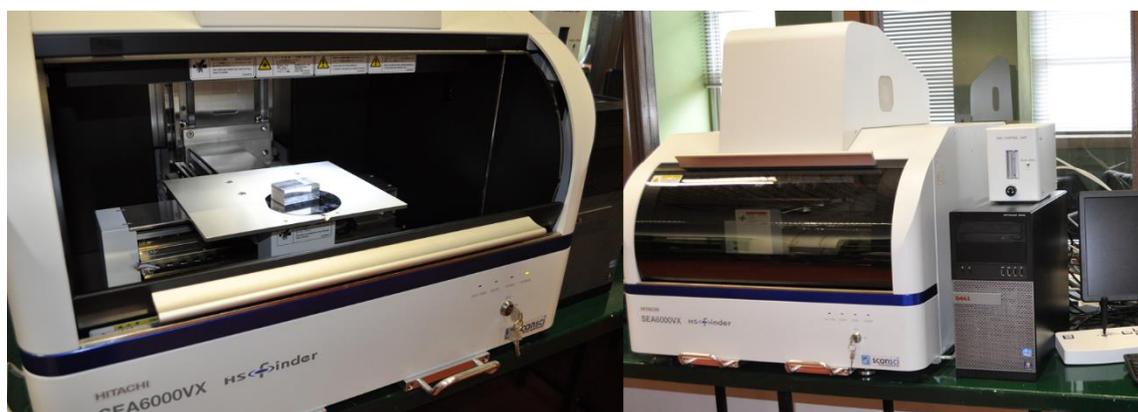


Fig. 2.3.5.2. – Aparelho de b-XRF Hitachi EA6000VX High Sensitivity XRF Analyzer utilizado para o estudo realizado de amostras previamente selecionadas, no Laboratório TAIL-UC.

A área analítica é quadrada, com aresta que pode ser de 0,2, 0,5, 1,2 e 3 mm. O aparelho é controlado através de um computador com dois monitores que permitem a visualização simultânea de espectros, imagem da amostra em análise, tabela periódica, entre outros. Este aparelho está preparado para análise de amostras sólidas e, devido às amostras recolhidas serem de microdimensões, estas são colocadas sobre um suporte de acrílico.

O aparelho de bancada apresenta algumas vantagens em relação ao portátil devido à área de análise poder ser inferior à do aparelho portátil.

## 2.4. Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman baseia-se no fenómeno de difusão inelástica de um fóton pelas moléculas. Desta forma é possível identificar a composição molecular da amostra em análise [63].

### 2.4.1. Introdução Teórica

Quando se faz incidir um feixe de luz monocromática numa amostra, este pode ser difundido elástica ou inelasticamente. No último caso, o fóton incidente pode ativar um estado vibracional do sistema molecular, perdendo parte da sua energia inicial (difusão Stokes). Pode também acontecer o fóton ser difundido por uma molécula excitada num estado vibracional e libertar a energia em excesso, ficando o fóton com uma energia acrescida (difusão anti-Stokes) [64,65].

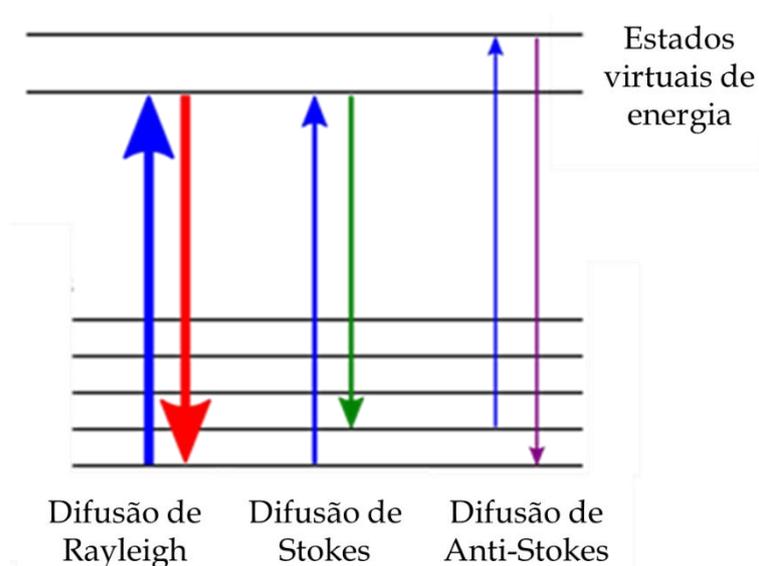


Fig.2.4.1.1. - Esquema de difusão de luz (da esquerda para a direita): difusão elástica de Rayleigh, difusão inelástica de Stokes e difusão inelástica de Anti-Stokes (adaptado de [66]).

A região preferencial do espectro eletromagnético para utilização como fonte de excitação, nesta técnica analítica, é entre o ultravioleta e o infravermelho próximo. Contudo, a ocorrência de fenómenos de fluorescência, principalmente devido às impurezas, pode interferir com a qualidade espectral [67].

A utilização de fontes de laser com elevada densidade permitiu uma melhoria na relação sinal/ruído dos espectros e a aquisição de medições num curto período de tempo,

com amostras de dimensões reduzidas. O equipamento utilizado inclui um laser de diodo que emite a 532 nm.

## 2.4.2. Vantagens e Desvantagens

A técnica analítica de espectroscopia micro-Raman é sensível a qualquer tipo de material orgânico e inorgânico, sólido ou líquido. Não obstante apresentar consideráveis desvantagens, nomeadamente o facto de ser suscetível a interferências por parte da fluorescência, fotodegradação da amostra em análise quando esta se encontra sujeita a radiação de elevada intensidade (menor ocorrência em materiais inorgânicos), a difusão ter baixa intensidade de bandas no espectro resultante e baixa sensibilidade, e o elevado custo dos equipamentos associados, bem como a sua manutenção [64,65,68].

## 2.4.3. Instrumentação

O aparelho de micro-Raman utilizado foi o WITec alpha300 R, com um laser verde de 532 nm (Fig. 2.4.3.1.).



Fig. 2.4.3.1. - Aparelho de espectroscopia micro-Raman WITec alpha300 R, com o laser utilizado nas análises executadas de 532 nm (laser verde), do Laboratório de UI&D Química Física Molecular.

Este aparelho possui um sistema de microscopia confocal para diversos requisitos do utilizador, permite mapeamento micro-Raman e imagem 3D de Raman em alta definição. As suas principais características técnicas são: a verdadeira confocalidade, permitindo a execução de perfilagem e geração de imagens Raman 3D; contém resolução lateral, porém limitada até aproximadamente 200 nm e resolução espectral até  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ; permite

estabilização do foco, o que compensa as variações térmicas e mecânicas que ocorrem durante as medições.

O aparelho é controlado através de um computador, que permite a visualização do local pretendido de análise, a aquisição de espectro e a consulta dos que foram adquiridos previamente, com as respectivas imagens dos locais [69].

## 2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (do inglês, *Scanning Electron Microscopy* – SEM) garante a aquisição de dados mostrando características espaciais das amostras à superfície e a sua morfologia externa, estrutura cristalina a nível macroscópico, e determinação qualitativa e semi-quantitativa da composição química, devido à análise ponto-a-ponto que cobre os elementos da tabela periódica desde o boro (B) até ao U [70].

### 2.5.1. Introdução Teórica

A técnica de SEM baseia-se na ampliação de uma região da amostra específica recorrendo a um feixe concentrado de eletrões de alta energia, uma vez que os eletrões possuem comprimentos de onda muito reduzidos quando comparados com o da luz visível. A amostra pode ser sólida, condutora e não condutora (necessitando estas últimas de sofrer um processo de pulverização catódica), de dimensões reduzidas para permitir a dispersão de eletrões, encontra-se em vácuo para garantir que o feixe de eletrões permaneça focado e não interaja com partículas do ar.

Quando o feixe de eletrões atinge a amostra, podem ocorrer três tipos de processos de interação com a matéria que fornecem possibilidades interpretativas diferentes (Fig. 2.5.1.1.). Quando o feixe de eletrões altamente energético colide com os átomos da área da amostra a analisar, criando eletrões secundários (do inglês *Secondary Electrons* – SE) de energia muito reduzida, isto é, colisões inelásticas devido à não conservação da energia cinética. A perda de energia do feixe incidente, aquando da colisão, é insignificante, sendo possível a produção de muitos eletrões secundários através da colisão de apenas um eletrão. A este tipo de produção de eletrões está associado a informação sobre a topografia da amostra. No caso de o feixe incidente interagir de forma elástica com o núcleo de um átomo da área da amostra em análise, ocorre a formação de eletrões retrodifundidos (do inglês *Backscattered Electrons* – BSE), com uma reduzida perda energética. Os BSE são essenciais para quando é pretendida uma análise topográfica consoante o desvio da

superfície, tal como a densidade do material ao longo da amostra e a distinção do número atômico de elementos pertencentes à amostra em análise. Contudo também pode ocorrer que os elétrons incidentes atravessem a amostra sem que ocorra colisão com nenhum átomo. Independentemente do tipo de sinais a serem detectados, as imagens geradas como resultado obtido da técnica analítica é em tons cinza [71].

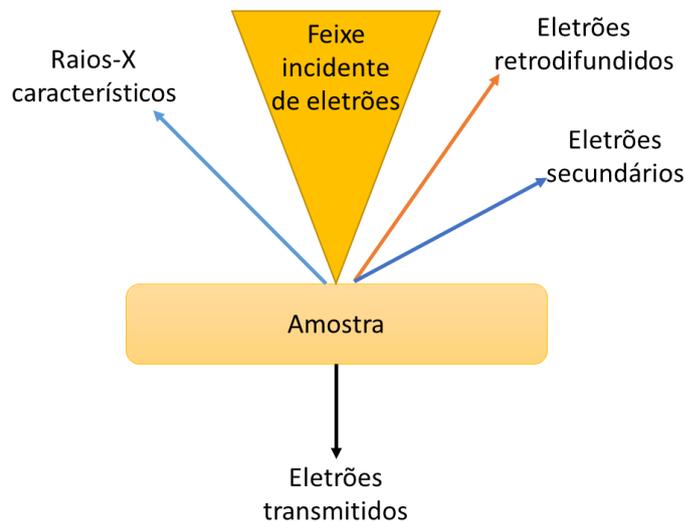


Fig. 2.5.1.1. - Processo de incidência de feixe de elétrons altamente energéticos com o material de estudo (adaptado de [72]).

Em termos de contraste microscópico da área analisada, quando ocorre SE (Fig. 2.5.1.2.A), conforme o feixe vai varrendo a superfície da amostra, vão sendo emitidos elétrons secundários. No entanto, quando atinge uma região de depressão, a quantidade de elétrons que se libertam da amostra são reduzidos, o que faz com que o processador de imagem atribua uma tonalidade mais escura a esse ponto. Caso contrário, quando se depara com uma elevação, ocorre uma emissão mais intensa de elétrons secundários e o processador de imagem confere tonalidade mais clara a esse ponto.

Quando ocorre BSE (Fig. 2.5.1.2.B), o contraste da imagem microscópica resultante é mais brilhante, devido à sua relação com a massa atômica relativa existente na área da amostra analisada, isto é, quanto mais baixa for a massa atômica mais reduzida será a quantidade de elétrons emitida ao processador de imagem, tornando o ponto mais escuro, e vice-versa [70].

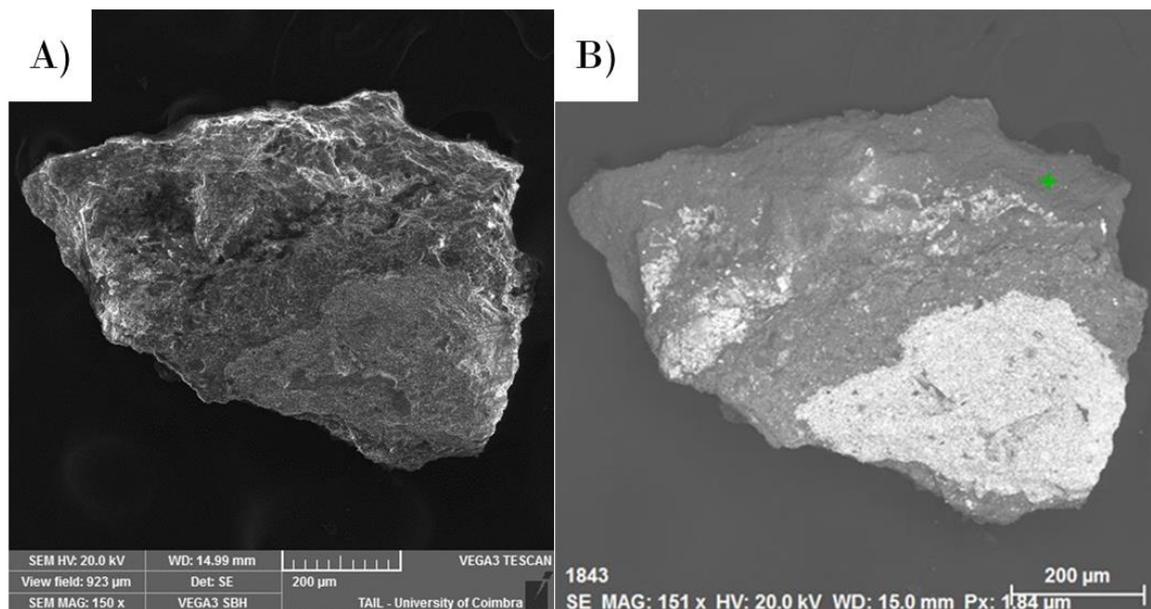


Fig. 2.5.1.2. – Imagens de SEM de peça do escudo de Portugal da arca tumular da Rainha Santa Isabel obtidas com SE (A) e BSE (B).

## 2.5.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios-X

Para além das interações elétron-matéria já mencionadas, existem outros tipos de interações que fornecem informações adicionais sobre a amostra em estudo. Quando ocorre ionização atómica, após este processo seguir-se-ão processos semelhantes à fluorescência de raios-X, sendo emitidos fótons com energias próprias dos níveis eletrónicos de cada elemento, servindo assim, tal como a técnica de XRF, para a identificação elementar da matéria. Neste caso, tendo em conta que o fluxo de elétrões se processa no vazio, podem identificar-se todos os elementos da tabela periódica desde o B até o U.

Esta técnica analítica permite efetuar uma análise qualitativa, ou seja, identificação elementar, como também semi-quantitativa, isto é, determinação da percentagem da concentração (% m/m) de cada elemento da amostra.

## 2.5.3. Vantagens e Desvantagens

As vantagens que esta técnica microscópica apresenta são: ser uma técnica mais poderosa que MO, apresenta uma distância entre a amostra a analisar e a lente final de diâmetro reduzido elevada (15 mm), havendo uma profundidade de campo elevada,

permite a determinação de espessura amostral por medição direta, análise da composição de ligas metálicas, identificação da composição elementar até ao elemento B, análise semi-quantitativa, execução de mapeamento elementar, e análise à micro e nanoescala.

As desvantagens consistem em: não possibilitar a distinção da estrutura química, apenas proporção entre cada elemento; limitada no que diz respeito ao conteúdo volátil das amostras, e os eletrões apresentam uma penetração inferior que a verificada pela técnica de XRF.

#### 2.5.4. Instrumentação

O equipamento de SEM operado foi o TESCAN Vega3 SBH (Fig. 2.5.4.1.).



Fig. 2.5.4.1. - Aparelho de SEM TESCAN Vega3 SBH utilizado em amostras recolhidas dos túmulos e de elementos necessários para o estudo realizado de amostras previamente selecionadas, no Laboratório TAIL-UC.

Este aparelho possui três detetores distintos: um de BSE (cristal anular, YAG cristal, 0,1 de resolução atómica), um de SE (tipo Everhart-thornley, cristal YAG), corrente (medidor pA) e um de EDX (Bruker Xflash 410 M). A fonte de eletrões existente é um cartucho de filamento de W, permitindo tensões de 200 V a 30 kV e corrente entre 1 pA a 2  $\mu$ A, com resolução entre 3 e 8 nm, e possibilita ampliações de 4,5 a 1 000 000 X. Com tais

parâmetros, o aparelho consegue fornecer modos de trabalho em resolução, profundidade, campo, campo largo e canalização de elétrons. O sistema de vácuo incorporado alcança uma pressão de trabalho inferior a  $9 \times 10^{-3}$  Pa, estando apenas o modo de alto vácuo disponível, e o tempo de evacuação é inferior a 3 min. A câmara do equipamento possui uma montagem de amostras que permite a introdução de quatro bases de alumínio padrão, tendo os eixos X = 45 mm - motorizado, Y = 45 mm - motorizado, Z = 27 mm manual, Z' = manual de 6 mm, com rotação de  $360^\circ$ , inclinação de  $+90^\circ$  e  $-90^\circ$  e uma altura máxima da amostra de 36mm [73].



# Capítulo 3

## 3. Apresentação e Discussão de Resultados

### 3.1. Recolha e Seleção de Amostras das Pinturas

A recolha de amostras no decorrer da parte prática no Convento de Santa Clara-a-Nova, em Coimbra, abrangeu todos os diferentes motivos existentes nos túmulos, tais como, figuras humanas, escudos, carnações, laterais e tampas. Os critérios de seleção para a recolha de amostras foram os seguintes: pigmentação existente, estratigrafia apresentada, textura, sítios semelhantes e comparativos consoante os túmulos e onde se pode observar mais que uma camada estratigráfica. Tentou-se focar a atenção nas tampas do Túmulo da Rainha Santa (TRS) e do Túmulo da Neta da Rainha Santa (TNRS), tendo-se também procedido à análise de outras partes do túmulo e da igreja como termo de comparação para as pinturas encontradas.

A seleção de amostras foi efetuada através da visualização das obras no local tendo em consideração os critérios já mencionados para se proceder à primeira recolha de amostras de microdimensões e, posteriormente, serem observadas por MO. Contudo, em simultâneo com a primeira recolha de amostragem, foram realizadas medições com o p-XRF, que serviu como uma primeira abordagem analítica. Apesar de não conclusiva, forneceu indicações sobre os elementos chave nas amostras recolhidas, como o Au, o Pb e o mercúrio (Hg).

A MO permitiu recolher informação sobre a estratigrafia das amostras coletadas, caracterizando-as com registo fotográfico e, assim, fazer uma segunda seleção de amostras representativas para outras técnicas analíticas.

A b-XRF foi a seguinte técnica aplicada, sendo que forneceu uma análise qualitativa já com ampliações muito maiores que o p-XRF, possibilitando já a distinção de amostras e, nos casos em que se consegue observar pormenores, sem mais camadas/estratigrafia, utilizou-se o método semi-quantitativo. Contudo, apresentou algumas limitações, uma vez que não permite a distinção estratigráfica das camadas das amostras devido à sua alta penetração. Após análise dos dados obtidos por esta técnica, procedeu-se a uma terceira seleção de amostras, tendo as amostras com ligas metálicas sido logo direcionadas para a técnica de SEM, última técnica analítica utilizada.

A quarta técnica analítica efetuada na parte prática desta dissertação foi a espectroscopia de micro-Raman, técnica que permite diferenciar camadas estratigráficas de forma inequívoca, devido ao baixo nível de penetração. Como consequência, ocorre uma quarta e última seleção de amostras para a última técnica executada, com principal destaque para amostras de colorações ainda não identificadas ainda, nomeadamente as amostras verdes e azuis.

Por fim, a técnica de SEM-EDS serviu como uma forma de confirmação e de tentativa de identificação de casos em que as técnicas anteriormente mencionadas não conseguiram fornecer informação conclusiva, como dos tons azulados, verdes e composição relativa das ligas metálicas. Nesta análise, principalmente no caso de ligas metálicas, pode-se recorrer a um método semi-quantitativo. No entanto, a análise pode ser problemática devido à não obtenção de mais pontos para determinada área em análise.

## 3.2. Arca Tumular da Rainha Santa Isabel

Primeiramente, são apresentados os resultados obtidos pelas diferentes técnicas anteriormente mencionadas nas amostras do TRS.

### 3.2.1. Microscopia Ótica

Todas as amostras recolhidas da obra em estudo foram submetidas a esta técnica analítica como forma de triagem, num total de 66 amostras (ver Apêndice I- Tabela AI1). Como já mencionado, as amostras foram recolhidas por forma a abranger todos os elementos da jacente do TRS, tais como o capitel, almofada, anjos, escudos, entre outros. Porém, também se analisaram as faces laterais, como forma de tentar encontrar ligas metálicas e estratigrafia completa das amostras. Esta técnica permitiu distinguir e determinar a coloração e aspeto das diferentes camadas estratigráficas existentes nas amostras, assim como fazer o seu registo fotográfico.

Contudo, após a análise das amostras recolhidas inicialmente, houve a necessidade de fazer novas recolhas (Fig. 3.2.1.1.) devido à descoberta de camadas estratigráficas não previstas e para confirmar a existência de determinada coloração ou elemento.



Fig. 3.2.1.1. – Locais onde se fez recolha *a posteriori*: manto da Rainha (perto dos rebordos dourados) e ao longo do manto, na coroa (tentativa de obtenção da estratigrafia completa), e nas moedas e concha de Santiago da sacola da Rainha (tentativa para encontrar Au nas camadas estratigráficas).

Com a resolução proporcionada pela MO, foi possível identificar amostras que despertaram interesse devido a diversos fatores, tais como a quantidade de camadas estratigráficas, diversidade de colorações, douramentos, elementos peculiares, entre outros. Um exemplo de diversidade em termos de camadas estratigráficas, coloração e douramento é a amostra TRS\_171 (Fig. 3.2.1.2.).



Fig. 3.2.1.2. – Amostra TRS\_171: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Esta peça apresenta uma estratigrafia completa, e apresenta uma diversidade de colorações muito interessante para o estudo em questão. Numa primeira camada mais externa, é possível observar a deposição da liga metálica que, como se pode ver no local da sua recolha, remete para os adornos da almofada da Rainha; seguidamente a coloração vermelha em si que é a almofada; depois surge uma camada de aparência gelatinosa, sinal de possíveis produtos orgânicos, entre colorações (possivelmente isolante das camadas existentes anteriormente); outra camada vermelha, que permite colocar a hipótese que antes desta última camada a almofada já tinha a coloração vermelha, porém não apresentava os adornos em dourado, e este provavelmente, com a humidade, espalhou-se pela estratigrafia e formou uma espécie de laranja. Quase no final da sua estratigrafia, identificam-se duas camadas de coloração verde (a mais externa de um verde claro e a

mais interna de verde escuro, quase azul), tal coloração pode indicar que na sua pintura primordial a almofada tinha um tom verde e não o tom mais recente.

Este pigmento verde pode já não se encontrar na sua forma original. Os pigmentos com Cu na sua composição são muito propícios à degradação por fatores como a poluição por gases de efeito estufa ( $\text{SO}_x$ ) e ataque biológico de fungos. Na altura da pintura dos túmulos, era muito recorrente a coloração verde estar associada à aplicação do pigmento malaquite (carbonato de cobre,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Sabe-se que este pigmento degrada-se facilmente, segundo autores, em atacamite/paratacamite (duas formas diferentes do cloreto de cobre -  $\text{CuCl}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), em moolooite (oxalato de cobre -  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n < 1$ ), em posnjakite/brocante (duas formas diferentes do sulfato de cobre hidratado -  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) e em antlerite (sulfato de cobre hidratado -  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ) [74,75].

A degradação do pigmento para atacamite ou paratacamite, que alguns autores revelam ser muito comum na degradação de pigmentos de Cu, nomeadamente para malaquite ou azurite, ocorre quando há um aumento do elemento cloro (Cl). A degradação da malaquite em moolooite é promovida pelo ataque biológico, que faz aumentar os níveis locais de oxalato de cálcio dihidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ou pelo aumento da humidade do local. A transformação de malaquite para um sulfato de cobre pode ocorrer por efeitos de poluição atmosférica ou como forma intermediária (malaquite → sulfato de cobre → moolooite) e pode justificar-se pelo aumento da presença de sulfato de cálcio [74,75].

Este tom verde apresentado também podia ter sido, originalmente, azul e, com a degradação da coloração azul, que na Idade Média era muito atribuída à utilização do pigmento azurite (carbonato de cobre básico,  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), e sendo os pigmentos com Cu muito sensíveis aos fatores degradativos. A azurite degrada-se facilmente em pigmentos verdes de Cu tais como o pigmento malaquite, que autores descrevem como sendo o seu produto de degradação maioritária, ou os pigmentos atacamite/paratacamite [76].

Um exemplo de diversidade de douramento é a amostra TRS\_191003 recolhida da coroa da Rainha (Fig. 3.2.1.3.).

Nesta amostra pode-se analisar o historial de douramento que o elemento da jacente sofreu ao longo dos anos, mais precisamente sete, como também a suas camadas intermédias de preparação para receber o douramento. Esta informação estratigráfica é de enorme relevância, quando se tem em consideração a ata aquando da abertura do túmulo em 1612, já mencionada em 1.4.3. *Policromia dos Sarcófagos*, que evidenciava o facto da coroa já se encontrar dourada. A sua estratigrafia será de extrema importância analisar

pela técnica de SEM-EDS, com o objetivo de quantificar a composição da liga em cada uma das sete camadas existentes na peça em questão.

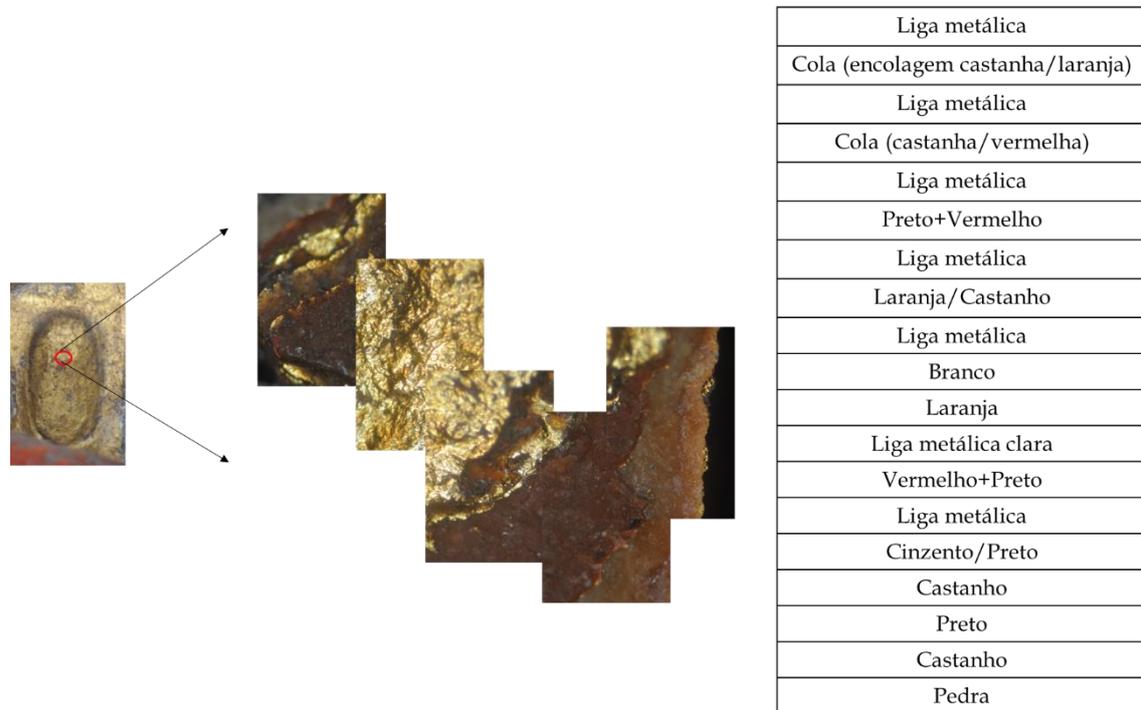


Fig. 3.2.1.3. - Amostra TRS\_191003: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

A partir da mesma ata, a amostra TRS\_186 extraída do turíbulo (Fig. 3.2.1.4.) apresentou interesse no que diz respeito à verificação da liga metálica, devido ao ser descrita em documentos da época como sendo apenas prateada.

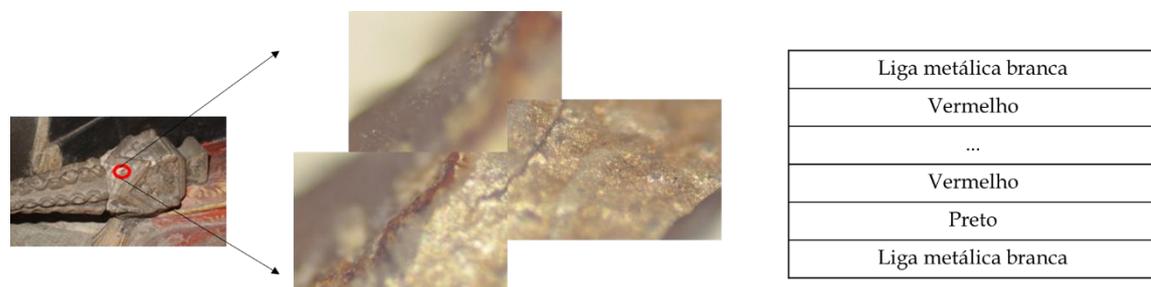


Fig. 3.2.1.4. - Amostra TRS\_186: Amostra TRS\_186: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Um fator evidente de diferença para com a amostra TRS\_191003, que possui ligas metálicas amarelas/douradas, é que esta amostra possui ligas metálicas esbranquiçadas, o que poderá ser justificado pela aplicação de prata e não de uma liga metálica. A análise por outras técnicas será de interesse e esclarecedora, principalmente o SEM-EDS.

Devido à existência de amostras com coloração e estratigrafia semelhante, para além de apresentarem melhor área para técnicas analíticas mais precisas, e das amostras de carnações terem sido reservadas para um trabalho futuro, teve de se proceder a uma segunda seleção de 29 amostras: TRS\_22, TRS\_28, TRS\_29, TRS\_30, TRS\_65, TRS\_66, TRS\_68, TRS\_69, TRS\_71, TRS\_72, TRS\_140, TRS\_141, TRS\_142, TRS\_150, TRS\_151, TRS\_152, TRS\_160, TRS\_163, TRS\_165, TRS\_168, TRS\_171, TRS\_176, TRS\_179, TRS\_180, TRS\_182, TRS\_186, TRS\_205, TRS\_191003 e TRS\_191004 (ver Apêndice I - Tabela AI1).

### 3.2.2. XRF portátil

A técnica de p-XRF foi aplicada no dia de recolha de amostras, contudo não foi possível realizar tantas análises de p-XRF como amostras recolhidas devido ao difícil acesso a certas áreas, não favorável à realização da técnica. Esta técnica, tal como referido anteriormente, serviu como uma abordagem prévia com caráter taxativo no que toca à identificação de elementos característicos. Não é uma técnica precisa devido à área de aquisição ser grande e a ocorrer penetração dos raios-X pelas diferentes camadas estratigráficas existentes na obra. Na Tabela AI2 (Apêndice I), encontram-se as áreas onde a técnica de p-XRF foi aplicada e a amostra correspondente.

Após a recolha dos dados, estes foram submetidos a análise de estatística multivariada com programa *ANDAD*, desenvolvido pelo Professor António de Sousa, do Centro de Recursos Naturais e Ambientais do Instituto Superior Técnico, que permite executar análise de componentes principais (em inglês, *Principal Component Analysis - PCA*), dependendo dos locais de análise e/ou dos elementos característicos [51].

O estudo estatístico multivariado aplicado baseou-se no cálculo de componentes principais, a partir da informação semi-quantitativa do conteúdo elementar de cada amostragem. Uma vez que a quantidade de elementos detetados por esta técnica é muito elevada, reduz-se o número de variáveis, calculando novas coordenadas (componentes principais), que consistem de combinações lineares das variáveis originais (quantidade de cada elemento presente na amostra) e que apresentam uma maior variação relativamente à média de todas as medidas. Assim, cada uma das novas coordenadas multidimensionais

é chamada de componente principal, F1, F2, etc.. Associada à distribuição das amostras segundo as novas coordenadas está o seu conteúdo maioritário. Apresentam-se estas duas distribuições nos diagramas idênticos à Figura 3.2.2.1.

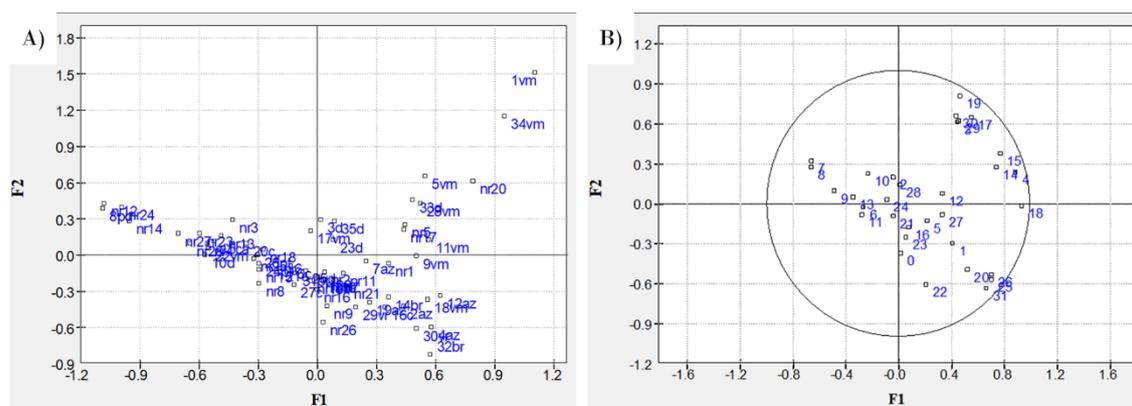


Fig. 3.2.2.1. - Representação das duas primeiras componentes principais (F1 e F2) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da neta da Rainha, contudo estes serão apenas comentados no subcapítulo 3.3.2. *XRF portátil*.

Considerando a Fig. 3.2.2.1.A, podem localizar-se no 1º quadrante, amostras 1vm, 5vm, 28vm e 34vm, respetivamente. Desta forma, na Fig. 3.2.2.1.B, espera-se que o elemento mercúrio (Hg) e enxofre (S), característicos de um dos pigmentos vermelhos mais abundantes na Idade Média, o vermelhão (sulfeto de mercúrio, HgS), se encontrassem neste mesmo quadrante. Sendo especulação hipótese confirmada com o aparecimento dos números 4 e 30, correspondentes ao S e Hg, respetivamente, neste PCA. Assim, as amostras mencionadas apresentam uma elevada possibilidade de conterem o pigmento vermelhão.

Também no 1º quadrante da Fig. 3.2.2.1.B, é possível identificar-se o elemento Au, representado pelo número 29, e, ao cruzar a informação com o PCA da Fig. 3.2.2.1.A, é coerente com a localização de quatro das seis amostras douradas a olho nu, amostras 3d, 23d, 33d e 35d. Sendo de referir que, com exceção da amostra 35d, as amostras encontram-se muito próximas do centro do referencial, possivelmente apresentando elevado grau de semelhança entre si.

É possível verificar no 3º e 4º quadrantes da Fig. 3.2.2.1.A, que as amostras se encontram aglomeradas, não sendo distinguível mais nenhum fator de relevância para a sua análise interpretativa. Numa tentativa de obter melhor separação das amostras presentes no aglomerado executou-se um segundo PCA (Fig. 3.2.2.2.).

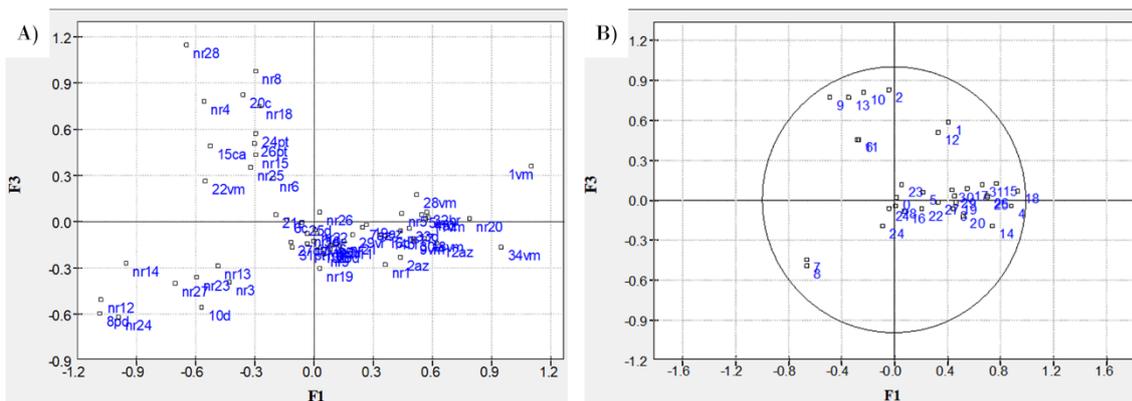


Fig. 3.2.2.2. – Representação de duas componentes principais (F1 e F3) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da neta da Rainha, contudo estes serão apenas comentados no subcapítulo 3.3.2. *XRF portátil*.

No 1º quadrante da Fig. 3.2.2.2A, encontram-se, novamente, duas amostras vermelhas, 1vm e 28vm, e, corroborando com tal facto de, no PCA da Fig. 3.2.2.2.B, para o mesmo quadrante, encontra-se o elemento Hg.

No entanto, para este caso, o quadrante com maior abundância de amostras, com exceção da aglomeração existente no 4º quadrante, é o 2º quadrante da Fig. 3.2.2.2.A. Neste quadrante, é identificável amostras com tons terra escuros, isto é castanhas, amarelas, pretas e douradas, sendo elas 6c, 15cas, 20c, 24pt e 26pt. Para o 2º quadrante da Fig. 3.2.2.2.B, o elemento mais provável de existir em todas as amostras referidas é o Fe, juntamente com o seu contaminante titânio (Ti), que nas amostras de colorações castanhas ou amarelas aponta para a existência de pigmentos de óxidos de ferro (ocre), podendo estes adquirir tonalidades entre amarelo e castanho. Nas restantes amostras poderá indicar que a tonalidade preta sobre douramentos corresponde a uma preparação, uma vez que é possível detetar elementos das preparações de Au devido ao bólus conter como base aluminossilicatos e Fe, justificando a sua tonalidade acastanhada [3,27,77,78].

No 3º quadrante da Fig. 3.2.2.2.B, o elemento predominante é o Ca, este é o principal componente da pedra de Anã, a calcite (carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ ), e a amostra 8pd encontra-se no mesmo quadrante, mas na Fig. 3.2.2.2.A. Este facto pode ser justificado pelo desgaste das camadas estratigráficas da área analisada com o passar do tempo.

Para tentar desaglomerar as amostras do 4º quadrante, executou-se outro PCA (Fig. 3.2.2.3.)

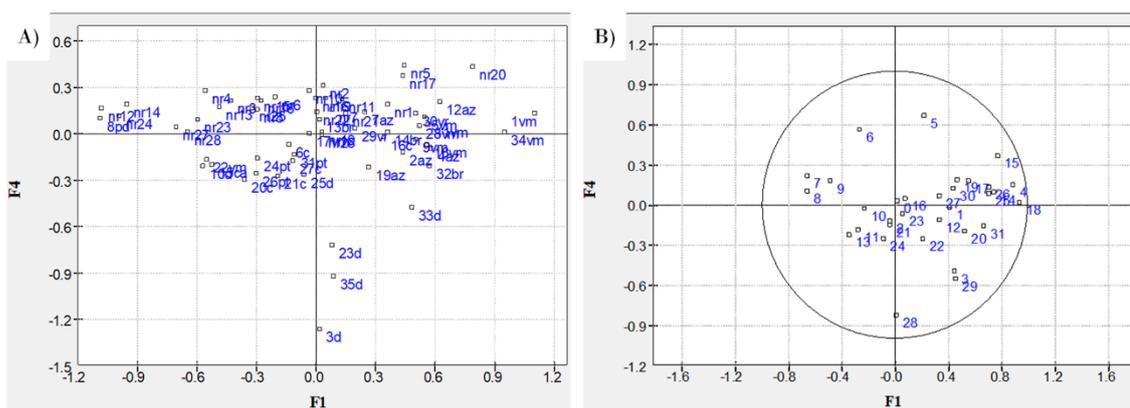


Fig. 3.2.2.3. - Representação de duas componentes principais (F1 e F4) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da neta da Rainha, contudo estes serão apenas comentados no subcapítulo 3.3.2. *XRF portátil*.

Pela terceira vez, o 1ºquadrante deteta a existência dos elementos Hg e S na Fig. 3.2.2.3.B e as amostras vermelhas na Fig. 3.2.2.3.A, amostras 1vm e 34vm.

Tal como aconteceu na análise dos PCAs da Fig. 3.2.2.2., o 2ºquadrante da Fig. 3.2.2.3., confirma-se a existência do elemento Ca e, mais uma vez, a amostra 8pd encontra-se nessa região.

No 3ºquadrante da Fig. 3.2.2.3.A, ocorreu uma situação semelhante à do 2ºquadrante do caso anterior, uma aglomeração das amostras de tons terra escuros, nomeadamente 6c, 10d, 15cas, 25d, 26pt, 27c e 31pt. Uma possível justificação desta localização, é o facto do elemento Fe encontrar-se no mesmo quadrante da Fig. 3.2.2.3.B, o que indica para a existência de pigmentos de óxidos de ferro. Um elemento que também se encontra no mesmo quadrante do Fe, que não era espectável, é a Ag.

No 4ºquadrante da Fig. 3.2.2.3.A, é possível identificar quatro das cinco amostras douradas, sendo a 3d, 23d, 33d e 35d, e, na Fig. 3.2.2.3.B, isso é justificado pela presença do elemento Au. De salientar no mesmo quadrante mencionado, a presença do elemento alumínio (Al), que remete para a camada de bólus da aplicação do douramento [27].

Pode-se concluir que com esta técnica conseguiu-se determinar relativamente bem as amostras que possuem elementos chave, como é o caso de em amostras vermelhas existir o Hg, em amostras douradas o Au e em amostras castanhas/amarelas o Fe.

### 3.2.3. XRF de bancada

Após MO, as amostras foram analisadas no b-XRF, onde, pela primeira vez na parte prática, se conseguiu executar uma análise qualitativa com ampliações maiores, permitindo distinção de camadas estratigráficas no que respeita a sua constituição elementar, o que permitiu tirar conclusões em termos dos pigmentos utilizados.

Como em gamas de alta e baixa energias a distribuição de energia do feixe de raios-X emitidos pela ampola abarca zonas diferentes, a intensidade do feixe numa certa energia varia, de modo que o resultado também vai ser diferente, possibilitando, assim, a deteção do mesmo elemento nos dois espetros com ligeiras diferenças na energia.

De mencionar que é recorrente o aparecimento das bandas de W, tálio (Ta) e árgon (Ar). Os primeiros dois elementos mencionados aparecem devido ao filamento da ampola e o alvo da técnica em questão ser de W (em baixas energias 8,39 keV), tendo como impurezas ou inclusão no filamento o elemento Ta (em baixas energias 8,14 keV). O aparecimento do elemento Ar (em baixas energias 2,96 keV) deve-se à sua baixa percentagem no ar atmosférico. No entanto, a deteção destes elementos não interfere com os dados que se pretende obter, caso contrário podia-se optar por utilizar atmosfera de hélio (He).

É de referir também que nesta técnica podem surgir picos de escape. Este fenómeno parte do valor de referência do Si (detetor da técnica) ser de 1,74 keV; sendo assim, os picos de escape podem aparecer 1,74 keV abaixo do valor referência habitual do elemento. Ocorre quando há um fluxo muito elevado de fótons provenientes do elemento presente em abundância.

Neste capítulo, apresenta-se os resultados obtidos e respetiva discussão, com proposta de composição estratigráfica.

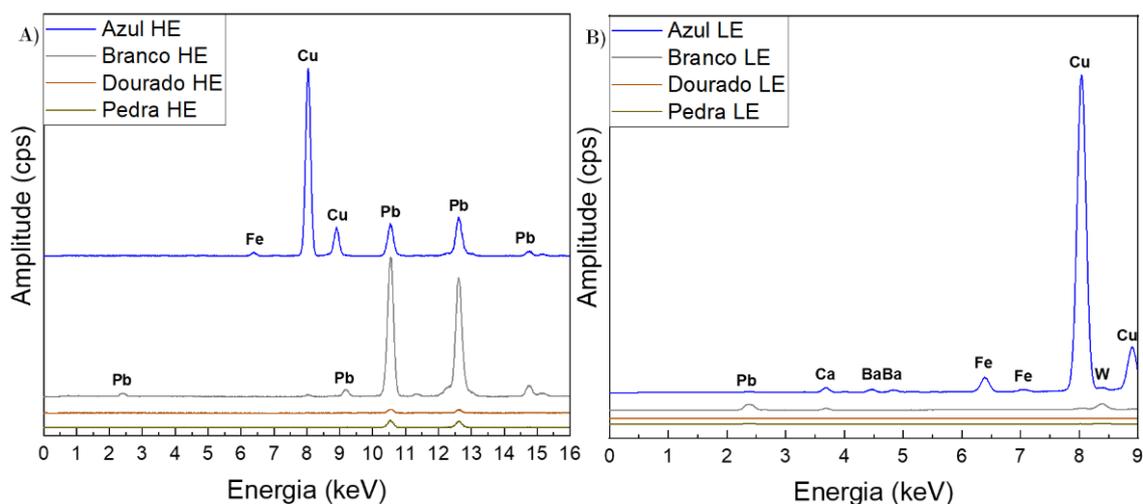


Fig. 3.2.3.1. – Espectros de b-XRF da amostra TRS\_22, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azul, branca, dourada e com aparência de pedra.

A amostra TRS\_22 apresenta na camada superficial branca abundante no elemento Pb, o que indica que poderá corresponder ao pigmento branco de chumbo (carbonato de chumbo (II),  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) [19,20,79]. Pela coloração anterior a esta camada, este pigmento foi utilizado com o fim de eliminar evidências do local já ter sido azul numa primeira pintura, o que faz sentido uma vez que foi retirado por cima das mártires da lateral onde havia a representação do céu. Também nesta camada é possível detetar a existência de Ca e Cu, que pode ser justificável pela penetração dos raios-X, que mesmo sendo inferior à do p-XRF é muito recorrente, tendo sido obtida informação respeitante à camada mais interior, a calcite, e a camada seguinte à mais exterior, camada azul, respetivamente.

A camada azul interior contém na sua composição como principal elemento o Cu, o que era espetável visto que o pigmento azul mais habitual da época era a azurite. Ainda é possível detetar os elementos Fe, Pb e bário (Ba), este último pode ser justificado como uma simples impureza da exploração do mineral que deu origem ao pigmento em questão, ou devido a um possível aclaramento da tonalidade azul da azurite com uma mistura de pigmentos brancos como de chumbo e barite (sulfato de bário,  $\text{BaSO}_4$ ), um mineral [79-82].

Na amostra TRS\_22, com a análise em b-XRF e devido à sua maior ampliação, pode-se detetar, para além do já observado por MO (como a camada branca superficial, camada azul interior e uma camada com aparência de pedra), um pormenor dourado por cima de um fundo azul, espectro da camada correspondente na Fig. 3.2.3.1. não apresenta grande

informação devido à baixa intensidade de bandas em comparação com as restantes recolhas. Este facto é pertinente no contexto do céu, podendo não representar por si só uma camada dourada, mas sim um apontamento que talvez seja uma estrela.

A última camada de aparência de pedra não apresenta picos muito relevantes, excetuando a presença de Pb.

As três amostras seguintes são do mesmo local de recolha, a zona lateral do TRS, o calvário, e foram recolhidas com o intuito de se obter a estratigrafia completa devido a evidências de que este local apresentaria mais que uma camada de coloração azul. Sendo assim a amostra TRS\_28 e TRS\_29 têm meia estratigrafia e a amostra TRS\_30 apresenta-a completa: camadas - azul 1, branco, azul 2, azul 3 e de aparência de pedra.

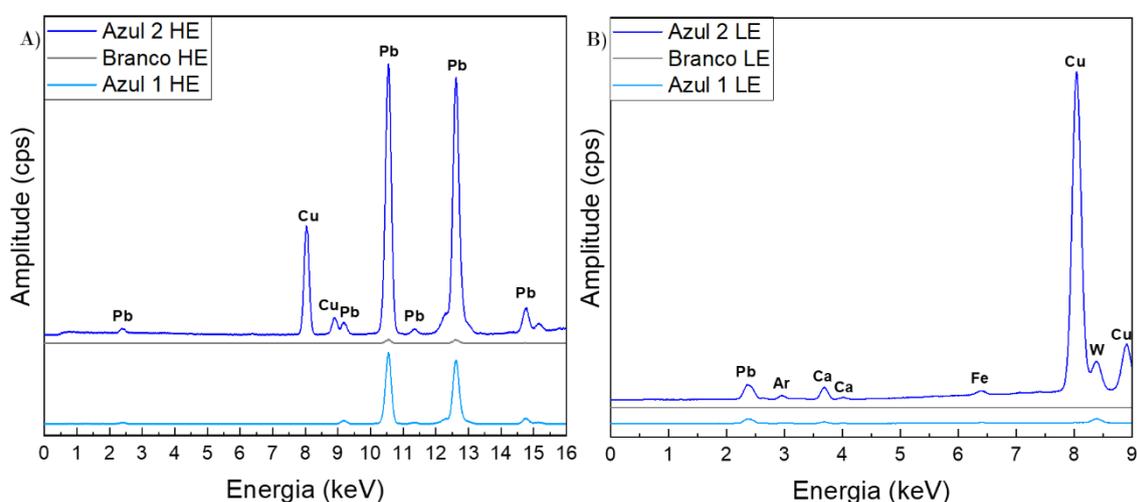


Fig. 3.2.3.2. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_28, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azuis e branca.

TRS\_28 contém o azul mais exterior, azul 1, com uma aparência muito lisa e clara, que apresenta uma constituição elementar de Pb e sem evidências de Cu. Tal observação pode dever-se a ser a camada mais externa e a mais clara de todas as que se vão analisar e, por isso, conter um maior aclaramento do pigmento azurite com o pigmento branco mais comum na época de pintura, o branco de chumbo, ou a presença de outro pigmento azul [19,20,79].

Contrariamente, o azul intermédio, azul 2, apresenta na sua constituição elevados níveis de Cu, embora não tão elevados como os de Pb, o que pode explicar o aclaramento também da camada intermédia de azul, porém não tão acentuado como a da camada mais exterior. Nesta camada intermédia também se pode observar na sua constituição os elementos Ca e Fe.

A camada branca entre os dois azuis mencionados apresenta um espectro com menor intensidade que os dos mencionados anteriormente, porém pode detetar-se o elemento Pb, o que aponta para a presença do pigmento branco de chumbo, que serviu mais uma vez para eliminar os estratos anteriores existentes no local de análise [19,20,79].

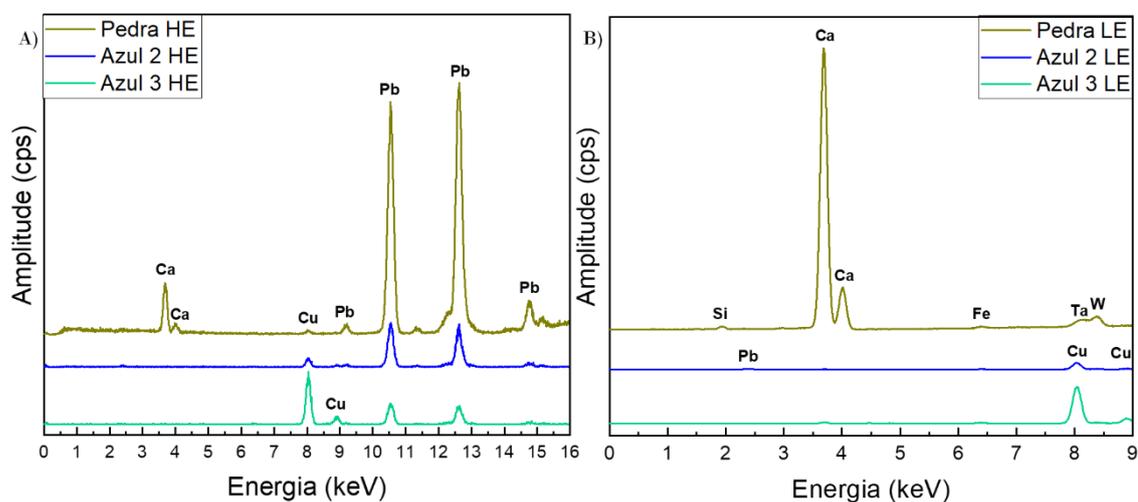


Fig. 3.2.3.3. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_29, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações com aparência de pedra e azuis.

Na amostra TRS\_29, encontra-se o azul intermédio, azul 2, agora apresentando um espectro muito menos intenso que o da anterior amostra, podendo tal dever-se à elevada penetração dos raios-X pelas diferentes camadas. Nesta análise, o azul apresenta uma constituição mais simples com Cu, Pb e Fe, sendo este último elemento representado novamente por bandas muito mais intensas que as do Cu, o que corrobora a teoria apresentada aquando da análise da amostra TRS\_28.

Adicionalmente, a camada de azul mais interior, azul 3, apresenta a intensidade das bandas dos elementos Cu, Pb e Fe oposta à da camada azul 2 anteriormente discutida.

A camada com aparência de pedra apresenta uma constituição de Ca, Pb, Fe e Si. É evidente que a intensidade das bandas de Ca em baixa energia, em comparação com as de Pb em alta energia são muito maiores, podendo concluir-se que esta camada é calcite com a preparação constituída pelo branco de chumbo, sendo este detetado pelo fenómeno de penetração dos raios-X através das várias camadas estratigráficas [19,20,79].

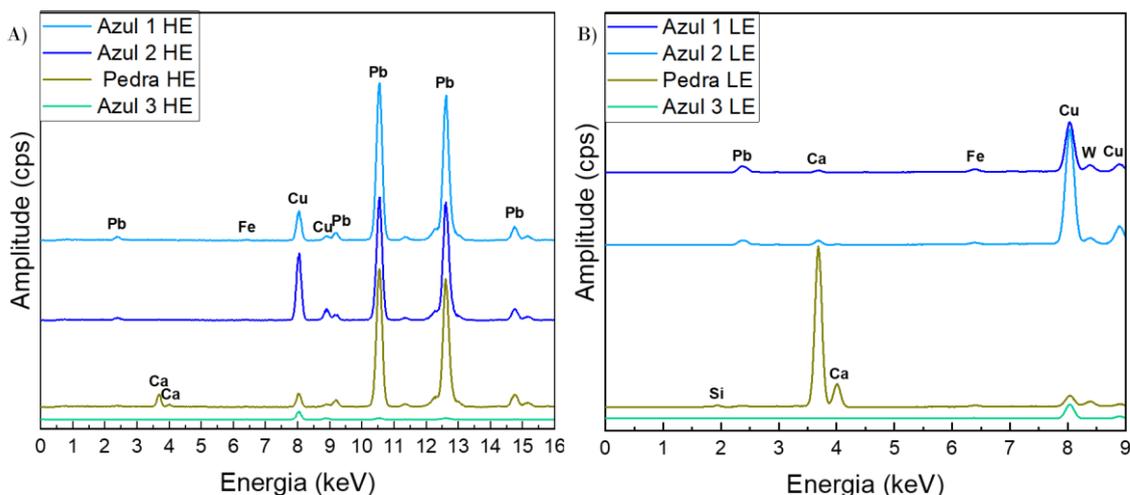


Fig. 3.2.3.4. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_30, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azuis e com aparência de pedra.

Na análise de TRS\_30, esperava-se ter a confirmação da teoria ponderada após a análise de b-XRF com a amostra TRS\_28. No azul 1, encontra-se Cu, Pb, Fe e Ca. Desta composição elementar e existindo uma maior intensidade de bandas no elemento Pb que no Cu, pode-se afirmar que há grandes possibilidades de o pigmento azul se encontrar muito diluído no pigmento branco de chumbo, conferindo-lhe assim o tom de azul mais claro dos três azuis analisados, e sendo este o mais exterior. Os elementos Fe e Ca podem ser atribuídos à elevada penetração do feixe.

O azul 2 apresenta a mesma constituição elementar que o azul 1, contudo a intensidade de bandas dos elementos Pb e Cu é diferente, demonstrando uma maior amplitude para o elemento Cu e uma ligeira diminuição de intensidade para o elemento Pb. Nesta camada estratigráfica, o pigmento azurite não terá sofrido tanta adição do pigmento branco de chumbo [19,20,79].

O azul 3, tal como aconteceu na análise de espectros na amostra TRS\_29, possui uma intensidade espectral mais reduzida que a das restantes camadas, sendo explicado pela área de análise ter sido mais reduzida e devido à dificuldade de penetração do feixe. Esta camada apresenta uma constituição de Cu, com ausência de Pb.

Por fim, a última camada com uma aparência de pedra possui na sua constituição de Ca, Pb, Cu, Si e Fe. Esta análise apresenta-se coerente com o obtido para a mesma camada em TRS\_29, com a amplitude de bandas de Ca em baixa energia sendo superior às de Pb em alta energia, possibilitando a identificação de calcite com a camada de preparação do suporte pétreo de branco de chumbo [19,20,79]. Também é evidente a redução da intensidade

das bandas de Cu, justificável pela penetração dos raios-X e pelas camadas superiores possuírem todas esse mesmo elemento.

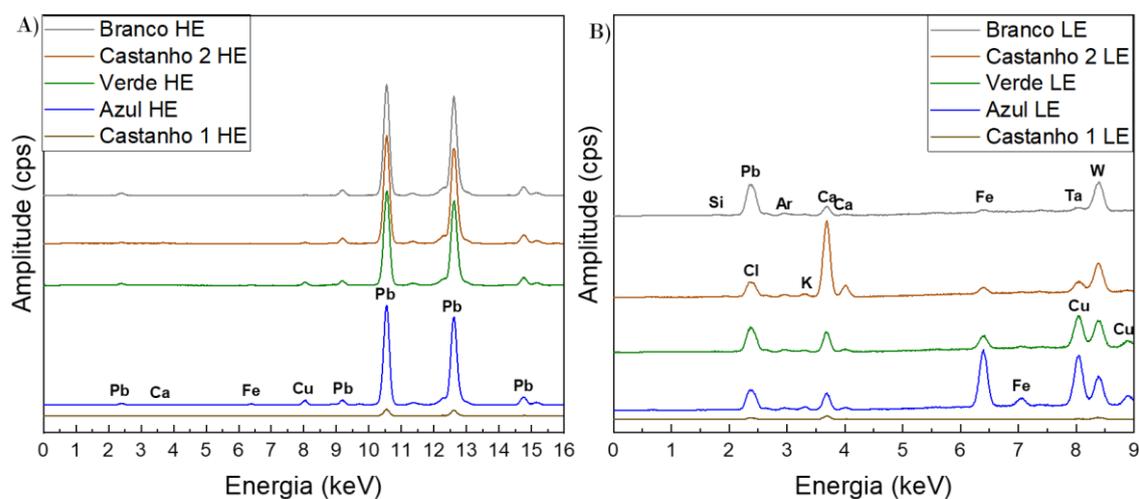


Fig. 3.2.3.5. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_65, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações branca, castanhos, verde e azul.

A amostra seguinte foi recolhida da parte de trás do capitel, na parte do fundo do anjo com a alma da Rainha. Essa área encontra-se branca e, através da técnica de MO, pode-se observar a sua estratigrafia - branco, castanho 1, verde, azul e castanho 2.

A camada branca, camada mais exterior, apresenta uma constituição de Pb, Ca e Fe. Esta composição, e tendo em consideração a amplitude das bandas de Pb ser superior às de Ca mesmo em baixas energias, é compatível com a possibilidade de ser formada pelo pigmento branco de chumbo [19,20,79].

De seguida, encontra-se uma camada castanha, a preparação para receber o pigmento branco, que apresenta um espectro com uma amplitude muito reduzida, comparativamente com os das restantes camadas analisadas, devido à área de análise ser muito inferior. A sua possível constituição é à base de Pb e Ca, que são os elementos maioritários das restantes camadas, um fator que pode apontar para que esta seja uma camada muito fina.

A camada verde seguinte apresenta Pb, Cl, K, Ca, Fe e Cu, o elemento indicativo desta tonalidade. A camada azul, interior à anterior, apresenta uma constituição idêntica, podendo também ser atribuída a existência do elemento Fe em altas energias. Estas constituições semelhantes, com exceção da evidência da existência de Fe no pigmento azul. Tal pode ser justificado pela sua proximidade com uma camada castanha de preparação (castanho 2), e pode também indicar a existência de azurite possivelmente

degradada em malaquite [19,20,79]. É de salientar o facto de o elemento Cu ser muito pouco evidente, tão pouco que a sua identificação é só possível em baixas energias.

Por fim, a camada mais interior, castanho 2, apresenta uma constituição semelhante às camadas superiores. Apresenta uma banda de Si e não evidencia a presença de Cu. Esta semelhança pode significar uma reduzida espessura e uma aparência de substância orgânica, como cola, permitindo a penetração dos raios-X [19,20,79]. A existência de Fe justifica a coloração acastanhada da camada.

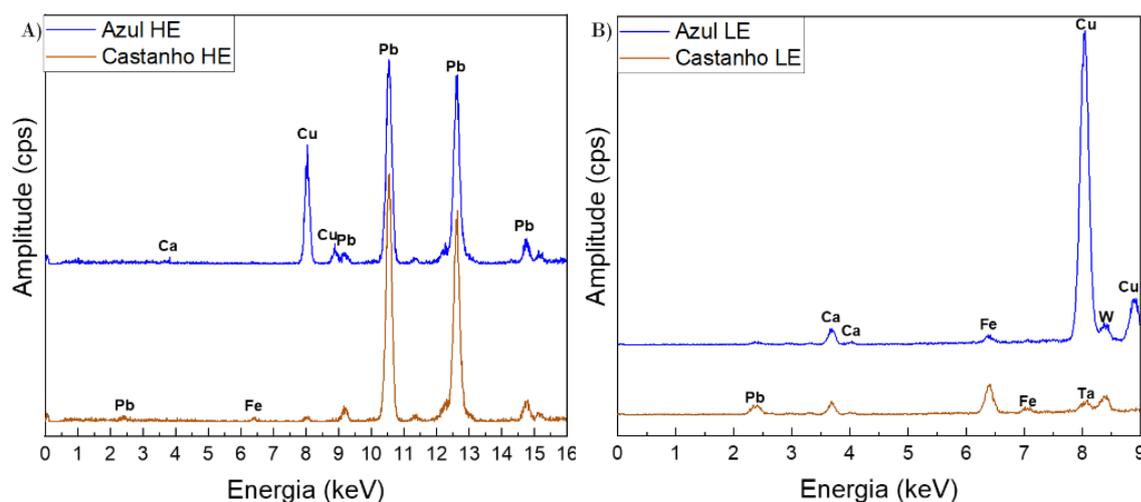


Fig. 3.2.3.6. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_66, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azul e castanha.

Mais uma amostra da parte traseira do capitel, neste caso da asa do anjo, amostra com uma estratigrafia muito simples analisada por MO, camada azul com aparência envernizada, liga metálica, bólus, branco, liga metálica, castanho e camada com aparência de pedra. Com esta técnica apenas foi possível analisar a camada azul exterior e a camada castanha de preparação final.

A camada azul, com aparência envernizada, apresenta um espectro que apresenta os picos de Ca, Cu, Pb e Fe. Este espectro aponta para o pigmento azurite, principalmente devido à amplitude das bandas de Cu. A existência do elemento Fe pode dever-se à penetração dos raios-X, visto que este elemento é comum na constituição das camadas de bólus para receber a liga metálica.

A última camada da amostra, camada castanha mais interior, é constituída elementarmente por Pb, Fe e Ca, podendo o elemento Fe ser uma possível evidência do pigmento óxidos de ferro [19,20,79].

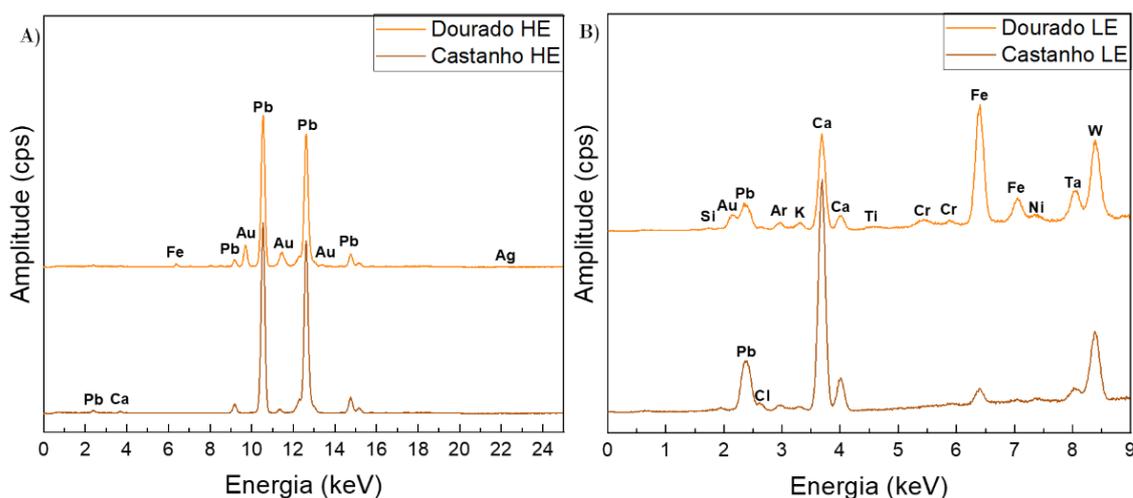


Fig. 3.2.3.7. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_68, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanha.

A amostra TRS\_68 é da traseira do capitel, nomeadamente da sua orla dourada, que apresenta duas camadas de liga metálica por MO: liga metálica, bólus, liga metálica, bólus, camada cinzenta (preta+branca), camada de tapa-poros e camada com aparência de pedra. Foram analisadas por b-XRF a camada dourada exterior e a última camada de bólus, perto da camada com aparência de pedra.

A camada dourada apresenta uma constituição elementar de Pb, Ca, Fe, Au, Ag, Si, K, Ti e Cr. Conforme o pressuposto, confirma-se a existência de uma liga metálica, cujos componentes principais são Au e Ag, concordante com informação obtida por p-XRF. Para além disso, a existência de Pb e Ca é muito recorrente em todas as amostras analisadas até ao momento, e ao longo da análise dos resultados da técnica, sendo estes elementos provenientes da preparação com o pigmento branco de chumbo e da superfície de pintura, calcite; o Fe e o K detetados provêm dos bólus utilizados para a aplicação da liga e, por consequência de uma grande amplitude de Fe, aparece o contaminante Ti [77,83]. O elemento Cr aparece apenas como contaminante da superfície de aplicação.

A última camada de bólus apresenta os elementos Pb, Ca, Si, Cl, K, Cr, Fe, níquel (Ni). Neste contexto, o aparecimento de bandas de Pb e Ca corresponde à penetração de raios-X, devido à fronteira de camadas existente entre a que se está a analisar e a preparação do suporte (branco de chumbo) e a pedra (calcite) [19,20,79]. Tal fator, também é justificado pelo aparecimento de uma banda com baixa amplitude correspondente ao Au, sendo esta a camada de aplicação da liga metálica. Os restantes elementos são atribuídos ao bólus

comum, constituído por aluminossilicatos, sendo o Fe o elemento responsável pela coloração castanha alaranjada, podendo conter também ocres [77,83].

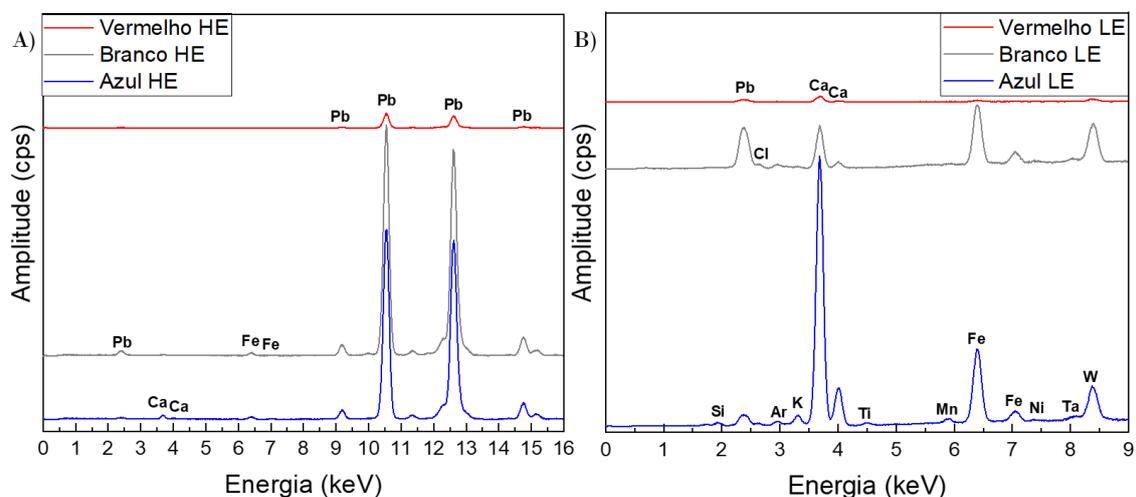


Fig. 3.2.3.8. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_69, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha, branca e azul.

Continuando a análise das amostras da traseira do capitel, a amostra TRS\_69 corresponde à base de apoio do anjo, que em MO apresenta uma estratigrafia completa com muitas camadas de textura granulosa. Analisou-se apenas as camadas com coloração mais compacta, sendo estas a azul exterior, a branca intermédia e vermelha interna.

A camada azul exterior possui como constituintes os elementos Ca, Pb, Si, Cl, K, Ti, manganês (Mn), Fe e Ni. Porém, como era de esperar pelos resultados obtidos anteriormente, este pigmento azul não aparenta ser azurite devido a não conter Cu na sua composição [19,20,79].

A camada branca possui como constituintes os elementos Pb, Fe e Ca. Pelas intensidades e pelo facto de se encontrar perto da camada mais interior que a recolha permitiu obter, pode-se colocar a hipótese de se tratar de uma camada de preparação da superfície de pintura, constituída por branco de chumbo, sendo que o Ca provém provavelmente de vestígios de calcite do suporte pétreo. Por sua vez, a presença do Fe pode ser atribuída às impurezas da própria calcite ou às camadas granulosas superiores [19,20,79].

A camada de coloração vermelha possui um espectro com baixa intensidade de bandas, que pode dever-se à reduzida área de análise pois encontra-se entre duas camadas granulosas. No entanto, conseguiu identificar os elementos Pb, Ca e Fe na sua camada estratigráfica, sendo este último elemento a principal componente responsável pela

pigmentação da camada, podendo ser um óxidos de ferro, visto não existir mais nenhum pigmento a que se possa atribuir tal característica [19,20,79].

As seguintes duas amostras são referentes ao escudo do reino de Aragão existente no lado esquerdo da traseira do capitel, região vermelha representada pela amostra TRS\_71 e região amarela pela amostra TRS\_72.

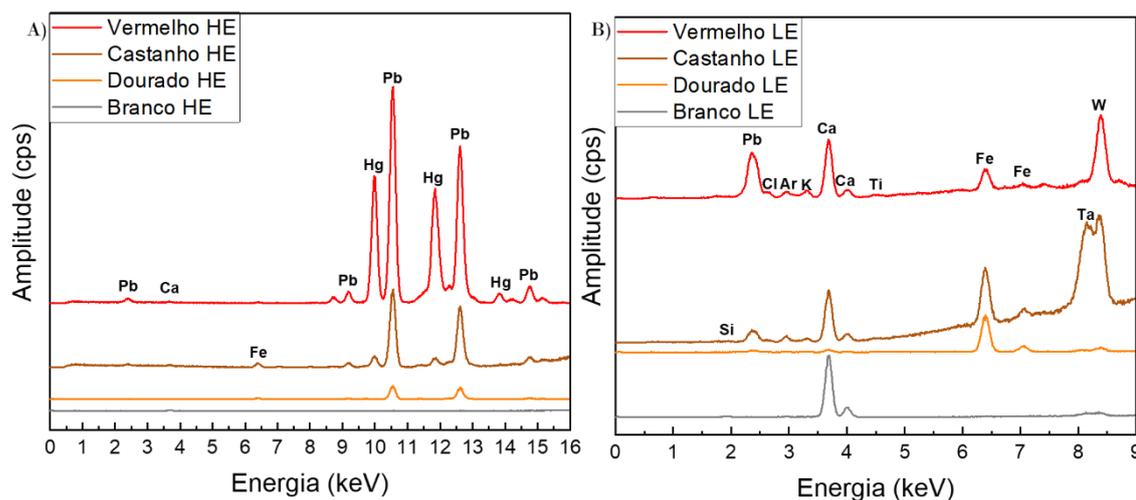


Fig. 3.2.3.9. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_71, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha, castanha, dourada e branca.

A amostra TRS\_71 apresenta uma estratigrafia por MO constituída por: camada exterior vermelha com aspeto envernizado, cinzento granulado, castanho, laranja, liga metálica, bólus, branco e camada com aparência de pedra.

A coloração vermelha contém na sua composição elementar Pb, Ca, Hg, Si, Cl, K, Ti e Fe. Estes dados apontam para a coloração provir do pigmento vermelhão, o que é muito coerente com o período em que se estima ter ocorrido a pintura da obra em análise [19,20,79].

A camada castanha inferior contém na sua constituição de Fe, Hg, Pb, Si, Cl, K, Ca e Ti. Esta camada possui uma tonalidade castanha avermelhada, que pode ser justificada pela riqueza em Fe (acompanhada pela deteção de Ti), o que aponta para que este pigmento seja um óxidos de ferro com vestígios de Hg da camada superior [19,20,79].

A análise da camada dourada faz crer que a técnica de aplicação do ouro foi comum a todo o símbolo e só posteriormente foi realizada a pintura das listas vermelhas. A obtenção de informação foi difícil devido à sua reduzida área, fazendo com que a intensidade espectral da análise fosse muito diminuta, em comparação com as outras camadas em análise. Contudo, apesar do elemento Au ter sido detetado na recolha com baixa amplitude, não é evidente nesta comparação. Foram também identificados os elementos Pb e Fe.

Por fim, a camada branca analisada, também de área reduzida, não aparenta sinais significativos em altas energias mas é notório a detecção do elemento Ca em baixas energias, o que contribui para avançar a hipótese de essa camada corresponder à calcite [19,20,79].

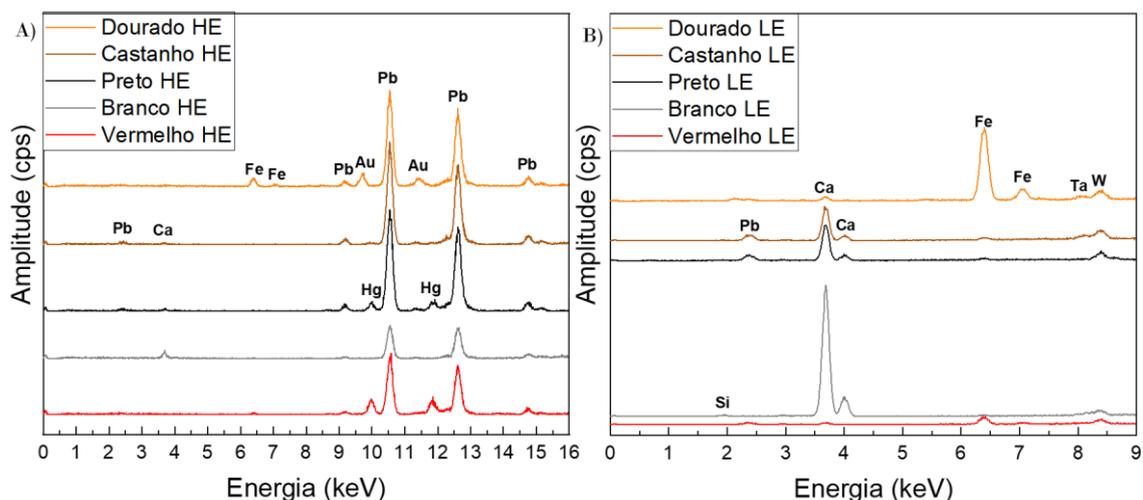


Fig. 3.2.3.10. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_72, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, castanha, preta, branca e vermelha.

Na amostra TRS\_72, a estratigrafia analisada por MO é: liga metálica, camada branca e cinzenta/preta granulada, vermelho, castanho, branco e a camada com aparência de pedra.

A liga metálica de tom dourado foi analisada e apresenta Fe, Pb, Au e Ca. Esta camada de liga metálica é constituída por Au, não apresentando sinais de Ag ou Cu.

As camadas vermelha e castanha podem ser, em conjunto, o bólus para a aplicação de liga metálica, mesmo existindo a camada branca acinzentada entre estas camadas.

A camada vermelha apresenta um conteúdo elementar composto por Pb, Hg e Fe, o que aponta para o pigmento vermelhão ou uma mistura de vermelhão com óxidos de ferro [19,20,79].

A camada castanha é constituída por Pb, Ca e Fe, sendo a amplitude deste último elemento muito baixa para indicar a existência de uma camada de óxidos de ferro. Contudo, esta camada, como é a que está entre o vermelho e a preparação da pedra, pode ser a continuação da camada vermelha, justificada pela baixa amplitude do elemento Fe e os elementos Pb e Ca terem sido detetados pela penetração dos raios-X na camada de tapaporos e pedra, respetivamente. Outra hipótese, é esta camada ser uma camada de cola, cuja cor foi obtida pelo recurso ao pigmento óxidos de ferro [19,20,79].

A análise da camada de coloração branca apresenta na sua composição Ca, Pb, Si e Fe. Com a amplitude das bandas de Ca mais elevada que as de Pb, esta camada muito provavelmente consiste na calcite do suporte da obra e o aparecimento de sinais de Pb é devido a ser a camada de preparação do suporte composta por branco de chumbo [19,20,79].

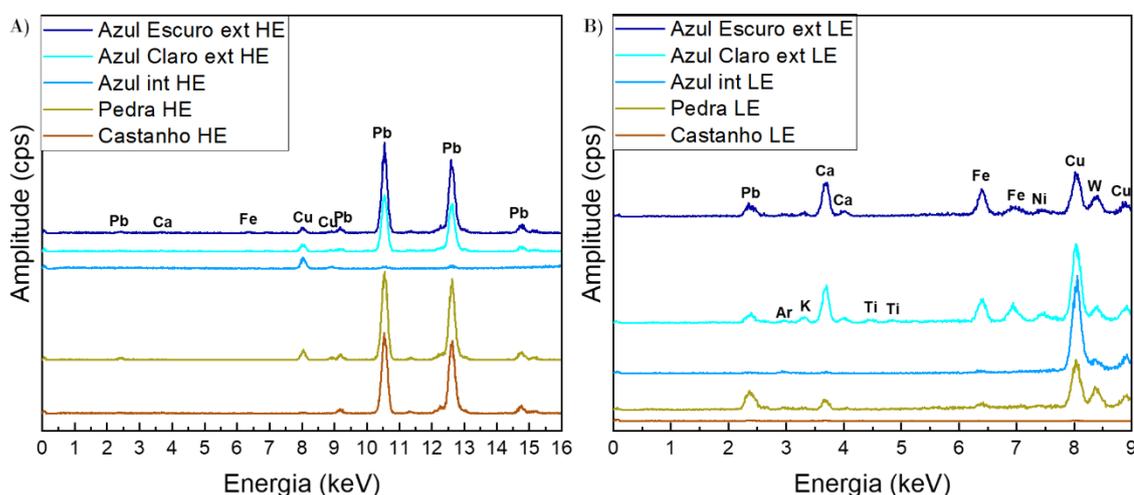


Fig. 3.2.3.11. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_140, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azuis, com aparência de pedra e castanha.

A amostra TRS\_140 recolhida no escudo do reino de Portugal, mais precisamente do escudete azul, apresentou em MO a seguinte estratigrafia: camada exterior envernizada deixando passar duas tonalidades de azul (mais clara e mais escura) dependendo da zona e do desgaste da camada de verniz, castanho, azul granulosa, castanho, branco e camada com aparência de pedra.

Começando pelos dois azuis exteriores, a camada azul clara exterior é constituída por Cu, Pb, K, Ca, Ti, Fe e Ni. Com esta composição, é possível que esta camada seja de azurite, hipótese corroborada pelos resultados obtidos em outras análises com b-XRF para camadas azuis. De referir que apesar do verniz nela evidentemente existente, este permitiu a penetração do raios-X. [19,20,79].

A camada azul escuro exterior apresenta uma composição de Ca, Fe, Cu, Pb, K e Ni. Tal como mencionado para a outra tonalidade existente na mesma camada, esta composição encaixa na possibilidade da utilização do pigmento azurite. Como tal, pode-se propor que a camada seja toda composta por azurite [19,20,79]. Verifica-se que aparenta uma tonalidade mais escura nas zonas em que apresenta mais verniz.

O estrato azul interior tem na sua composição Cu, Pb e Fe. Dos azuis analisados nesta amostra, esta camada é a que possui maior quantidade de Cu e menor de Pb, justificável

pela sua posição estratigráfica interior, pela existência de cristais e pelas camadas exteriores estarem mais clareadas e mais expostas a impurezas exteriores, encontrando-se o pigmento mais disperso e não em cristal [19,20,79].

A camada castanha analisada nesta amostra encontra-se perto do suporte e a sua análise em baixas energias não forneceu informação qualitativa, porém em altas energias pode-se detetar a existência de Pb na sua composição química, podendo evidenciar penetração de raios-X que detetaram a camada de preparação da pedra devido à espessura reduzida desta camada.

Por fim, a camada mais interior com aparência de pedra apresenta na sua composição os seguintes elementos Pb, Cu e Fe, remetendo para ser a camada tapa-poros constituída por branco de chumbo [19,20,79].

A amostra que se segue, TRS\_141, foi recolhida no rebordo dourado do vestido da Rainha, atrás dos cães que se encontram a seus pés.

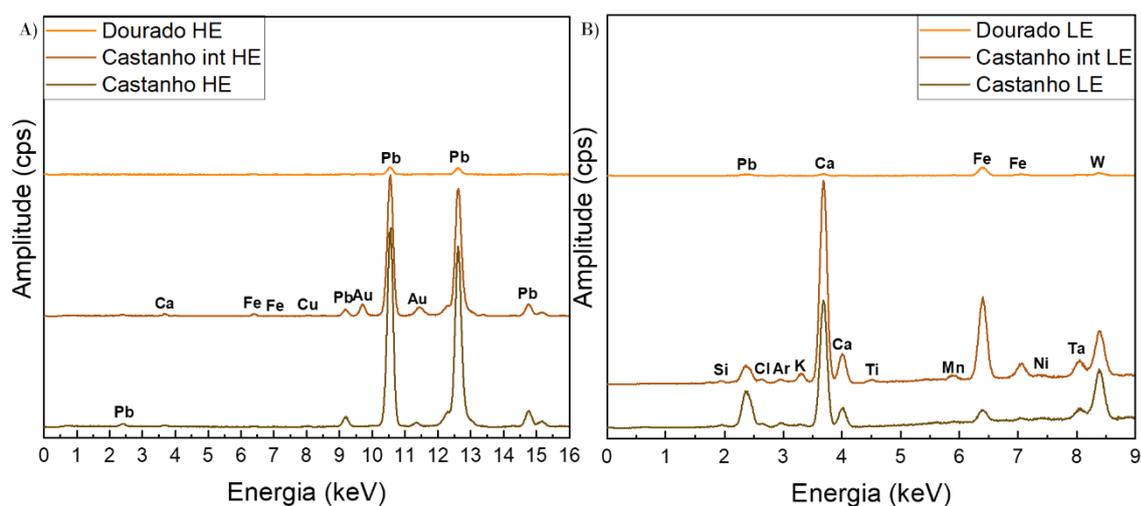


Fig. 3.2.3.12. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_141, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanhas.

No que diz respeito à estratigrafia da amostra (TRS\_141), esta é muito complexa devido à existência de três camadas de liga metálica e respetivas camadas de preparação. Relativamente à camada dourada exterior, é possível afirmar que a sua intensidade espectral, comparativamente com a das restantes camadas analisadas nesta amostra, é muito diminuta, sendo apenas detetável os elementos Pb e Fe, sem a correspondência dos elementos Au, Cu e Ag.

No entanto, a análise de uma camada de bólus, camada castanha interior, com espessura reduzida que permite a penetração de raios-X, revela a presença de Ca, Fe, Cu,

Pb, Au, Si, Cl, K, Ti, Mn e Ni. Com esta informação pode-se confirmar a existência de uma liga metálica contendo Au.

A segunda camada castanha analisada também fornece informação elementar, relativa a todas as camadas, não existindo indício de um elemento maioritário que aponte para a aplicação de uma camada de pigmento com esta tonalidade. É de salientar que o espectro em baixas energias de ambos os castanhos são semelhantes, sendo o bólus castanho o mais intenso, justificável pela melhor penetração e pela maior quantidade intercalada do mesmo tipo de camada, devido à existência de três aplicações de ligas metálicas [27].

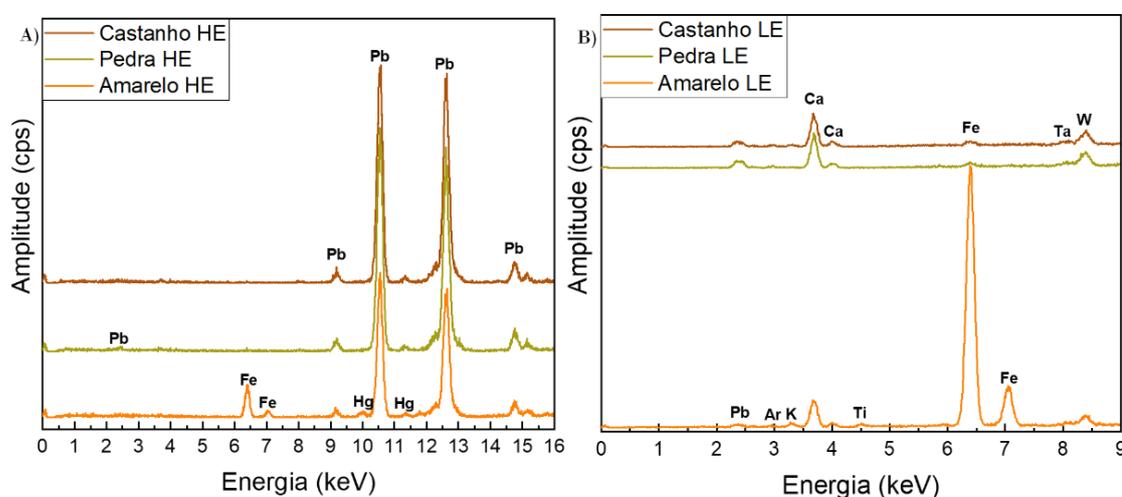


Fig. 3.2.3.13. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_142, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha, com aparência de pedra e amarela.

Novamente uma amostra do escudo de Portugal, neste caso um castelo (TRS\_142), apresentando uma estratigrafia simples: camada amarela envernizada, vermelho granuloso, castanho e camada com aspeto de pedra.

A camada amarela é composta por Fe, Pb, Hg, K, Ca e Ti. As altas amplitudes das bandas correspondentes ao elemento Fe são relevantes para permitir uma correspondência direta com o pigmento utilizado, e de acordo com os resultados obtidos em p-XRF, óxidos de ferro, sendo que o ocre-amarelo pode conter na sua composição goethite, limonite (uma mistura de óxidos hidratados de Fe) ou uma mistura dos dois. No entanto, nesta camada foi também detetado Hg, muito possivelmente pertencente à camada inferior vermelha, indicando a existência de vermelhão [77,83].

A camada castanha analisada é constituída por Pb, Ca e Fe. Apesar da coloração, esta camada apresenta maior amplitude em Ca e Pb que em Fe, podendo ser este o responsável pela coloração observada.

Por fim, a camada de pedra apresenta uma composição de Fe, Pb e Ca, que corresponde à análise da camada de preparação do suporte, constituída por branco de chumbo, e do respetivo suporte, calcite [19,20,79].

As duas amostras seguintes, tal como as TRS\_71 e TRS\_72, TRS\_150 e TRS\_151, são referentes ao escudo do reino de Aragão, neste caso, na jacente do TRS, região amarela, ou de aspeto esbranquiçado, representada pela amostra TRS\_150 e região vermelha pela amostra TRS\_151.

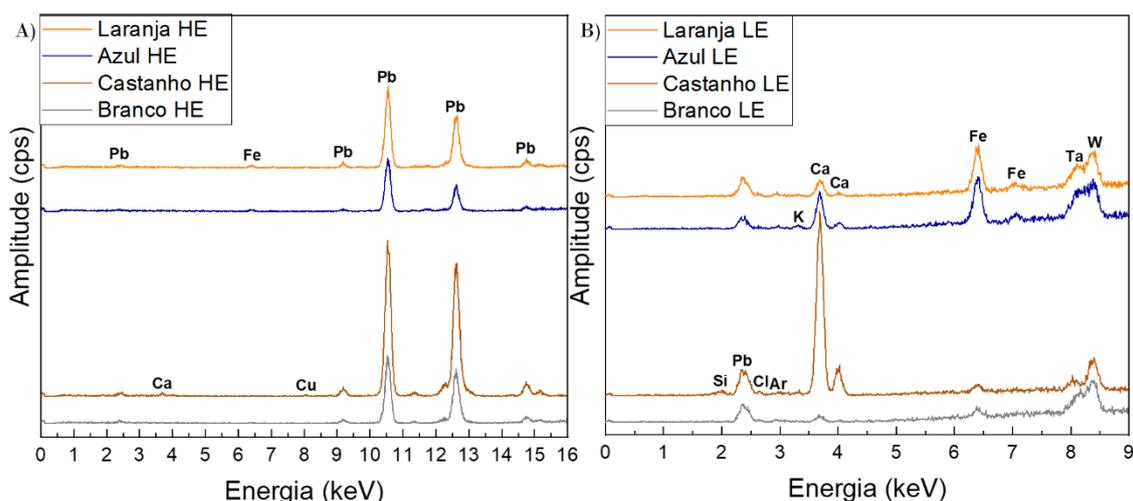


Fig. 3.2.3.14. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_150, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações laranja, azul, castanha e branca.

A amostra TRS\_150 apresenta um tom esbranquiçado, provavelmente devido à aplicação de uma camada de verniz. A estratigrafia é a seguinte: camada de verniz, amarelo, azul granulado, liga metálica, bólus com coloração laranja, castanho, branco e camada de pedra. De referir que a camada de liga metálica, tal como se verificou analogamente na amostra TRS\_72. A análise com o p-XRF apresentou sinal de Fe, o que pode ser explicado, segundo a sua estratigrafia, pelas camadas de bólus e castanhas.

Primeiramente, analisou-se a coloração azul granulada, que apresenta uma composição elementar de Fe, Pb, Cl, K e Ca. Contrariamente ao que era esperado, não foi detetada a presença do elemento Cu [19,20,79,84].

A camada laranja, ou o bólus de preparação para a aplicação da liga metálica, apresenta na sua constituição Fe, Pb, K e Ca. Através das amplitudes das bandas, pode-se

inferir que a coloração pode provir de óxidos de ferro aclarado com branco de chumbo, fora os elementos comuns à composição de bólus de aluminossilicatos [19,20,79].

A camada castanha analisada contém Pb, Ca, Cu, Si, Cl e K. Esta análise não foi esclarecedora quanto à identificação do material/composto utilizado nesta camada. .

Por fim, o branco analisado contém Pb e Ca, sendo a composição justificativa para atribuir esta camada ao pigmento branco de chumbo, que é encontrado recorrentemente como preparação da superfície de pintura [19,20,79].

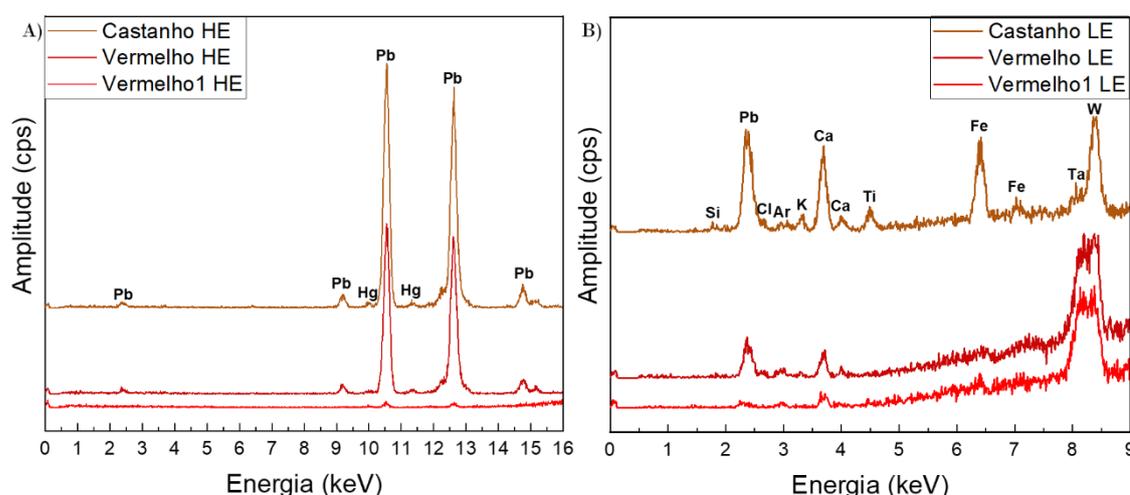


Fig. 3.2.3.15. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_151, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha e vermelhas.

No lado da lista vermelha do escudo (TRS\_151), a sua estratigrafia foi de difícil análise por MO, devido à grande fragmentação apresentada pela amostra. Porém, do que foi possível observar, parece possuir uma camada de verniz, seguida de vermelho mais escuro (vermelho), vermelho mais claro (vermelho1), cinzento granulado, castanho e pedra. Conclui-se, portanto, que a sua estratigrafia é análoga à da última parte apresentada pela amostra TRS\_150, difere das amostras do escudo do reino de Aragão, amostras de TRS\_71 e TRS\_72 devido à sua pintura, nomeadamente ter sido aplicada a coloração vermelha e só depois a liga metálica, na região correspondente ao amarelo. É de mencionar que quando foi analisada por p-XRF esta amostra enquadrava-se na região dos elementos Hg e S, o que aponta para a existência de vermelhão [19,20,77,79,85].

O vermelho mais escuro é constituído por Pb, Hg, Ca e Fe. A deteção do elemento Hg pode confirmar a utilização do pigmento vermelhão, indo ao encontro do resultado obtido por p-XRF. Porém, o sinal correspondente ao elemento Hg é pouco definido. Tal fator pode

ser justificado pela presença da camada de verniz, que lhe é adjacente, que reduz a penetração dos raios-X [19,20,77,79,85].

O vermelho mais claro tem uma composição elementar de Pb, Ca e Fe. Devido ao facto de esta camada apresentar uma tonalidade vermelha diferente da anterior e pela não deteção do elemento Hg, pode ser de um pigmento vermelho sem Hg, que segundo esta composição pode ser um ocre ou vermelho de chumbo (tetróxido de Pb,  $Pb_3O_4$ ) [19,20,79,85].

A camada de pigmento castanho anterior à camada pétreia contém Pb, Hg, Si, Cl, K, Ca, Ti e Fe. A informação recolhida é concordante com um pigmento de óxidos de ferro aclarado com branco de chumbo, ou o próprio pigmento vermelhão pelo sinal de Hg ou ainda a mistura entre os pigmento óxidos de ferro e vermelhão [19,20,79,85]. Por outro lado, o facto de aparecer sinal do elemento Hg pode dever-se à penetração dos raios-X da técnica executada, sendo este parte integrante de outra das camadas da amostra.

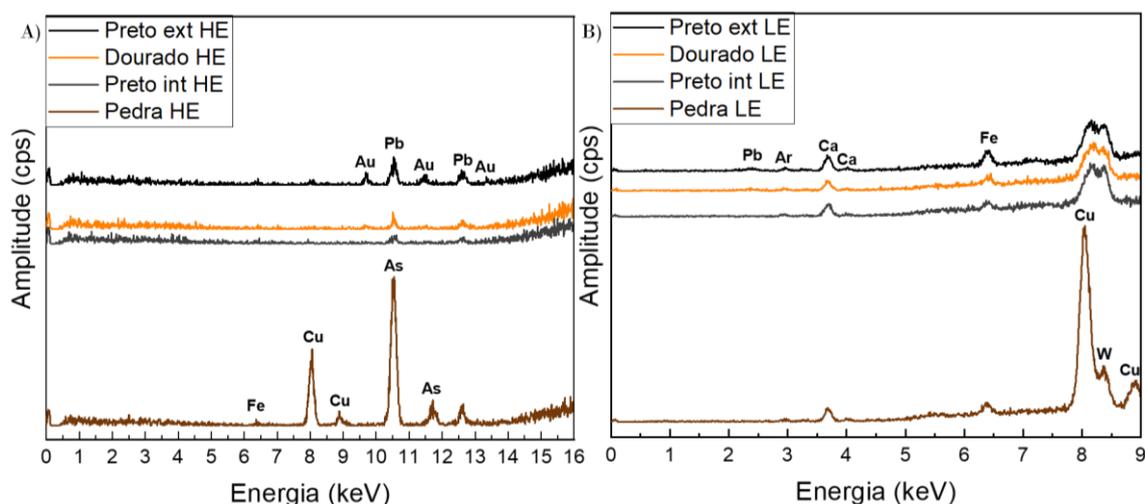


Fig. 3.2.3.16. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_152, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações pretas, dourada e com aparência de pedra.

A amostra TRS\_152 pertence às que foram recolhidas na zona da coroa da Rainha, com elevada fragmentação, e remete para a última parte da estratigrafia da pintura existente, uma vez que apenas se deteta uma das sete camadas de liga metálica identificada por MO: liga metálica, preto (preto exterior), laranja, vermelho, preto (preto interior) e camada com aparência de pedra. De mencionar que esta amostra em p-XRF se enquadrrou na região com o elemento Au.

A camada de liga metálica analisada apresentou uma intensidade espectral muito reduzida em comparação com as outras camadas analisadas nesta amostra, o que dificulta

a sua análise qualitativa, porém foram detetados os elementos Ca e Fe. O Au apareceu de forma evidente no espectro obtido.

A camada preta, a seguir à liga metálica, apresenta na sua composição os elementos Cu, Au, Pb, Ca e Fe. Os pigmentos pretos, recorrentemente, têm como principal elemento o carbono (C), não sendo possível a sua deteção por XRF (por limitações de deteção do aparelho), contudo também existem outros pigmentos desta coloração que têm como principal componente o elemento Pb, o pigmento galena (sulfato de Pb (II), PbS) e o pigmento plattnerite (dióxido de Pb,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>). Porém, as bandas deste elemento para a amostra em questão não são evidentes, contrariamente ao observado para as amostras anteriores [20,86,87,96]. Foi também possível identificar o Au da camada superior de liga metálica, devido à penetração de raios-X.

A camada de coloração preta interior apresenta também um espectro de baixa intensidade, devido à reduzida área de análise. A sua constituição química é de arsénio (As), Pb, Ca e Fe. Esta amostra foi a única até agora a apresentar o elemento As, que nesta técnica é detetável pela sua segunda banda visto ser a primeira comum ao elemento Pb [19,20,79]. Este elemento é comumente associado a pigmentos amarelos e vermelhos, podendo aparecer em camadas de bólus para aplicação da camada de liga metálica.

Por fim, a camada com aparência de pedra contém como elementos Fe, Cu, As, Pb, K e Ca. Esta camada apresenta uma elevada intensidade nas bandas do elemento Cu, em baixas energias, e do elemento As, em altas energias, isto pode dever-se à penetração de raios-X e o elemento Cu pertencer à camada preta anteriormente mencionada, e a camada de aparência pedra ter sido preparada com uma camada de preparação amarela “ouro-pigmento” ou vermelha “realgar”, à base de sulfitos de Ar, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, respetivamente [19,20,79,88].

Por forma a comparar tais resultados, principalmente o facto de ter sido detetada a presença de As, recolheu-se a amostra TRS\_191003.

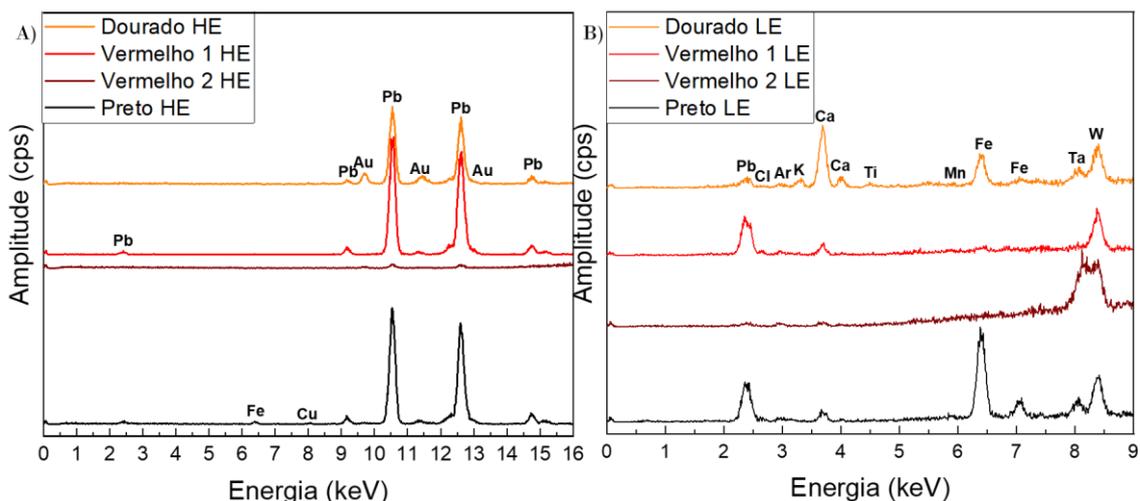


Fig. 3.2.3.17. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_160, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, vermelhas e preta.

Esta amostra é também proveniente de um adereço da Rainha, neste caso do seu bordão de peregrina (TRS\_160). Esta amostra encontra-se muito fragmentada e com uma estratigrafia pouco fidedigna, porém foi possível detetar a camada de liga metálica, duas camadas de tonalidades vermelhas diferentes e camada preta, que foram então as analisadas por esta técnica.

A camada de liga metálica contém Pb, Au, Cl, K, Ca, Ti, Mn e Fe. Esta composição é muito semelhante à já referida em análises anteriores para as ligas metálicas, com a exceção de que os elementos Cu e Ag não foram identificados.

O primeiro vermelho analisado apresenta uma composição de Pb e Ca, remetendo para uma possível utilização do pigmento vermelho de chumbo, devido à não identificação do elemento Hg e à alta intensidade das bandas de Pb, tanto em altas como em baixas energias. Caso semelhante para o segundo vermelho que, apesar da baixa intensidade espectral, contém Pb, Ca e Cu, o que, analogamente, remete para o pigmento vermelho de chumbo [19,20,79]. O aparecimento do elemento Cu pode ser devido à sua proximidade com a camada do pigmento preto.

Para a camada preta analisada foi detetado Pb, Ti, Fe, Cu, Ca e Mn. Esta camada é semelhante à camada inferior à liga metálica na amostra TRS\_152, com exceção do elemento As, podendo ser um pigmento preto de Pb. No entanto é pouco provável que o seja devido à utilização comum do preto de carbono, não detetável por XRF [94]. Contudo, tendo em consideração a elevada amplitude das bandas de Fe, principalmente em baixas energias, pode-se avançar com a hipótese de que o pigmento preto usado possa ter sido

proveniente do aquecimento de um óxidos de ferro, vermelho natural, a baixas temperaturas, descrito por Piovesan *et al.* [4].

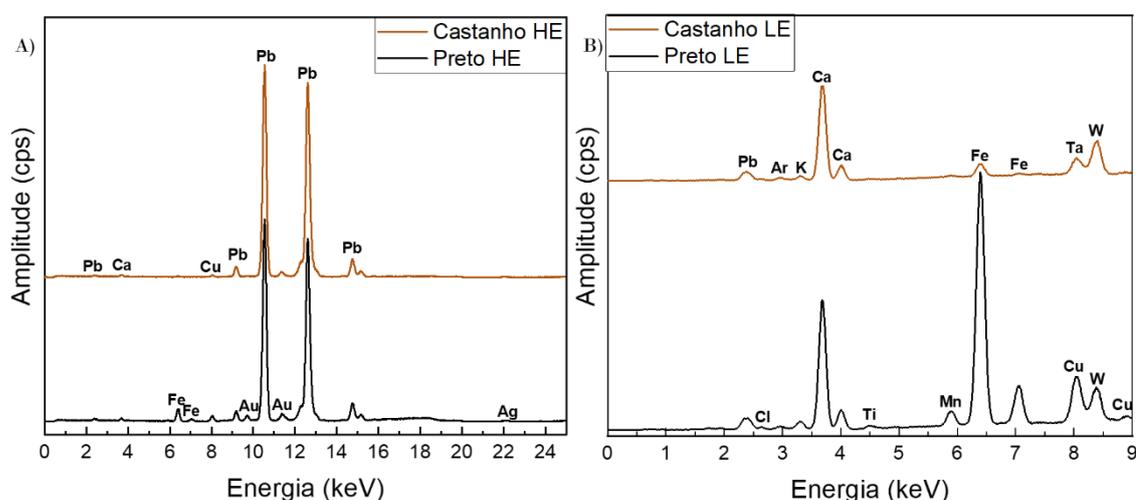


Fig. 3.2.3.18. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_163, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha e preta.

Esta análise corresponde a outro adereço do jacente da Rainha, mais especificamente o saco de esmolas. A análise microscópica da amostra TRS\_163 permitiu verificar que é muito compacta, porém foi possível visualizar a camada exterior preta, de subtom azulado, e a camada interior castanha, idêntica a uma preparação, para a qual se obtiveram espectros de elevada resolução. Esta amostra ao ser analisada por p-XRF enquadrou-se na região do elemento Fe, o seu contaminante Ti e Ag.

A camada exterior, de coloração preta, apresenta Pb, Ca, Fe, Cu, Au, Ag, Cl, K, Ti e Mn. Uma vez que há grande probabilidade de existirem ligas metálicas na camada inferior, executou-se uma análise semi-quantitativa aos elementos Au ( $62,25 \pm 1,68$ %), Ag ( $9,26 \pm 1,25$ %) e Cu ( $28,48 \pm 0,99$ %). Desta análise, conclui-se que a percentagem atribuída ao Cu é mais elevada que o esperado, tal pode dever-se à subtonalidade da camada preta, através da utilização do pigmento azurite [19,20,79]. A elevada amplitude obtida nesta análise para o elemento Fe pode ser devido à penetração dos raios-X, que deteta o Fe existente nas camadas de bólus da aplicação da liga metálica e/ou deste pigmento resultar da queima de óxidos de ferro vermelho, com uma mistura de azurite para obter o subtom [19,20,79].

A camada castanha contém Pb, Ca, Cl, K e Fe. Com esta composição, há a possibilidade de a amostra ser justificável presença do elemento Fe (óxidos de ferro), porém apresenta conter vestígios da camada de pedra, onde foi possível detetar preparação (branco de chumbo) e pedra (calcite).

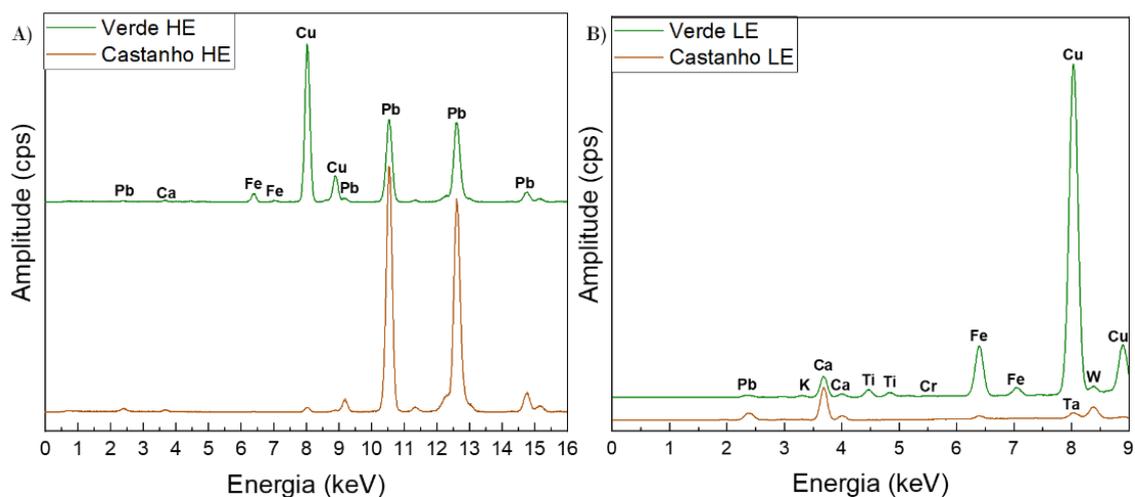


Fig. 3.2.3.19. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_165, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações verde e castanha.

A amostra TRS\_165 é proveniente da parte interior do capitel de pigmentação esverdeada, que apresenta uma estratigrafia de camada verde com subtom amarelo, camada preta, azul granuloso e camada castanha/laranja.

A camada esverdeada apresenta uma constituição de Pb, Ca, Fe, Cu, K, Ti e Cr. Esta composição aponta para a aplicação do pigmento malaquite ou da decomposição do pigmento azurite provocado por fatores externos [76,84,89].

A análise da camada castanha alaranjada apresenta uma composição química de Pb, Ca, Cu e K. Esta composição é respeitante à camada de preparação de branco de chumbo e da camada com aparência de pedra de calcite, não havendo grande informação sobre a camada em análise, visto que era de se esperar uma maior intensidade das bandas do elemento Fe [19,20,79].

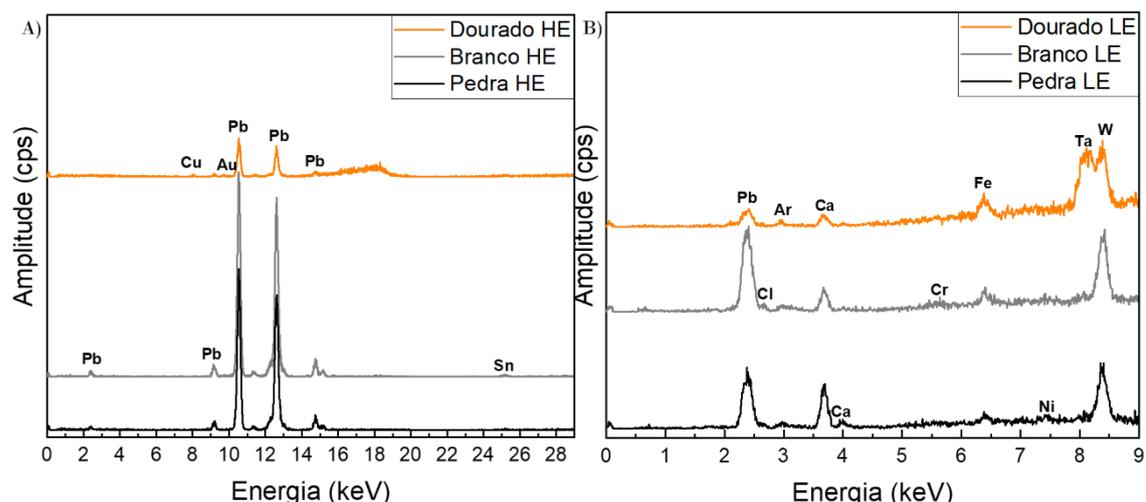


Fig. 3.2.3.20. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_168, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, branca e com aparência de pedra.

A amostra TRS\_168 corresponde ao pormenor central do capitel, na sua parte interior, e identificou-se por MO a sua estratigrafia: camada de liga dourada, bólus, branco, verde, vermelho, liga dourada, bólus e camada de pedra.

A análise da camada de liga metálica exterior, permitiu identificar a presença dos elementos Cu, Pb, Au, Ca e Fe. Esta composição prova que a liga metálica contém Au.

A camada branca intermédia contém Pb, Cl, Ca, Cr e estanho (Sn) (em altas energias pelo valor de 25,2keV). Esta camada pode ser branco de chumbo misturado com calcite, devido às elevadas amplitudes das bandas respeitantes para estes elementos. A coloração verde pode ter sido obtida a partir da mistura de um pigmento azul com um pigmento amarelo, nomeadamente o pigmento amarelo de chumbo e estanho (estanato de chumbo (II),  $Pb_2SnO_4$ ), ou uma mistura entre o pigmento amarelo mencionado com o pigmento verde de Cr (óxido de crómio,  $Cr_2O_3$ ) [19,20,79].

Por fim, a camada de pedra apresenta na sua constituição Pb, Ca, Fe e Ni. Esta composição elementar é comum à mesma camada analisada em amostras anteriores, onde se pode identificar a preparação do suporte, pelo Pb do branco de chumbo, e o suporte da pintura, pelo Ca da calcite [19,20,79].

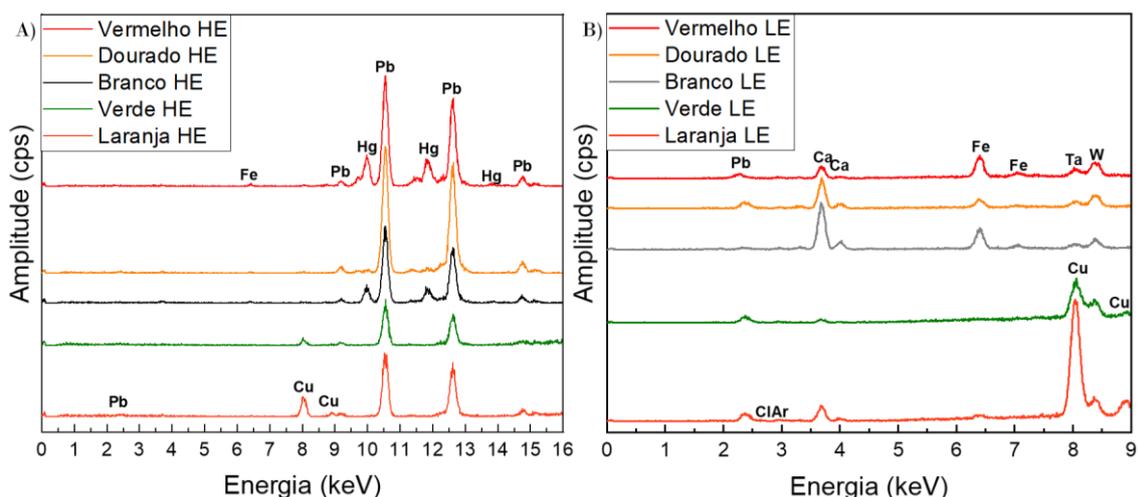


Fig. 3.2.3.21. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_171, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha, dourada, branca, verde e laranja.

Da almofada onde repousa a cabeça da Rainha Santa Isabel, foi extraída a amostra TRS\_171, que é a que apresenta uma maior variedade de camadas coloridas, apresentando uma estratigrafia por MO já mencionada em 3.2.1. *Microscopia Ótica*. Da análise *in situ* com p-XRF, esta amostra enquadra-se no setor de elementos como Hg, S e Au, apontando para a presença do pigmento vermelhão e de uma liga metálica.

A análise à liga metálica permitiu a identificação dos elementos Cu, Pb, Ca e Fe, porém os elementos Au e Ag não foram identificados, já tendo acontecido situação idêntica na análise da amostra TRS\_152, em que apenas a camada onde foi aplicada a liga metálica possibilita a deteção do elemento Au.

A camada vermelha exterior tem uma composição elementar de Fe, Cu, Pb, Hg e Ca. Desta análise e em concordância com as análises realizada por p-XRF, pode-se supor com grande certeza que o pigmento vermelho é vermelhão [19,20,79].

A camada de branco, com consistência gelatinosa, revela a existência de Pb, Hg, K, Ca e Fe. Com tal identificação, pode ser uma camada de mistura de calcite e branco de chumbo com uma camada fina de verniz, para conferir textura [19,20,79]. Quanto à deteção do elemento Hg, este pode existir numa camada inferior a esta.

A camada de coloração laranja é constituída por Cu, Pb, Cl, Ca e Fe. Esta camada pode dever a sua coloração a um óxidos de ferro aclarado com branco de chumbo e a existência de bandas de Cu muito intensas podem justificar-se pela proximidade estratigráfica da camada sob análise com a camada inferior de tonalidade verde [19,20,79].

Por fim, a camada verde analisada, não sendo possível a distinção da tonalidade clara e escura, contém os elementos Cu e Pb, sendo altamente provável que corresponda ao pigmento verde malaquite aclarado com o pigmento branco, branco de chumbo [19,20,79].

As próximas quatro amostras correspondem a recolhas de pinturas dos anjos da jacente na TRS.

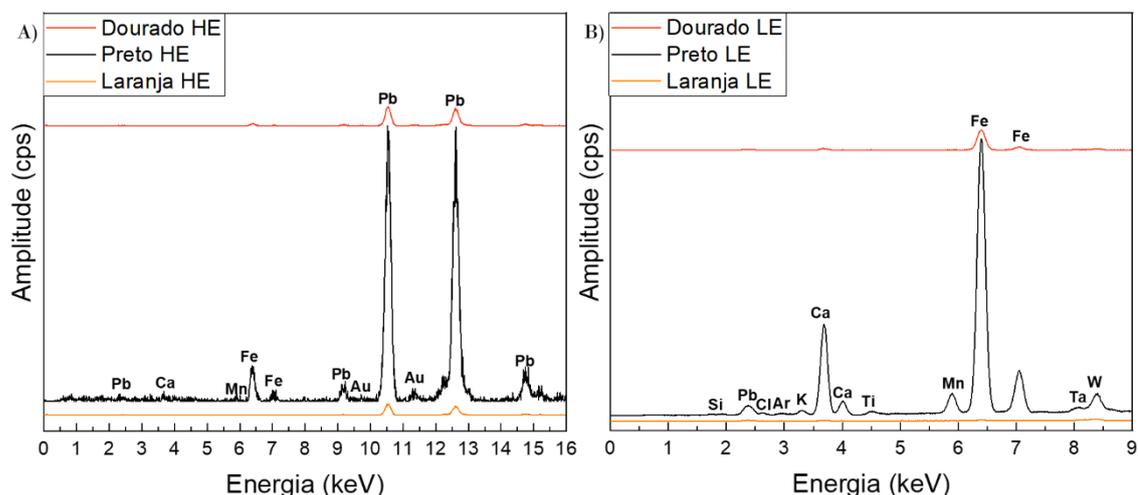


Fig. 3.2.3.22. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_176, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada, preta e laranja.

A amostra seguinte é pertencente ao cabelo encaracolado do anjo, TRS\_176, sendo que a observação por MO da estratigrafia deste elemento da jacente ser composta por: camada preta com subtom castanho e azul, liga metálica, bólus e laranja. Esta amostra em p-XRF apresentou indícios de conter os elementos Fe e Ti.

Na amostra preta, identificaram-se os elementos Ca, Mn, Fe, Au, Pb, Si, Cl, K, Ti e Cu. A composição obtida pode justificar o subtom acastanhado, devido à elevada amplitude das bandas do elemento Fe, óxidos de ferro; e o subtom azulado devido ao elemento Cu [19,20,79]. Contudo, o suposto subtom pode ter sido a coloração original da camada exterior e a coloração escurecida obteve-se pela degradação promovida por fatores externos. O elemento Au foi detetado por penetração dos raios-X na camada de liga metálica existente por baixo da camada em análise.

A camada de liga metálica analisada, por ser interior, apresenta um espectro de baixa intensidade devido à sua reduzida área de análise. Porém, é possível identificar os elementos Pb, Ca e Fe. Contudo, não se deteta o elemento Au.

Por fim, a camada laranja interior, camada final detetável desta amostra, apresenta os elementos Pb, Ca, Ti e Fe. Apesar da baixa amplitude espectral comparada com as restantes

camadas analisadas nesta amostra, é provável que a sua coloração laranja seja devida ao elemento Fe, óxidos de ferro, aclarado com o elemento Pb, branco de chumbo [19,20,79].

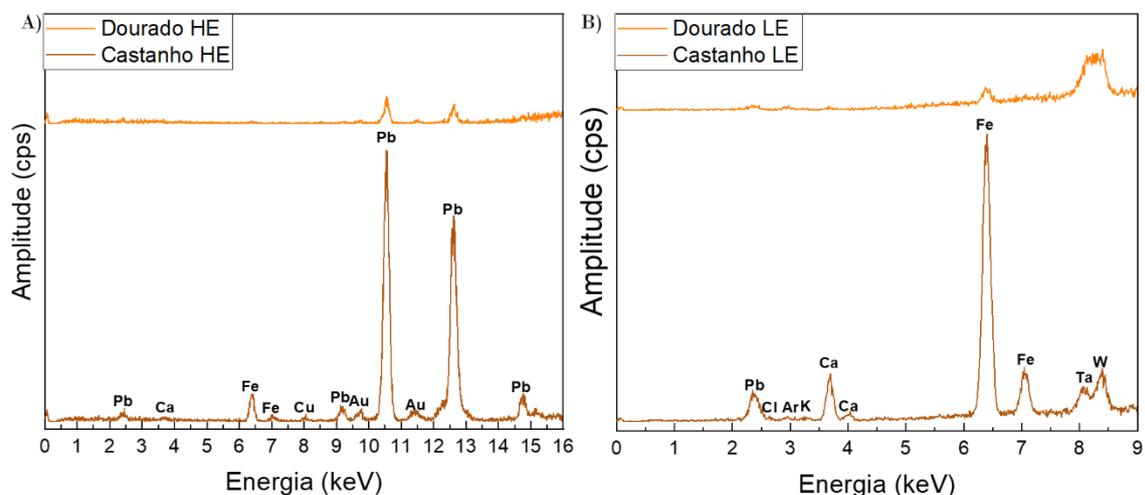


Fig. 3.2.3.23. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_179, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanha.

A amostra TRS\_179 foi recolhida na veste do anjo, perto dos caracóis analisados na amostra anterior TRS\_176. Através da sua análise pela técnica de MO, pode-se recolher informação sobre a sua estratigrafia, sendo esta: liga metálica, camada de bólus, castanho e pedra.

A liga metálica, quando analisada, apresentou ser constituída por Fe, Au, Pb e Ca, sendo confirmada a existência de liga metálica com a identificação do elemento Au.

A camada de bólus de aplicação da liga metálica (camada castanha) possui uma constituição de Pb, Ca, Fe, Cu, Au, Cl e K. Esta composição é comum neste género de preparações de coloração acastanhada, aluminossilicatos com Fe, e pode detetar Au devido à penetração de raios-X na camada mais exterior, a camada da liga metálica [27].

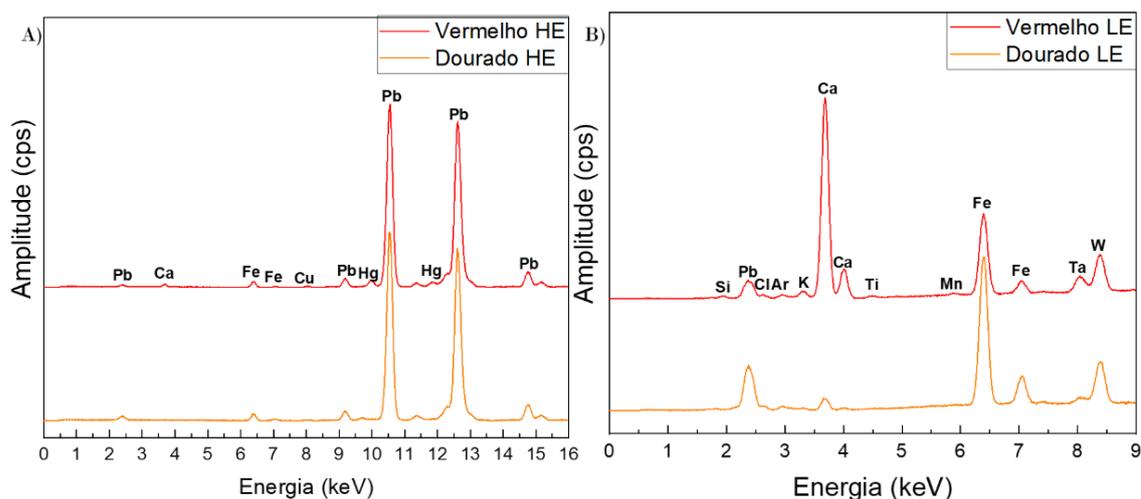


Fig. 3.2.3.24. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_180, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações vermelha e dourada.

A amostra TRS\_180 localiza-se na asa do anjo na jacente da Rainha apresenta uma estratigrafia, analisada por MO, de camada vermelha envernizada, preto, liga metálica, bólus, castanho e camada com aparência de pedra. Revela-se, assim, que neste pormenor decorativo do túmulo já houve possivelmente Au, antes da coloração atual e foi garantida a eliminação desta tonalidade através da camada de coloração preta.

A camada exterior de coloração vermelha apresenta uma constituição de Pb, Ca, Fe, Cu, Hg, Si, Cl, K, Ti e Mn. Com a identificação do elemento Hg, tendo em conta a coloração da camada e apesar de se encontrar com uma camada de verniz por cima, pode-se concluir que o pigmento desta camada estratigráfica é vermelhão [19,20,79].

A camada de liga metálica interior possui como componentes principais Pb, Fe e Ca. Sem a identificação dos elementos Au, Ag ou Cu, a possibilidade desta camada ser uma liga metálica torna-se diminuta, porém pode ser uma camada amarela, aplicada propositadamente para imitar a tonalidade do ouro, através de uma mistura de óxidos de ferro com branco de chumbo [19,20,79].

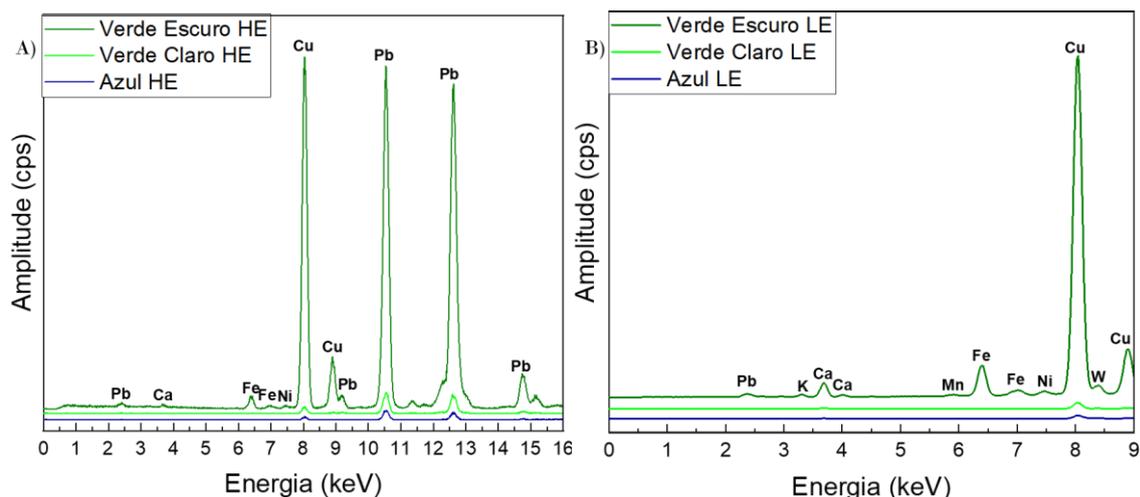


Fig. 3.2.3.25. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_182, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações verdes e azul.

A seguinte amostra, TRS\_182, foi recolhida na veste do anjo da jacente da Rainha, na parte inferior do mesmo, e, ao ser analisada por MO, apresenta uma estratigrafia composta por: camada azul com verniz, camada verde (possuindo duas tonalidades, uma escura e uma clara), camada castanha, camada branca, camada laranja, camada castanha e camada que aparenta ser pedra.

A camada azul apresenta uma composição elementar de Cu e Pb. Pode-se justificar a baixa amplitude espectral pela espessura da camada de verniz, que ao ser considerável, não permite uma análise qualitativa completa. É provável que esta camada seja composta pelo pigmento azul azurite [19,20,79].

A camada verde clara, devido à sua área reduzida e à proximidade com a camada azul envernizada, apresenta um espectro com baixa intensidade, mas é possível detetar-se Cu e Pb. Esta camada estima-se que corresponda à degradação da azurite em malaquite, promovida por fatores externos, tais como humidade, ou ser mesmo malaquite [76,84,89].

A camada verde escura, mesmo a seguir à azul, contém Pb, Ca, Fe, Ni, Cu, K e Mn. Desta composição, pode-se aferir, que se trata do pigmento verde malaquite ou uma consequência da degradação por fatores externos do pigmento azurite em malaquite [76,84].

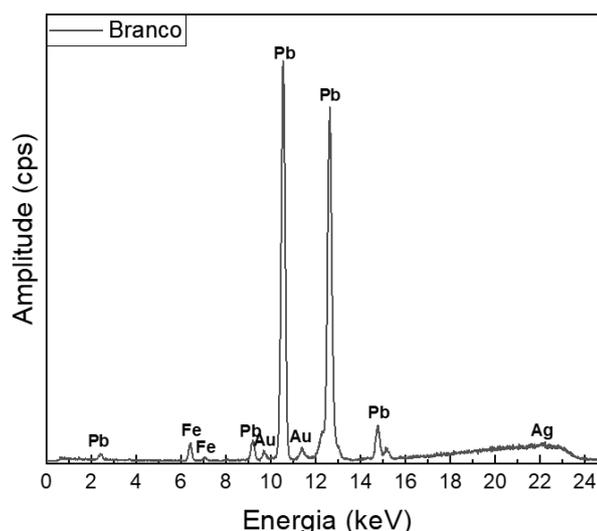


Fig. 3.2.3.26. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_186, em alta energia (50 keV), para a coloração branca brilhante.

A amostra TRS\_186 foi a última a ser analisada por esta técnica. Devido à leitura da ata de abertura do TRS em 1612, afirmando que a peça do turíbulo se encontrava prateada, pretendeu-se aferir a composição da mesma. A análise por MO forneceu uma estratigrafia incompleta: com camada de liga metálica esbranquiçada, uma camada vermelha, algo indeterminado pela forma compacta como a peça se encontrava, novamente uma camada vermelha, uma preta e outra camada da mesma liga. A análise por b-XRF foi apenas realizada para altas energias devido a ser esta gama energética que permite identificar os característicos elementos constituintes de uma liga metálica.

Sendo assim, a camada esbranquiçada exterior é constituída por Pb, Au e Ag. Após esta análise qualitativa, submeteu-se a mesma camada a uma análise semi-quantitativa para averiguar a percentagem existente dos elementos base de uma liga metálica de Au: Au ( $36,95 \pm 2,29$ %), Ag ( $59,36 \pm 5,14$ %) e Cu ( $3,68 \pm 1,02$ %), este último elemento mesmo não aparecendo na análise qualitativa foi adicionado por ser um elemento base da composição da liga. Com este estudo pode-se concluir que, efetivamente, o elemento Ag apresenta uma percentagem maior que a dos restantes elementos, podendo-se afirmar que é uma camada de liga metálica rica em Ag, como o caso da amálgama, ou ter sido uma aplicação direta de Ag na camada de preparação vermelha. Porém, foi detetado Au, não obstante este poderia ser detetado por ser parte integrante da camada interior de liga metálica com Au [90].

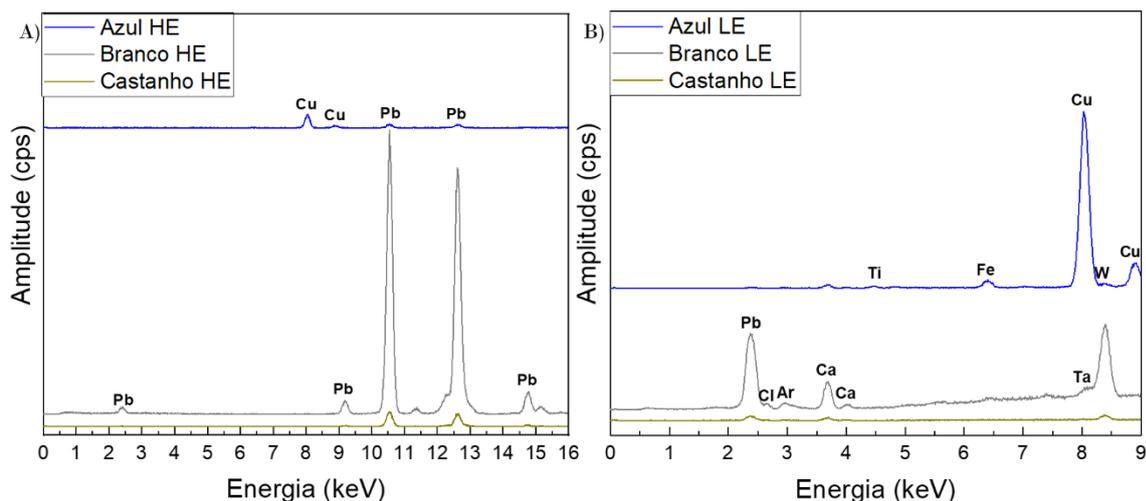


Fig. 3.2.3.27. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_205, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações azul, branca e castanha.

Esta amostra, TRS\_205, localiza-se num nicho de uma das laterias do TRS e, por via de análise de MO, apresenta uma estratigrafia muito simples: camada branca, azul escura, castanha e pedra. Só com base nesta informação pode-se afirmar que os nichos já foram azuis, como representação do céu, mas foram tapados com uma camada grossa de pigmento branco.

Ao analisar-se a camada branca pode-se identificar os elementos Pb, Cl e Ca. Devido à elevada intensidade das bandas de Pb em comparação com as de Ca, pode-se inferir que a camada exterior é constituída pelo pigmento branco de chumbo [19,20,79].

A camada interior azul apresenta na sua composição elementar Cu, Pb, Ca, Ti e Fe. Com esta composição elementar, pode-se afirmar que esta informação é concordante com uma camada da pigmentação de azurite [19,20,79].

A camada castanha foi a mais difícil de obter um espetro com uma intensidade espectral razoável, devido a ser de acesso difícil e com área reduzida, quando se compara com os espetros das camadas anteriormente mencionadas.

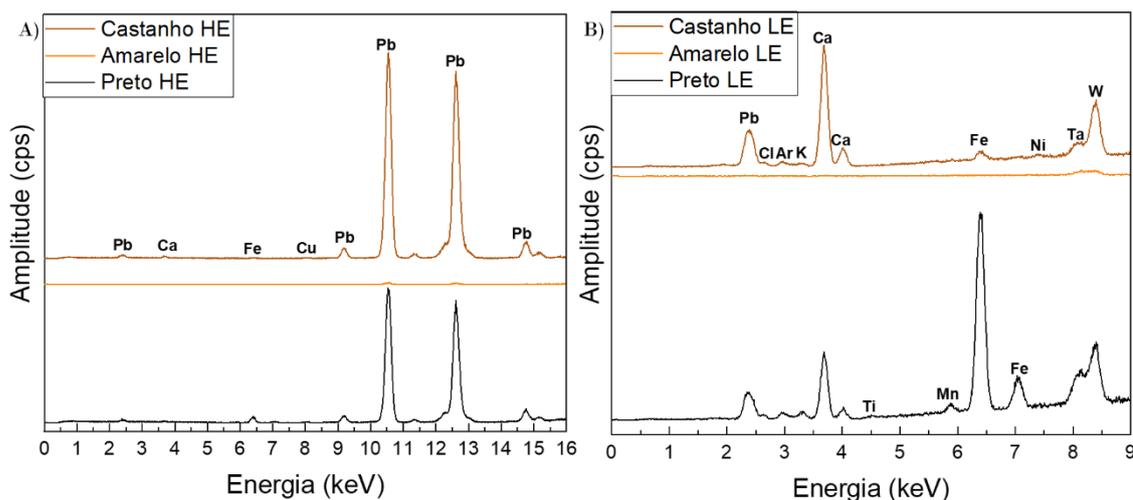


Fig. 3.2.3.28. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_191003, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações dourada e castanha.

Recolhida como forma de averiguar a identificação do elemento As na amostra TRS\_152 da coroa da Rainha Santa, a amostra TRS\_191003 foi analisada por MO, cuja estratigrafia complexa devido às sete camadas de liga metálica existente foi exposta em 3.2.1. *Microscopia Ótica*, e por b-XRF. Apesar dos resultados apresentados, foi submetida à técnica de SEM para se analisar a composição das ligas metálicas, informação que não é possível obter por espectroscopia micro-Raman.

A análise à camada exterior da liga metálica identificou Pb, Ca, Fe, Cu, Au, Hg, Ag, Si, Cl, K, Ti, Cr, Mn e Ni. Desta análise, foi obtida a confirmação, a primeira qualitativa com ampliações muito maiores que o do p-XRF, da existência de uma liga metálica à base de três elementos distintos. O elemento Hg detetado em altas energias pode ser constituinte da camada de bólus [19,20,27,79].

A análise da camada castanha, ou bólus de preparação para a aplicação da liga, apresenta na sua composição química Fe, Pb, Au, Ca e Mn. Devido à elevada amplitude apresentada para o elemento Fe, e em concordância com outras camadas semelhantes, pode-se concluir que o bólus contém Fe, atribuindo a esta camada uma coloração castanha [27]. Verifica-se também a presença do elemento Au, que ocorreu graças ao potencial de penetração dos raios-X e da abundância de ligas metálicas contendo Au nesta amostra.

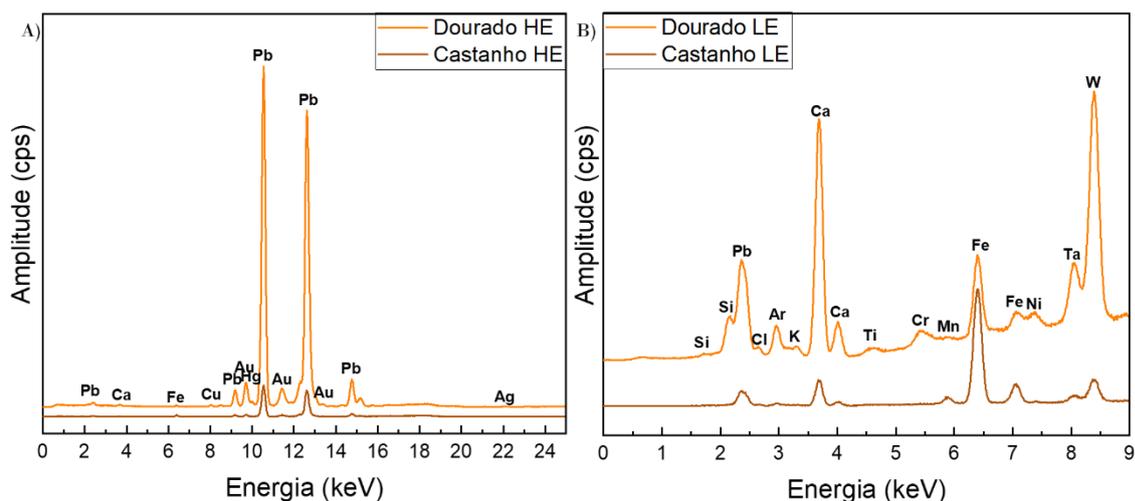


Fig. 3.2.3.29. - Espectros de b-XRF da amostra TRS\_191004, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações castanha, amarela e preta.

A última amostra a mencionar é da concha de Santiago existente na sacola da Rainha, TRS\_191004, que apresenta uma estratigrafia sem dourados, o que não era de esperar tendo em conta a sua simbologia. A estratigrafia observada é preto envernizado, vermelho, amarelo, castanho e pedra.

A análise da camada preta exterior possibilita a identificação de Pb, Fe, Cl, K, Ca, Ti e Mn. Esta composição elementar tem vindo a ser semelhante em camadas pretas e escurecidas analisadas em TRS\_160, TRS\_163, TRS\_176 e TRS\_180. Apesar de já terem sido apresentadas possíveis justificações para a deteção do elemento Pb, é de salientar que o elemento Mn é também ele recorrente neste género de camadas. Sendo assim, uma possibilidade é esta camada corresponder ao pigmento preto de óxido de manganês (IV) ( $MnO_2$ ), pigmento sintético detetado aproximadamente 2000 AC, em pinturas de cavernas do norte de Espanha e sul de França, sendo este obtido a partir da queima de ocre natural e mistura com o mineral Mn para se produzir o pigmento preto [91,92]. A identificação na camada preta do elemento Fe pode tanto dever-se à queima de ocre com Mn, como também à penetração de raios-X, que pode ter detetado esse elemento em outras camadas, como por exemplo as de tonalidade vermelha e castanha.

A camada amarela analisada, mesmo sendo o espectro com a intensidade menor de todas as camadas analisadas nesta amostra, devido à sua reduzida área de análise, contém sinal do elemento Pb, em altas energias, podendo indicar a utilização de um pigmento contendo Pb apenas, como é o caso do pigmento amarelo massicote (óxido de chumbo (II),  $PbO$ ) [20,93].

Por fim, a camada castanha apresenta uma composição química contendo Pb, Ca e Fe. Era esperado a constituição desta camada coincidir com a de outras camadas castanhas, isto é, ser o pigmento óxidos de ferro. No entanto, neste espectro o pico do Fe é muito pouco intenso.

Com esta técnica analítica foi possível recolher informação significativa sobre as camadas estratigráficas existentes, tais como castanhos, pretos e brancos. Não obstante, os pigmentos contendo o elemento Cu como principal componente, tais como azurite e malaquite, são ainda incertos, pois há outros pigmentos destas tonalidades contendo Cu na sua composição.

Após a análise das amostras pré-selecionadas de MO pela técnica de b-XRF, procedeu-se a uma terceira seleção das que apresentam área disponível e variedade de coloração e estratigrafia, com exceção de ligas metálicas, para serem analisadas através de espectroscopia micro-Raman. As 10 amostras escolhidas foram as seguintes: TRS\_28, TRS\_29, TRS\_30, TRS\_65, TRS\_71, TRS\_72, TRS\_142, TRS\_163, TRS\_171; e para a técnica de SEM, sendo o principal critério a existência de ligas metálicas, foram selecionadas após a análise de MO, p-XRF e b-XRF 3 amostras: TRS\_186, TRS\_201 (não admitida para b-XRF, por já ter sido analisada pelo Mestre João Coxito, na evidência de possuir 4 camadas interiores analisou-se a mais exterior) e TRS\_191003 [51].

#### 3.2.4. Espectroscopia micro-Raman

A técnica de espectroscopia micro-Raman é muito versátil, fornece informação qualitativa ao nível molecular das amostras em análise, sendo reconhecida pela combinação de alta reprodutibilidade, alta sensibilidade e a não destruição das amostras. Por estas razões é amplamente utilizada na área de conservação e restauro [94,95].

A sua aplicação neste estudo permitiu, sem qualquer tipo de preparação da amostra, a identificação de pigmentos inorgânicos e material orgânico, como é o caso dos vernizes [95].

Os espectros recolhidos em micro-Raman foram obtidos com um tempo de aquisição de 60 seg, numa área espectral total de 80 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e uma potência de laser variável. Os pigmentos foram identificados pela comparação entre os dados obtidos e uma base de dados [19,20,79].

Seguidamente, são apresentados e discutidos os resultados obtidos por esta técnica nas 10 amostras pré-selecionadas.

Em primeiro lugar foram analisadas três amostras provenientes da face lateral do TRS, nomeadamente da zona do calvário, a TRS\_28 anteriormente apresentou na camada de azul exterior (azul 1) um intenso sinal para o Pb, evidenciando ser a camada com maior inclusão de branco de chumbo para o aclaramento do pigmento azurite. Pela técnica de micro-Raman, é comprovada esta hipótese com o aparecimento da banda característica do pigmento branco, branco de chumbo, a  $1056\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.2.4.1.A), podendo-se afirmar que a coloração observada é o resultado da mistura de pigmentos branco e azul [19,20,79].

Ao aumentar a intensidade do laser verde, o pigmento em análise iniciou o processo de queima, tendo ocorrido a formação de cratera de rebordo preto, observada na imagem anexa ao espectro da Fig. 3.2.4.1.B. Porém, é possível detetar-se a banda típica da queima de pigmentos, a  $150\text{ cm}^{-1}$ , banda característica do pigmento branco de chumbo, a  $1055\text{ cm}^{-1}$ , e as bandas relativas ao produto de combustão do pigmento, mais especificamente do pigmento preto de carbono resultante, a  $1372$  e  $1483\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79,96].

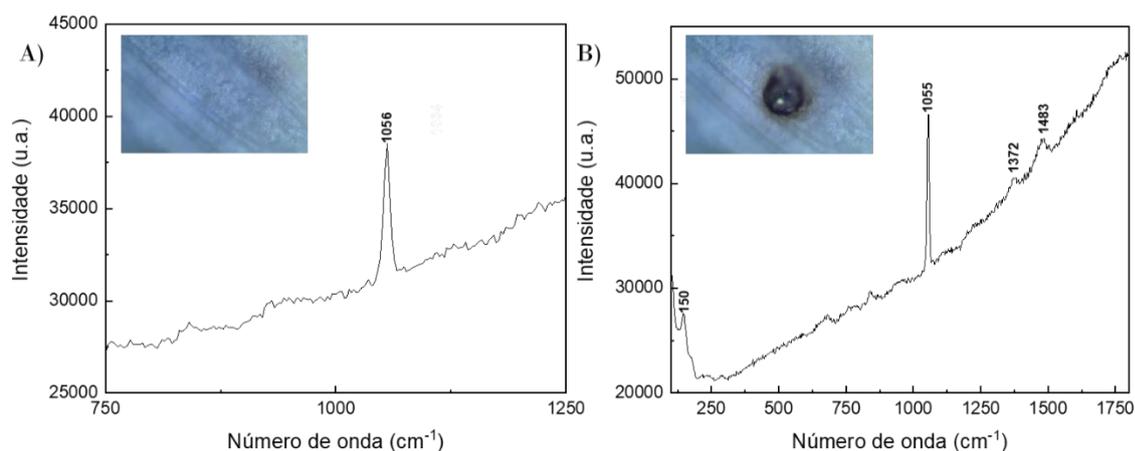


Fig. 3.2.4.1. – Espectros micro-Raman da amostra TRS\_28 da camada estratigráfica azul exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Para a camada de azul intermédio (azul 2), na amostra TRS\_28 em b-XRF, evidenciou-se uma maior intensidade do elemento Cu que no azul 1. Nesta técnica, com uma intensidade de laser média, o resultado foi semelhante à primeira abordagem anterior, aparecendo apenas indícios da existência do pigmento branco de chumbo (a  $1050\text{ cm}^{-1}$ ) [19,20,79].

Após o aumento da intensidade do laser, o pigmento queimou, resultando num espectro com bandas características de óxido de Pb ( $135$ ,  $270$  e  $364\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a presença de uma camada intermédia de pigmento branco contendo o elemento Pb (branco

de chumbo) entre as duas primeiras camadas de azul, já identificada e analisada por MO e b-XRF, respetivamente. Tais bandas, obtidas no espectro da Fig. 3.2.4.2.B, também são coincidentes com os pigmentos amarelo de chumbo e estanho, vermelho de chumbo ou litharge (PbO), uma vez que todos estes pigmentos são também óxidos de Pb, e podendo ser este um composto resultante da queima do pigmento. Porém, os pigmentos amarelos de Pb e Sn não devem estar presentes, uma vez que estes elementos não foram identificados no espectro de b-XRF para a mesma amostra [19,20,79].

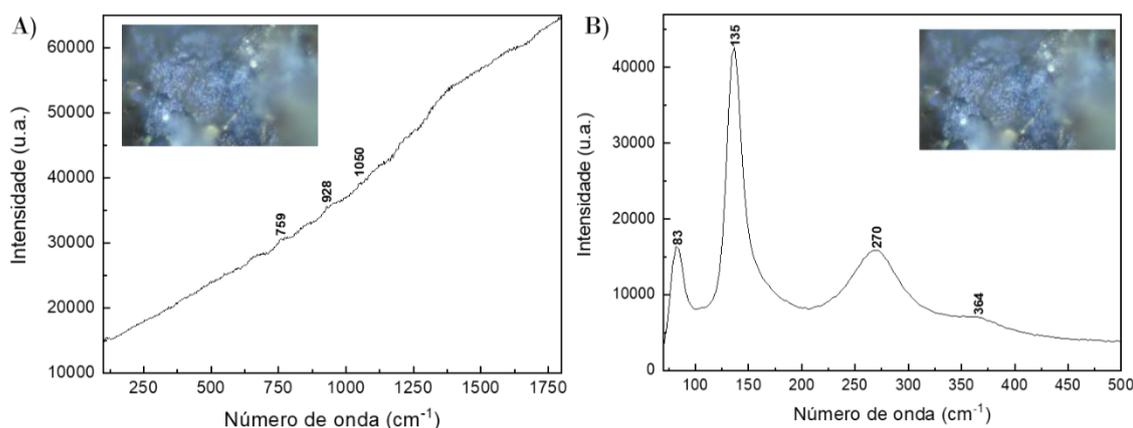


Fig. 3.2.4.2. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_28 da camada estratigráfica azul intermédio, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Na amostra TRS\_29, analisou-se por b-XRF também a camada azul 2, tendo-se obtido um resultado semelhante ao do azul 1. No entanto, para esta camada os picos de Cu e Pb apresentam uma maior amplitude.. A análise da mesma amostra por micro-Raman para a camada de azul intermédio possibilitou a aquisição de um espectro, em Fig. 3.2.4.3.A, característico do pigmento azul azurite (112, 134, 170, 248, 276, 332, 402, 741, 765, 841, 1098, 1429, 1461, 1579 cm<sup>-1</sup>), uma vez que é possível observar cristais do pigmento nesta camada, o mesmo não se verificou para a camada azul 1, o pigmento encontra-se difuso. Contudo as bandas a 264 e 541 cm<sup>-1</sup> não foram atribuídas a nenhum pigmento [19,20,79].

Por forma a comprovar-se a teoria da diminuição da percentagem de pigmento de Cu à medida que a estratigrafia se aproxima do exterior e o conseqüente aumento da percentagem de Pb, analisou-se por micro-Raman uma região mais esbranquiçada do pigmento azul 2. O resultado obtido foi idêntico ao anterior, análise do pigmento azul 1 na amostra TRS\_28, correspondendo ao pigmento branco de chumbo.

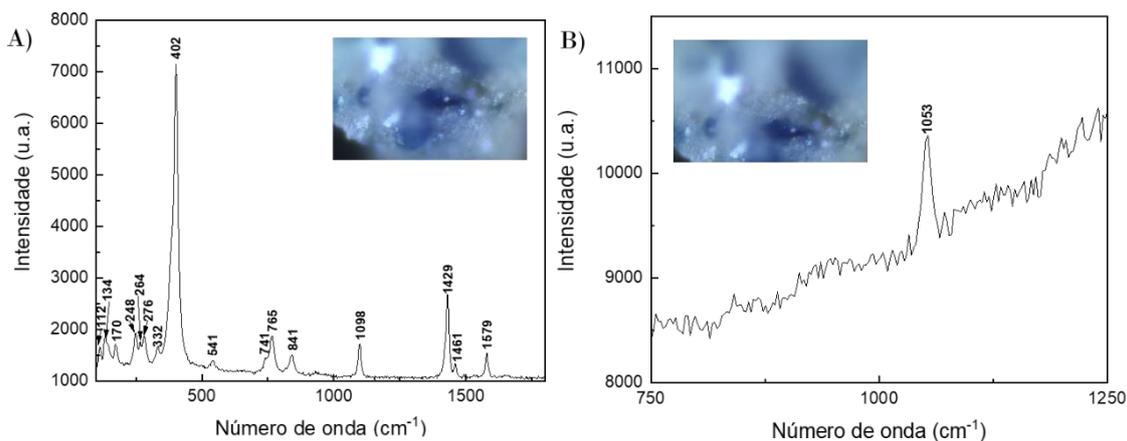


Fig. 3.2.4.3. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_29 da camada estratigráfica azul intermédio (A) e na mesma camada uma região branca (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Para a camada de azul mais interno (Fig. 3.2.4.4.), em b-XRF, houve uma diminuição da intensidade das bandas de Pb e um aumento das de Cu. Por micro-Raman, confirma-se a existência do pigmento azurite (com bandas a 114, 137, 177, 248, 332, 404, 735, 763, 839, 939, 1094  $\text{cm}^{-1}$ ) e de pigmento branco de chumbo (com banda a 1051  $\text{cm}^{-1}$ ) [19,20,79].

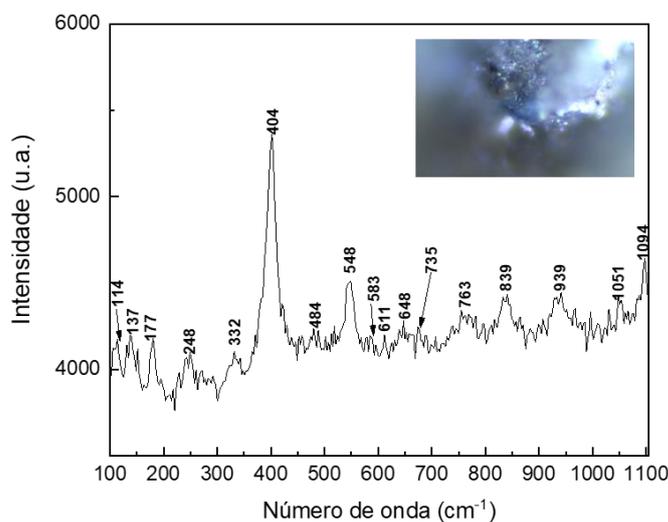


Fig. 3.2.4.4. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_29 da camada estratigráfica azul interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Analogamente à análise executada na camada azul intermédia, também se encontrou uma região mais esbranquiçada da camada azul 3, a qual foi submetida a micro-Raman, onde se obteve, numa fase inicial com intensidade do laser baixa, a banda a 1053  $\text{cm}^{-1}$  (Fig.

3.2.4.5.A) [19,20,79]. Este resultado combinado com os anteriores, tanto desta técnica como da anterior, corrobora a teoria de equilíbrio das percentagens apresentada anteriormente.

Com o aumento da potência do laser, adquiriu-se o espectro representado na Fig. 3.2.4.5.B, que apresenta bandas características de queima, com indícios de óxido de chumbo (com bandas a 138, 278, 372  $\text{cm}^{-1}$ ), de acordo com o resultado com menor potência de laser de branco de chumbo, podendo o resultado de queima ser um dos pigmentos já mencionados anteriormente, como óxidos de chumbo. Desta vez, a queima provocada pelo laser promoveu o aparecimento de bandas típicas de pigmentos pretos a 1596  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao preto de carbono [79,96,97].

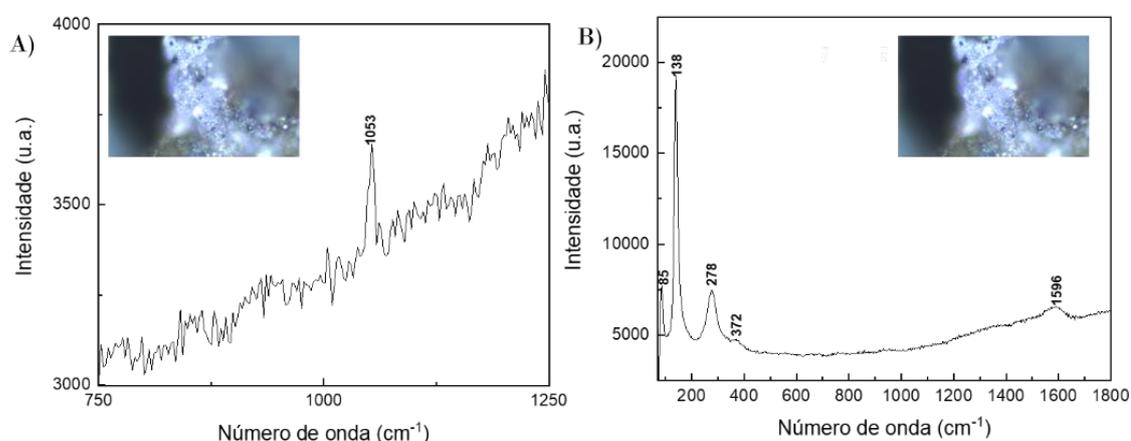


Fig. 3.2.4.5. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_29 da camada estratigráfica azul interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Como de todas as camadas de azul nestas amostras, a única que não se conseguiu adquirir um espectro do pigmento azurite foi o da camada azul 1, respeitante à amostra TRS\_30, pretende-se analisar a mesma camada mais externa, por forma a comprovar-se que o pigmento utilizado é comum às três camadas. O espectro da Fig. 3.2.4.6. é indicativo da existência do pigmento azul azurite na camada em análise, com bandas a 114, 142, 184, 244, 286, 338, 404, 767, 843, 1096, 1433, 1581  $\text{cm}^{-1}$ , existindo uma banda a 541  $\text{cm}^{-1}$  que não foi possível ser atribuída [19,20,79].

Nesta camada também foi possível analisar uma região mais esbranquiçada com baixa (Fig. 3.2.4.7.A) e alta (Fig. 3.2.4.7.B) potência de laser, e em ambos os resultados se obteve a banda característica do pigmento branco de chumbo, como ocorreu nas outras duas camadas interiores.

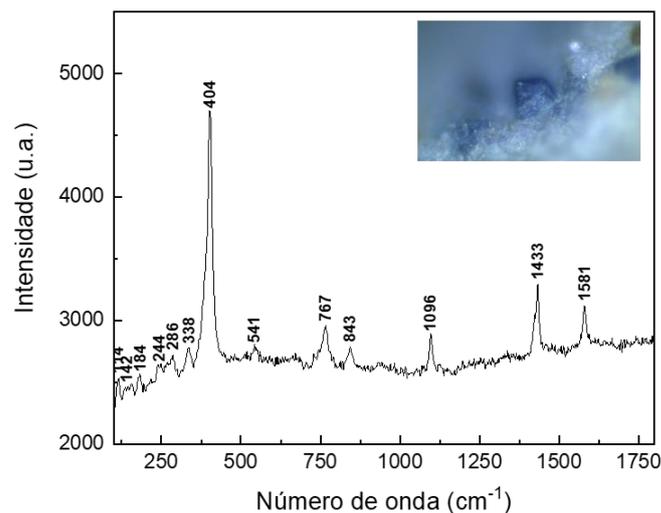


Fig. 3.2.4.6. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_30 da camada estratigráfica azul exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

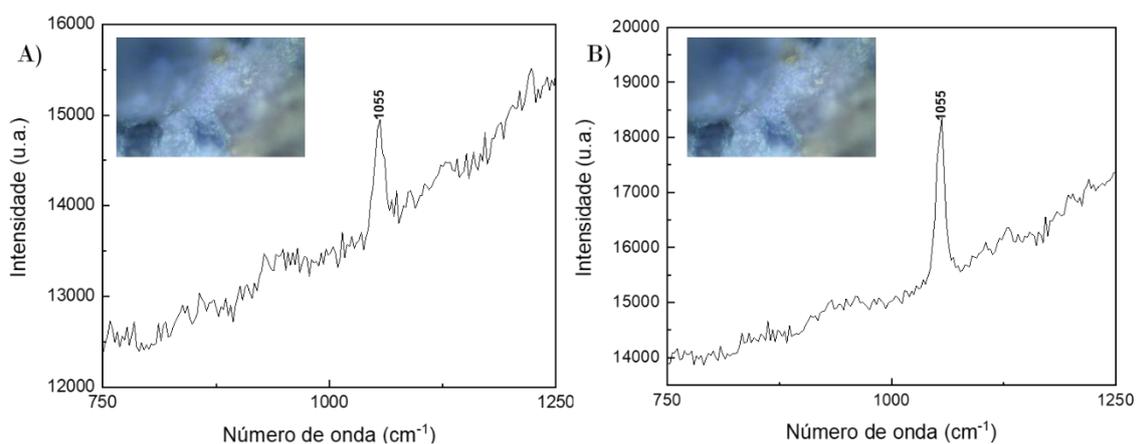


Fig. 3.2.4.7. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_30 da camada estratigráfica azul exterior numa região branca, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B).. As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

De forma a comparar-se as últimas duas técnicas analíticas a que foram submetidas as três amostras mencionadas com camadas de azurite de percentagem diferentes, reuniram-se os espectros adquiridos de micro-Raman (Fig. 3.2.4.8.A e Fig. 3.2.4.8.B) e b-XRF (Fig. 3.2.4.8.C) para as três camadas de azul nesta localização do TRS.

Pela observação dos espectros pode-se verificar que a camada azul 1, camada exterior, apresenta bandas Raman com melhor definição e com maior intensidade para as bandas da azurite do que na camada de azul 3, camada mais interior. Contudo, o espectro para a mesma camada, mas para o pigmento de branco de chumbo, apresenta a melhor definição de todas as camadas. No que diz respeito também à camada azul 1, porém agora pela

técnica de b-XRF, o espectro obtido apresenta a melhor definição, podendo tal dever-se à maior área de análise, sendo detetado de imediato bandas intensas dos elementos Pb, Ca, Fe e Cu.

Na camada intermédia, azul 2, pela técnica de micro-Raman, foi obtido o espectro com maior definição e maior intensidade de bandas correspondentes ao pigmento azul utilizado, a azurite; pela técnica de b-XRF, este espectro é o que apresenta a segunda maior intensidade das bandas correspondentes ao elemento Cu.

Por fim, através da análise da camada mais interior, azul 3, pela técnica de micro-Raman, o espectro obtido apresenta pior definição que o do espectro obtido para a camada da azul 1, apresentando uma intensidade inferior da banda característica de maior intensidade do pigmento azurite, a aproximadamente  $404\text{ cm}^{-1}$ , tal como o espectro da banda do pigmento branco de chumbo. Pela técnica de b-XRF, na camada de azul 3, o espectro adquirido apresenta baixa intensidade em comparação com os espectros de outras camadas, tanto nas bandas de Pb como de Cu, elemento principal para determinação do pigmento [19,20,79].

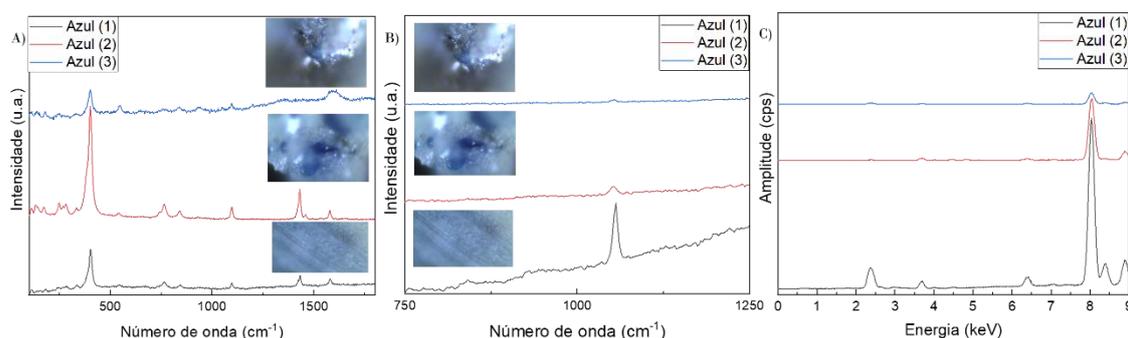


Fig. 3.2.4.8. – Espectros micro-Raman do pigmento de azurite (A) e do pigmento branco de chumbo (B) e b-XRF em baixas energias (C) em comparação para a análise da região do calvário, amostras TRS\_28, TRS\_29 e TRS\_30.

Desta forma, a teoria da diminuição da percentagem de Cu no pigmento azurite à medida que as camadas se vão sobrepondo e o conseqüente aumento da percentagem de Pb no mesmo pigmento devido ao aclaramento com o pigmento branco de chumbo não é válida por completo visto haver sim, numa primeira fase, um aumento de intensidade/percentagem do elemento Cu entre a camada azul 3 e azul 2 e, posteriormente, uma diminuição da intensidade/percentagem do mesmo elemento entre a camada azul 2 e azul 1, tendo em maior consideração a técnica de micro-Raman, devido à baixa penetração da mesma técnica (evita contaminação do sinal pelas camadas

vizinhas). Contudo, os espectros do pigmento branco de chumbo, na Fig. 3.2.4.8.B, são concordantes com a teoria inicial.

A amostra seguinte, TRS\_65, foi selecionada após a técnica de b-XRF por possuir boa área com pigmentos brancos e azuis/verdes. Da análise de micro-Raman do branco exterior foi obtido o espectro da Fig. 3.2.4.9.A com a potência inicial do laser, confirmando-se a existência do pigmento branco de chumbo, identificado pela banda com intensidade elevada a  $1053\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79].

Com o aumento da potência do laser no mesmo local onde foi adquirido o espectro anterior, a área queimou e o seu resultado foi o aparecimento de bandas características de óxido de chumbo (a  $137, 268, 366\text{ cm}^{-1}$ ), compatível com a existência do pigmento branco já identificado [19,20,79].

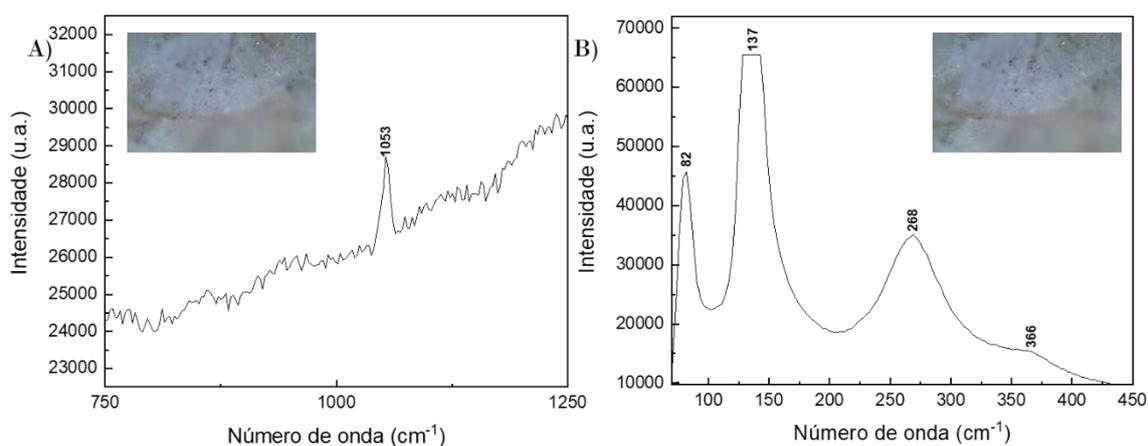


Fig. 3.2.4.9. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_65 da camada estratigráfica branca exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Ao analisar a camada interior, de coloração verde azulada, pela técnica de b-XRF, foram detetados indícios de que a sua coloração era justificada pela presença dos elementos Cu e Fe (este último com maior intensidade de banda), sendo a camada escurecida e os pigmentos verdes e azuis de difícil determinação por ambos partilharem o mesmo elemento químico principal. A tentativa de análise por micro-Raman para os pigmentos com as tonalidades mencionadas é também difícil, principalmente quando as camadas estratigráficas não possuem cristais e também devido ao laser utilizado, laser verde ( $532\text{ nm}$ ). Porém, aquando da tentativa de análise desta camada por micro-Raman obteve-se o espectro apresentado em Fig. 3.2.4.10., que não possui as bandas correspondentes aos pigmentos azurite ou malaquite. No mesmo espectro, foram detetadas

as bandas a 1466 e 1608  $\text{cm}^{-1}$ , representativos do pigmento preto de carbono (justificativo da tonalidade escura), a banda a 2150  $\text{cm}^{-1}$ , representativa do pigmento azul da Prússia e vestígios da utilização de uma mistura de aglutinantes de cera de abelha ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{C}_{30}\text{H}_{61}$ ) a 1295  $\text{cm}^{-1}$  e óleo de linhaça a 2909  $\text{cm}^{-1}$ , [20,79].

Este resultado não era espectável, tendo em conta as camadas azuis analisadas anteriormente, para as quais foi identificado o pigmento azurite ou a sua degradação, malaquite, por esta técnica e pelas anteriores. Contudo, é uma hipótese a considerar, visto que em b-XRF identificou-se uma elevada intensidade do elemento Fe, sendo o principal elemento deste pigmento. Assim sendo, na mesma lateral do TRS, na traseira do capitel foi utilizado azul da Prússia e, posteriormente, ocultado por branco de chumbo, e na lateral do calvário foram utilizadas três camadas de azurite, levando a crer que a parte do sepulcro inferior foi pintada há mais tempo que a superior [19,20,79].

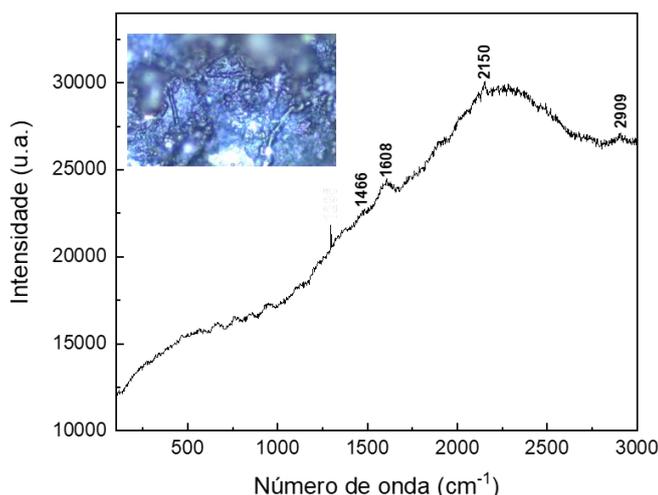


Fig. 3.2.4.10. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_65 da camada estratigráfica azul interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A análise da amostra TRS\_65 permitiu identificar a presença de uma camada castanha interior, possivelmente de cola, e branca, sendo a pedra ou a preparação da mesma. A análise no local branco por micro-Raman, permitiu concluir que se trata do pigmento branco de chumbo, apresentando no espectro adquirido uma banda saliente a 1051  $\text{cm}^{-1}$ , sendo esta a camada de preparação que se coloca sobre a pedra para esta receber a pintura [19,20,79].

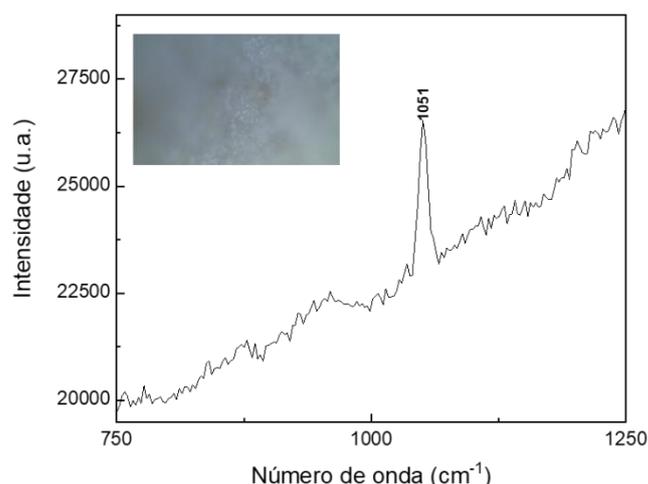


Fig. 3.2.4.11. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_65 da camada estratigráfica branca interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Da análise por espectroscopia de micro-Raman da camada castanha, que também é de difícil análise, tanto pela técnica anterior, b-XRF, como por micro-Raman para a potência normal de laser, o resultado aferido foi de que esta camada é constituída pelo pigmento branco de chumbo, podendo ter também vestígios do pigmento lateral. Com o aumento da potência do laser, o pigmento queimou formando uma cratera branca com rebordo vermelho escurecido. O resultado encontra-se no espectro de queima apresentado em Fig. 3.2.4.12.B. As bandas obtidas correspondem a óxidos de chumbo, sendo também detetável pigmentos resultantes. Postulando, que inicialmente o pigmento era o pigmento litharge ou vermelho de chumbo (a 85, 138, 278, 374, 432, 513 e 585  $\text{cm}^{-1}$ ), estes justificariam o rebordo de tonalidade avermelhada da cratera, e o pigmento de sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ) (a 649, 958 e 1038  $\text{cm}^{-1}$ ), justificaria a coloração branca do interior da cratera, que coincide com a forma intermédia da degradação do branco de chumbo (branco de chumbo  $\rightarrow$  sulfato de chumbo  $\rightarrow$   $\beta$ -dióxido de chumbo) [20,98].

Adicionalmente, quando se procedeu a um novo aumento da potência do laser, Fig. 3.2.4.13., o espectro micro-Raman resultante desta análise é coincidente novamente com uma queima, resultando um óxido de chumbo, mais precisamente do pigmento resultante sulfato de chumbo (a 134, 268 e 952  $\text{cm}^{-1}$ ). Desta análise pode-se indagar que toda a camada interior é branco de chumbo, e não uma camada de coloração castanha, no entanto há locais em que devido a fatores ambientais escureceram, porém mantiveram a composição química inicial [20].

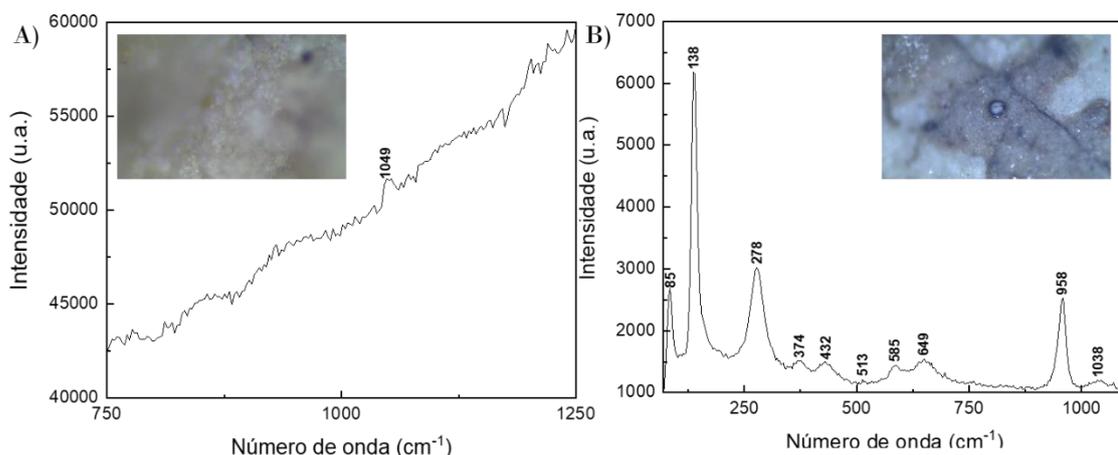


Fig. 3.2.4.12. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_65 da camada estratigráfica castanha interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

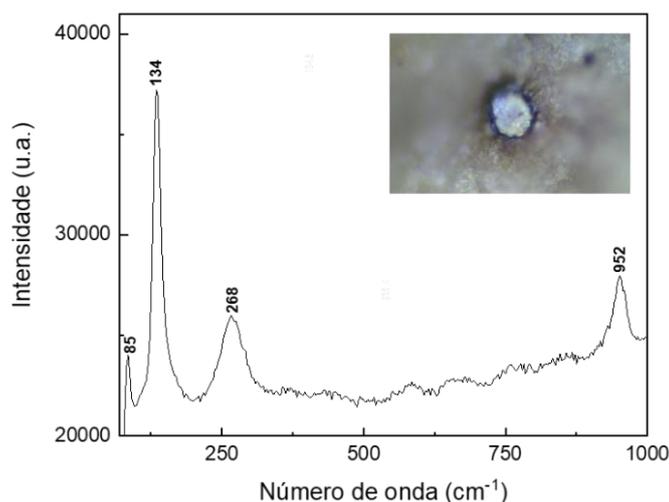


Fig. 3.2.4.13. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_65 da camada estratigráfica castanha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A amostra TRS\_71 demonstrou ser de relevância graças à coloração vermelha apresentada. Em b-XRF, a mesma camada apresentou sinais do elemento Hg apontando para o pigmento vermelhão, contudo foi selecionada para micro-Raman para se obter uma confirmação. A sua análise de micro-Raman resultou no espectro da Fig. 3.2.4.14., em que é possível conferir a banda característica deste pigmento, a  $266\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79].

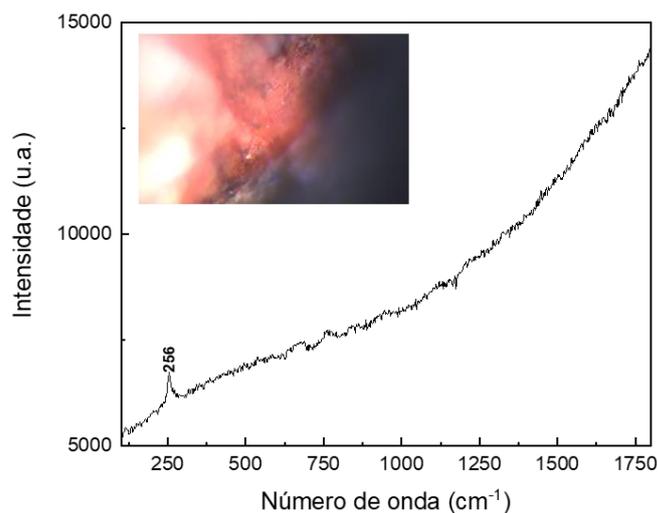


Fig. 3.2.4.14. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_71 da camada estratigráfica vermelha exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

No rebordo da camada vermelha à superfície da mesma amostra, há uma camada de coloração preta que foi analisada por micro-Raman, aumentando ligeiramente a potência do laser, relativamente ao espectro anterior, obtendo-se o espectro da Fig. 3.2.4.15.A. É possível detetar duas bandas típicas do pigmento preto de carbono. Com o aumento ainda mais acentuado da potência do laser, no espectro da Fig. 3.2.4.15.B, as mesmas bandas são evidentes, porém de menor intensidade de sinal, as bandas características do pigmento preto e a banda identificativa do início do processo de queima do pigmento sob análise.

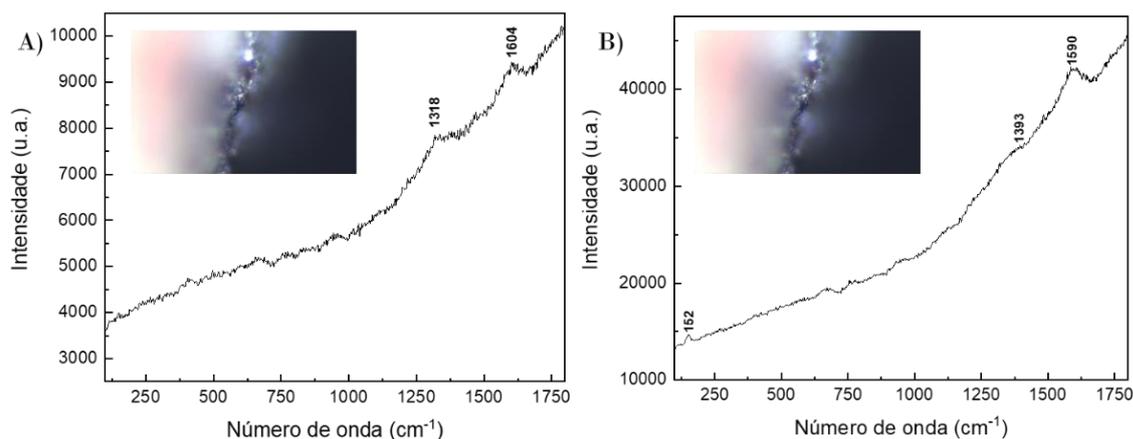


Fig. 3.2.4.15. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_71 da camada estratigráfica preta exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Pertencente ao mesmo elemento decorativo na traseira do capitel, a amostra TRS\_72 corresponde à região de listas amarelas do escudo do reino de Aragão. Desta amostra, a

camada mais exterior branca foi analisada pela técnica discutida, apresentando sinais a  $109\text{ cm}^{-1}$ , podendo indicar a presença do mineral cerussite (carbonato de chumbo (II),  $\text{PbCO}_3$ ); a  $1051\text{cm}^{-1}$ , sendo a banda mais intensa o que pode indicar que o mineral referido também está presente como pigmento branco de chumbo (sendo a cerussite o mineral base para este pigmento); a  $1199$ ,  $1309$  e  $1447\text{ cm}^{-1}$ , indicativos de uma mistura de aglutinantes com cera de abelha ( $1199\text{ cm}^{-1}$ ) e óleo de linhaça ( $1309$  e  $1447\text{ cm}^{-1}$ ). Os resultados obtidos apontam para que nesta camada existam cristais do pigmento branco de chumbo [20,99].

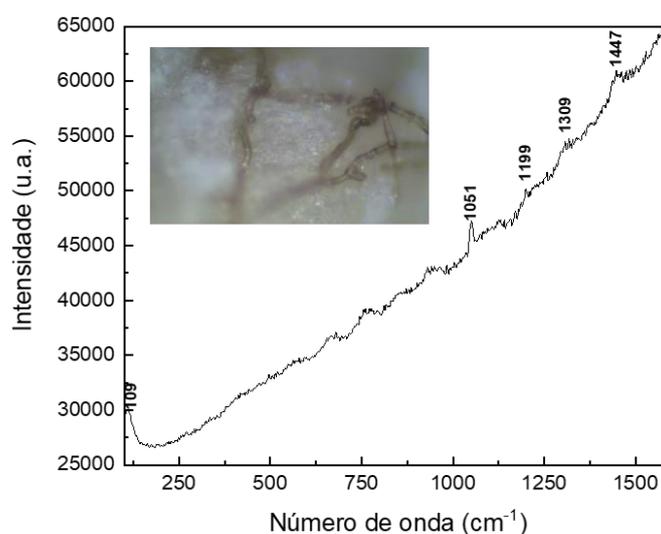


Fig. 3.2.4.16. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_72 da camada estratigráfica branca exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Após a camada exterior, existe uma camada cinzenta/preta, onde foi possível identificar cristais brancos que foram analisados por micro-Raman.

O primeiro deles, Fig. 3.2.4.17., não apresenta nenhuma informação em concreto, sendo apenas identificável a banda  $1594\text{ cm}^{-1}$ , sinalizadora do início da queima da camada. Com o aumento da potência do laser, o cristal queimou originando uma cratera esbranquiçada, como se pode observar pelo espectro representado na Fig. 3.2.4.17.B. É provável que, após queima, o sinal recolhido seja proveniente dos cristais pretos ao redor do cristal em análise, isto é, o cristal branco queimou e o espectro resultante é o da camada onde este cristal se encontrava. O espectro apresenta uma configuração semelhante aos outros espectros de queima anteriormente analisados, isto é, remete para um óxido de chumbo com duas bandas características do pigmento preto de carbono (a  $1349$  e  $1593\text{ cm}^{-1}$ ) [96]. Da queima, há evidência que o pigmento resultante pode ser o vermelho de chumbo ( $81$ ,  $138$ ,  $192$ ,  $268$ ,  $358$ ,  $426$  e  $459\text{ cm}^{-1}$ ), sendo o mais provável, devido à camada interior ser

de tonalidade vermelha da amostra. No entanto, resultados anteriores da análise da camada vermelha mostraram uma composição à base de Hg e cerussite (a 675, 843 e 1084  $\text{cm}^{-1}$ ), portanto, a hipótese que se propõe é esta camada vermelha detetada corresponder a uma interface entre as camadas estratigráficas [19,20,79]. Caso o cristal é completamente queimado, o espectro resultante apresentaria apenas as bandas do pigmento preto de carbono, devido à camada estratigráfica ser de coloração cinzenta/preta.

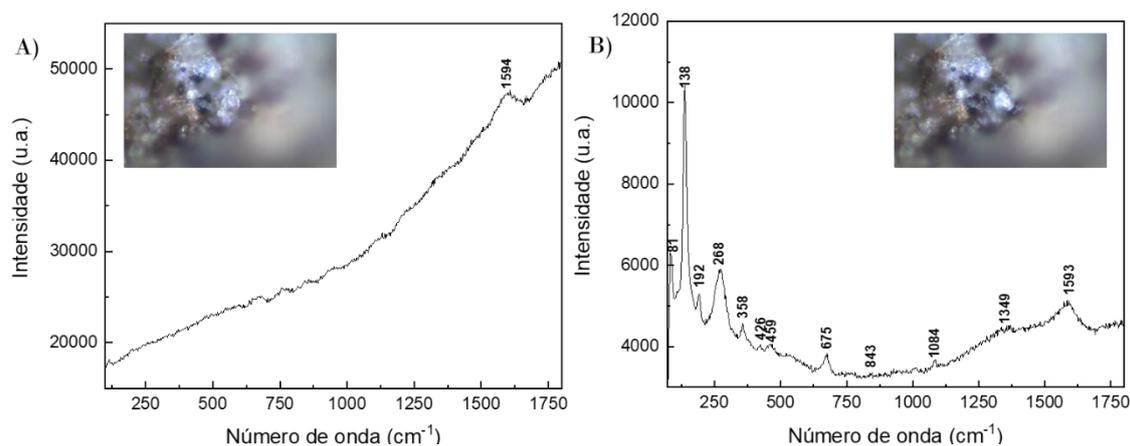


Fig. 3.2.4.17. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_72 da camada estratigráfica cinzenta/preta granulada (cristal) numa região branca, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

No segundo cristal, Fig. 3.2.4.18., o resultado de uma primeira análise é muito semelhante à do primeiro cristal, apresentando apenas bandas características do pigmento preto de carbono. Recorrendo novamente ao aumento da potência do laser, o espectro resultante apresentado na Fig. 3.2.4.18.B também apresenta bandas típicas de óxido de chumbo, podendo ter resultado no pigmento vermelho de chumbo (a 82, 133, 270, 452 e 529  $\text{cm}^{-1}$ ), devido à mesma justificação atribuída anteriormente, e sulfato de chumbo (a 972  $\text{cm}^{-1}$ ), forma intermédia de degradação do branco de chumbo [20].

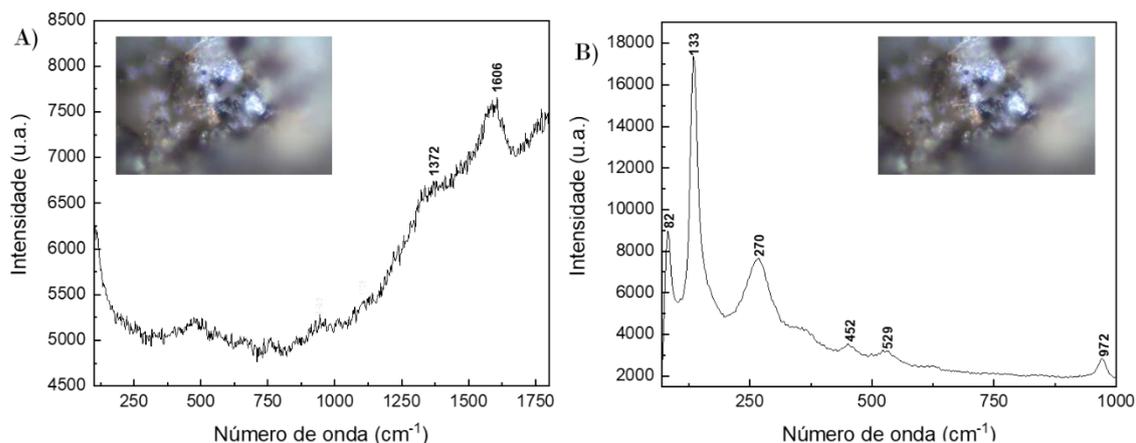


Fig. 3.2.4.18. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_72 da camada estratigráfica cinzenta/preta granulada (outro cristal) numa região branca, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Como mencionado, a amostra TRS\_72 possui uma camada interior de cor vermelha, que se espera ser constituída pelo pigmento vermelhão, devido à informação obtida por b-XRF. A sua análise por micro-Raman confirma tal suposição, com o aparecimento da banda típica desse pigmento, a 274  $\text{cm}^{-1}$ ; também é possível a identificação da banda de queima de pigmento, a 136  $\text{cm}^{-1}$  [19,20,79].

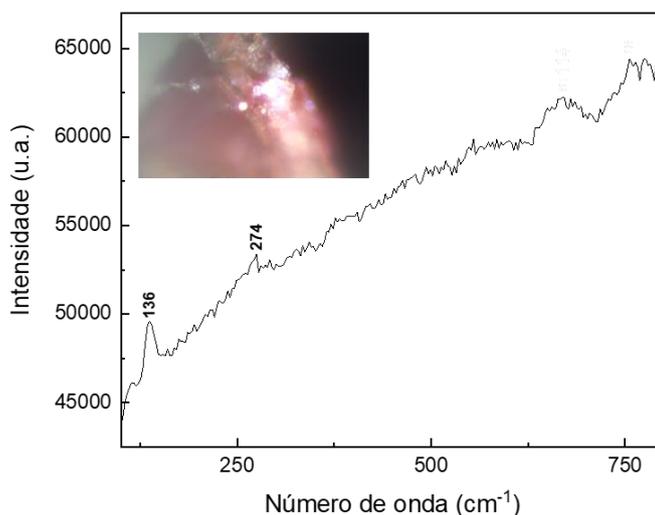


Fig. 3.2.4.19. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_72 da camada estratigráfica vermelha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Na amostra TRS\_142, o grande foco é a sua camada amarela, a qual é a única encontrada na Rainha com área que permite análise por diversas técnicas analíticas. Anteriormente analisada, esta camada foi classificada como contendo óxidos de ferro. Com a técnica de espectroscopia micro-Raman a uma potência de laser normal, o resultado obtido não fornece informação conclusiva, como é possível confirmar no espectro representado na Fig. 3.2.4.20.A. Ao aumentar a potência, o pigmento em análise queimou, formando uma cratera de rebordo preto e vermelha no seu interior, e o seu espectro é apresentado na Fig. 3.2.4.20.B, e observam-se as bandas típicas do óxido de ferro. Os pigmentos resultantes desta queima são indicativos do pigmento vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (a 109, 216, 274 e 404  $\text{cm}^{-1}$ ) e pigmento preto de carbono (a 1373 e 1594  $\text{cm}^{-1}$ ), resultado da queima e da tonalidade do rebordo [79,96].

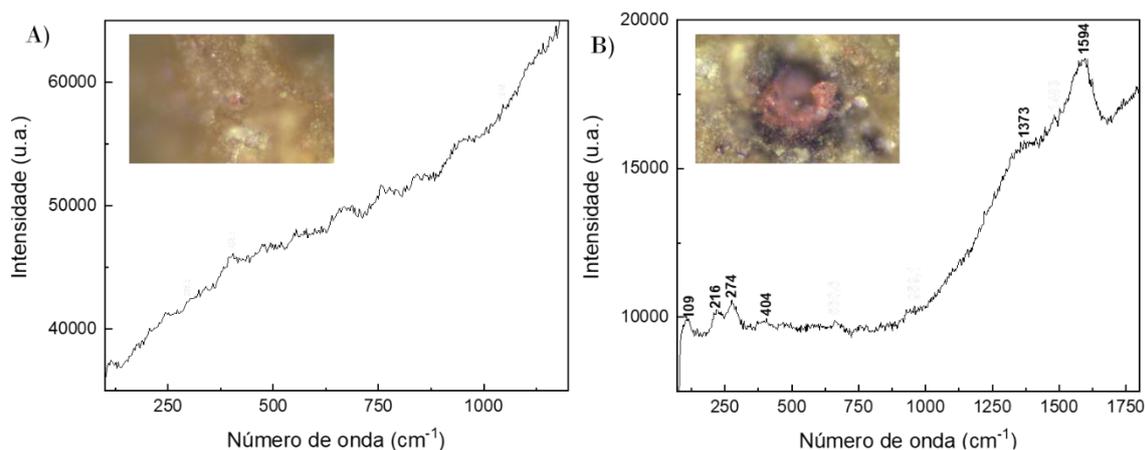


Fig. 3.2.4.20. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_142 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Analisando a mesma camada, mas agora noutra local, e com a intensidade do laser entre a das aquisições anteriores, conseguiu-se obter um espectro do pigmento amarelo. Deste resultado, é possível identificar três bandas características de um óxido de ferro, o vermelho de Marte (óxido de ferro sintético,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), porém este apenas passou a ser utilizado no século XIX. Tal facto, pode ser atribuído a um restauro posterior do túmulo nesta região (entenda-se posterior à data observada na peça como de último restauro) [79].

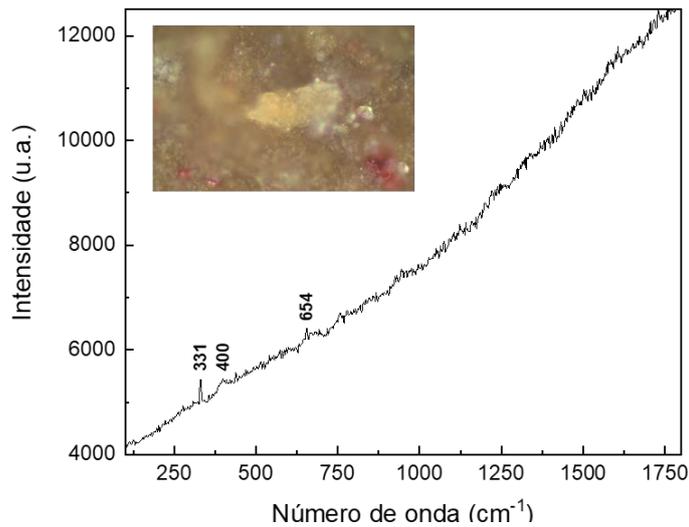


Fig. 3.2.4.21. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_142 da camada estratigráfica amarela exterior noutro local. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A amostra TRS\_163 foi escolhida para ser analisada por esta técnica devido à não obtenção de um resultado coerente com a coloração preta com subtom azulado observada nesta camada exterior. Com tal fim, a primeira análise por micro-Raman conseguiu comprovar que, efetivamente, o pigmento base é o preto de carbono, com a identificação das bandas a 1383 e 1587  $\text{cm}^{-1}$ . Aumentando a potência do laser, o espectro obtido, Fig. 3.2.4.22.B, revela que o pigmento queimou, sendo observável indícios de bandas pouco claras onde as correspondentes ao carbono desaparecem, ficando um espectro residual. Tal resultado é típico de quando o pigmento volatiliza, tendo algo na sua mistura de tonalidade branca, como é o caso do pigmento branco de chumbo, o mais comum. Das bandas ténues que se observam, apesar do muito ruído que remete para a queima do C existente, o pigmento que melhor se enquadra, tendo em conta os picos obtidos, é o linarite, composto de sulfato de cobre e chumbo hidratado,  $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$  de coloração azul. São as bandas a 138, 591 e 1007  $\text{cm}^{-1}$  que o permitem diferenciar do pigmento azurite, já encontrado no decorrer da análise executada neste túmulo [19,20,79].

Com um aumento mais acentuado da potência do laser, precisamente no mesmo local anteriormente analisado, o pigmento é queimado por completo, resultando numa cratera com laivos brancos e vermelhos e um espectro sem sinais, tal como representado em Fig. 3.2.4.23..

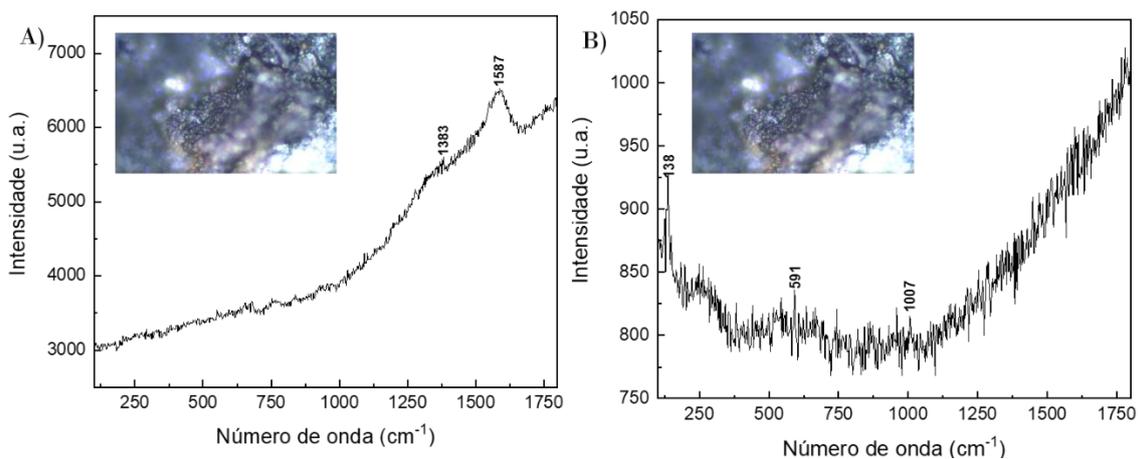


Fig. 3.2.4.22. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_163 da camada estratigráfica preta exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

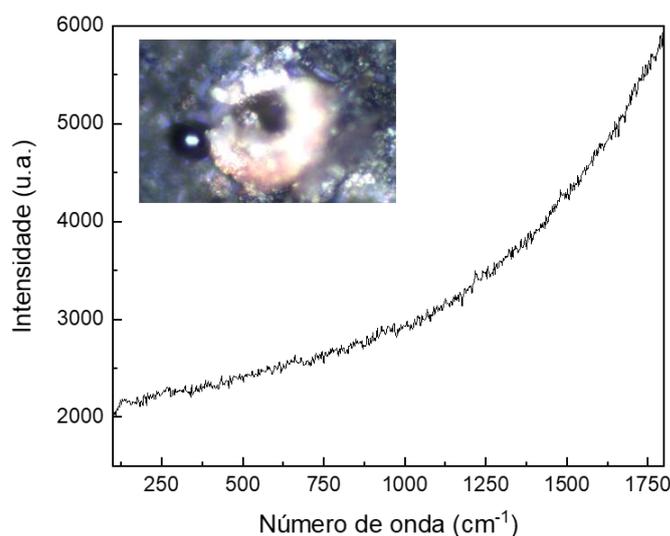


Fig. 3.2.4.23. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_163 da camada estratigráfica preta exterior com maior intensidade de laser possível. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Perante os resultados obtidos das análises dos pigmentos pretos pela técnica de espectroscopia micro-Raman, pode-se concluir que os pigmentos pretos são de C, tendo em conta que, em micro-Raman, a deteção de óxidos de chumbo pretos só ocorre nos casos em que houve queima da amostra. Adicionalmente, todas as amostras que apresentam preto ou algum tom escurecido (mistura com preto) aparecem as bandas características de preto de carbono [96].

A última amostra a ser analisada por esta técnica, TRS\_171, foi selecionada devido à existência de diferentes colorações e texturas. Iniciou-se a análise pela camada exterior, vermelha, que através de técnicas anteriores foi identificada como pigmento vermelhão, graças à identificação do elemento Hg. Pela técnica de micro-Raman, tal facto comprova-se, como se vê pelo espectro resultante na Fig. 3.2.4.24.. Nesta camada é possível identificar-se os pigmentos vermelhão, com bandas a 256 e 343  $\text{cm}^{-1}$ ; calcite, com banda a 1087  $\text{cm}^{-1}$ ; e preto de carbono, a 1381 e 1606  $\text{cm}^{-1}$  [19,20,79]. Assim, esta coloração da camada exterior é obtida a partir de uma mistura entre vermelho, preto e branco, tal qual como é possível observar por MO e mesmo pela imagem recolhida aquando da realização desta técnica.

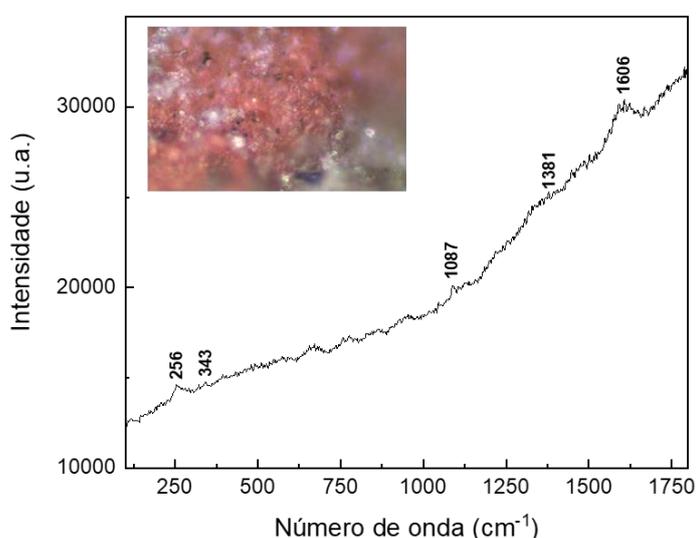


Fig. 3.2.4.24. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_171 da camada estratigráfica vermelha exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Seguidamente, há a camada branca gelatinosa, que por b-XRF apresenta grande abundância dos elementos Ca e Pb, indagando-se que pode ser uma camada de mistura de calcite e branco de chumbo com uma camada fina de verniz, para conferir textura. Através da sua análise por micro-Raman, o espectro obtido, Fig. 3.2.4.25., não apresenta o padrão de bandas que seria de esperar, pelo que se coloca a hipótese de ser outra substância e não meramente um pigmento branco, provavelmente um gel pela sua aparência.

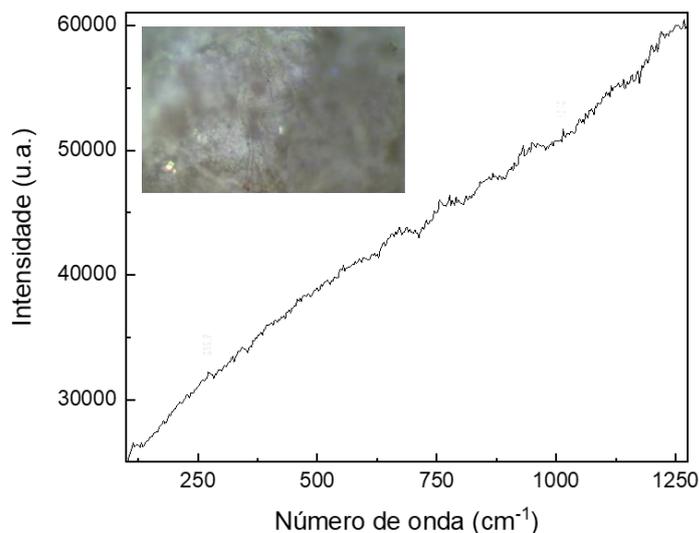


Fig. 3.2.4.25. - Espectro micro-Raman da amostra TRS\_171 da camada estratigráfica branca gelatinosa interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Em relação à camada vermelha interior, existente na estratigrafia deste adorno da sepultura, a sua composição foi identificada por b-XRF como sendo óxidos de ferro aclarado com branco de chumbo. Por micro-Raman, tal hipótese não foi confirmada, contudo a lógica de ser uma camada aclarada mantém-se. No espectro obtido numa primeira análise, Fig. 3.2.4.26.A, detetou-se banda típica de queima de pigmento, a  $148\text{ cm}^{-1}$ ; pigmento vermelhão, a  $272\text{ cm}^{-1}$ ; calcite, a  $1086\text{ cm}^{-1}$ ; e pigmento preto de carbono, a  $1364$  e  $1592\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79,96]. Este resultado remete para outro resultado obtido na análise desta amostra, mas para a camada mais exterior. Aumentando ligeiramente a potência do laser, o espectro obtido representado na Fig. 3.2.4.26.B, verifica-se que é apenas detetado preto de carbono, podendo este já não ser o referente ao pigmento, mas sim ao resultado da queima.

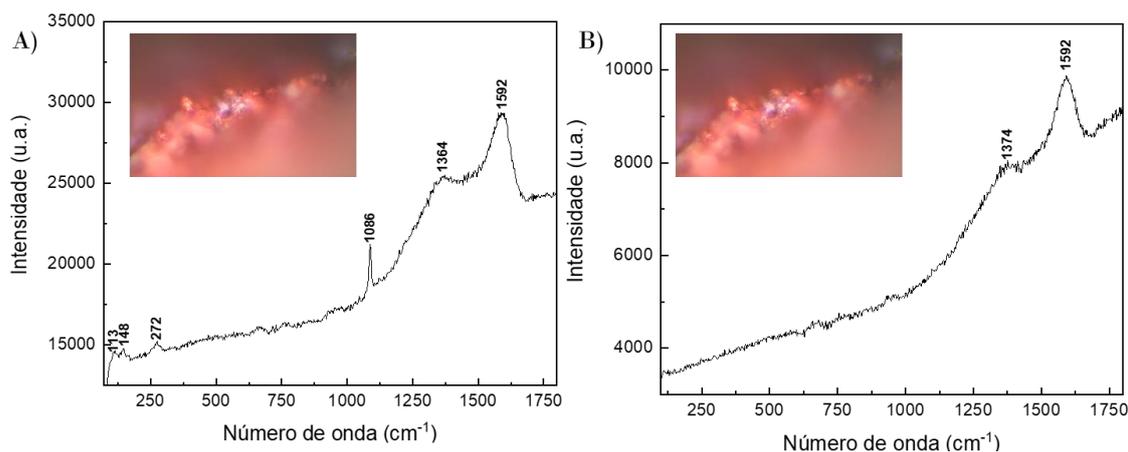


Fig. 3.2.4.26. - Espectros micro-Raman da amostra TRS\_171 da camada estratigráfica vermelha interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Esta técnica foi muito útil no decorrer deste trabalho, principalmente, como forma de confirmar resultados de técnicas anteriormente executadas. Após esta análise, a última seleção foi feita com base nos pigmentos para os quais não foi possível obter identificação, como pigmentos verdes. As amostras selecionadas foram as seguintes: amostra TRS\_171 na penúltima camada verde; necessário para comparações com outro túmulo em análise, caso de pigmento amarelo da amostra TRS\_142; e como forma de comprovar a teoria das camadas azuis do local do calvário, as amostras TRS\_29 (duas últimas camadas) e TRS\_30 (primeira camada).

### 3.2.5. SEM-EDS

A última técnica analítica semi-quantitativa e elementar utilizada, na parte experimental desta dissertação de mestrado, foi o SEM-EDS e tem como principal objetivo possibilitar uma última confirmação ou uma última tentativa de identificação dos pigmentos que não se conseguiram identificar pelas técnicas anteriormente aplicadas às amostras, tais como pigmentos azuis e verdes. Para estes pigmentos, com b-XRF apenas se procurou obter a composição elementar, nomeadamente identificar o elemento Cu. Em micro-Raman, os espectros para estes pigmentos são difíceis de se obter devido à utilização de laser verde, que promove efeitos concorrentes.

As amostras submetidas a esta análise foram colocadas num suporte metálico do próprio equipamento com uma película de cola de grafite. A análise executada envolveu recolha de imagem em modo SE, para se recolher informação topográfica da amostra e

permitir a identificação das camadas existentes, em modo BSE, para se obter a distribuição estratigráfica de elementos chave, permitindo a aquisição de espectro ponto-a-ponto dos locais de análise na amostra.

As amostras analisadas por esta técnica foram as amostras TRS\_29, sendo virada ao contrário para se ter melhor acesso às camadas azul 2 e azul 3 (Fig. 3.2.5.1.), e a amostra TRS\_30, colocada de forma a destacar maior área da camada de azul 1 (Fig. 3.2.5.2.).

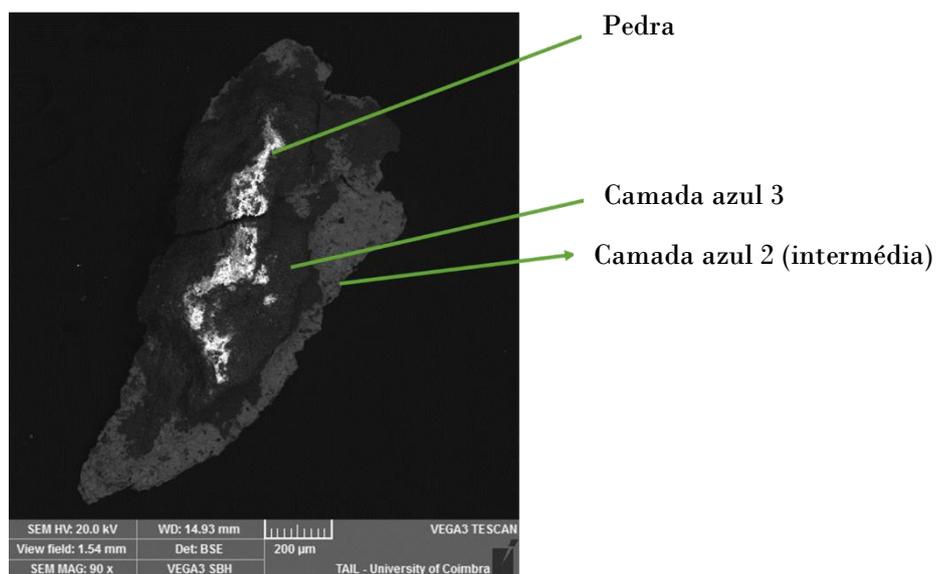


Fig. 3.2.5.1. - Análise de SEM para a amostra TRS\_29, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 200 µm).

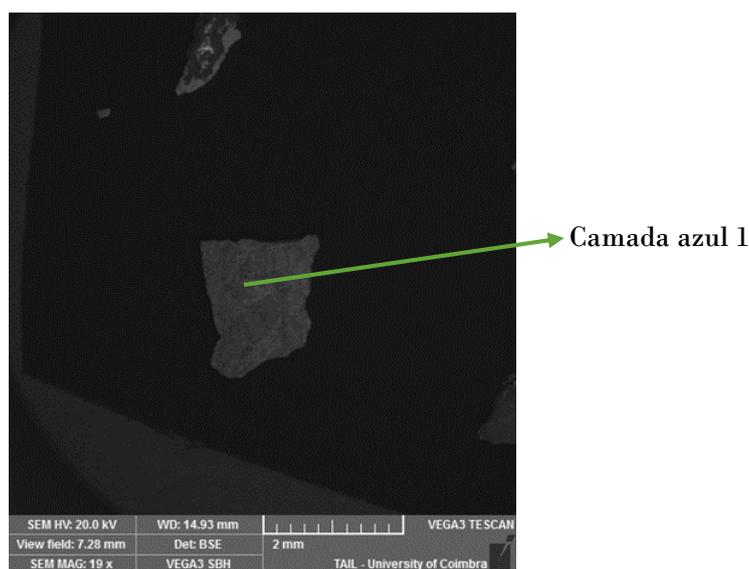


Fig. 3.2.5.2. - Análise de SEM para a amostra TRS\_30, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 2 mm).

Após aquisição de dados da amostra TRS\_29, em modo BSE, representada na Fig. 3.2.5.1., foi recolhida também em modo BSE, com o objetivo de se fazer uma análise da distribuição dos elementos chave. Neste caso representante do pigmento branco de chumbo, o elemento Pb, e representante do pigmento azurite, o elemento Cu. Tanto as imagens de distribuição simples como distribuição cromática permitem tirar duas conclusões principais: primeiramente, os locais que detetam a presença do elemento Cu (azurite) também contêm Pb (branco de chumbo), porém a camada que foi anteriormente considerada como sendo a camada estratigráfica azul 3 não apresenta a presença de nenhum destes dois elementos. Ou seja, a camada considerada até este ponto como sendo a camada inicial azul do local de recolha, é apenas uma camada com aparência de pedra, mas com coloração mais escura provocada, possivelmente, pela humidade e acumulação de pó devido a estar mais exposta.

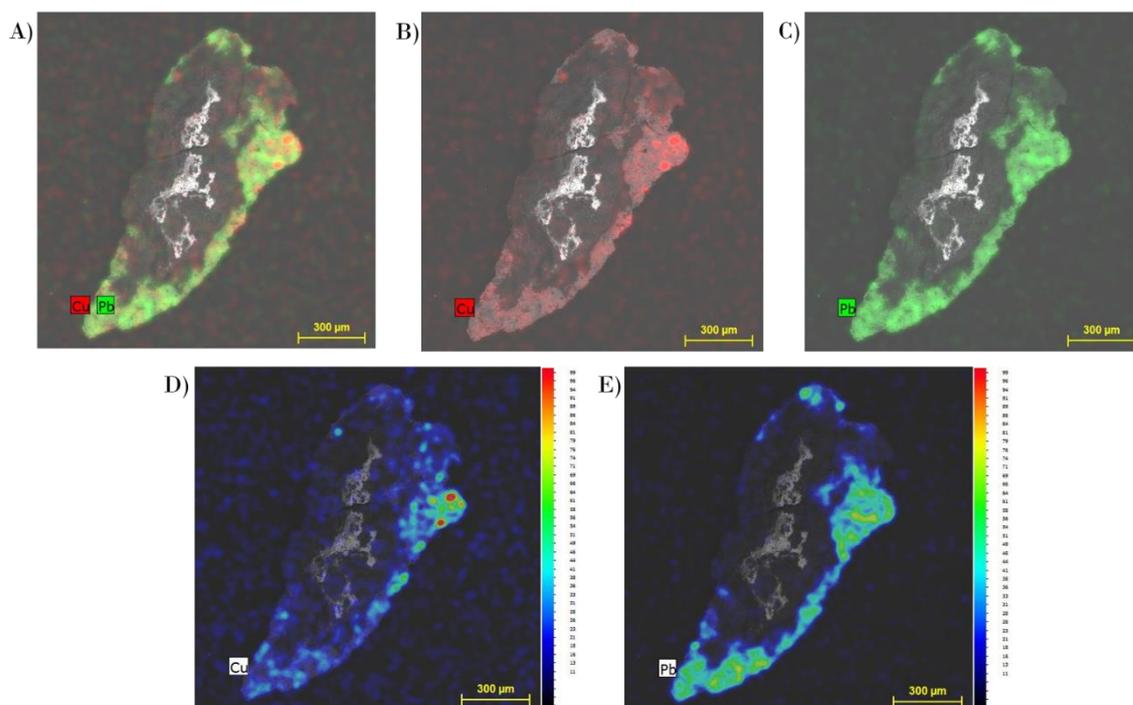


Fig. 3.2.5.3. - Análise de SEM para a amostra TRS\_29, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Cu e Pb) (A), do elemento Cu (B), do elemento Pb (C), cromática do elemento Cu (D) e cromática do elemento Pb (E).

Como consequência deste resultado, a zona do calvário em vez de possuir três camadas do pigmento azurite, possui apenas duas. Desta forma, como esta camada é excluída, a teoria das percentagens dos elementos Cu e Pb passa a ser válida. Recordando, a teoria consiste em que quanto mais exterior for a camada menor é a percentagem de Cu

(azurite) e maior a de Pb (branco de chumbo). Assim, o objetivo agora passa por fazer uma análise semi-quantitativa às duas camadas estratigráficas azuis.

Primeiramente, começou-se por adquirir os espectros elementares de SEM-EDS para se averiguar a composição de cada camada. Para a camada mais interior, a mais antiga, azul 2 conseguiu-se identificar os elementos C, O, Mg, Al, Si, K, Ca, Cu e Pb (Fig. 3.2.5.4.) e para a camada mais exterior, a mais recente, azul 1 os elementos C, O, Mg, Al, Si, fósforo (P), Ca, Cu e Pb (Fig. 3.2.5.5). O elemento P é uma possível contaminação [19,20,79].

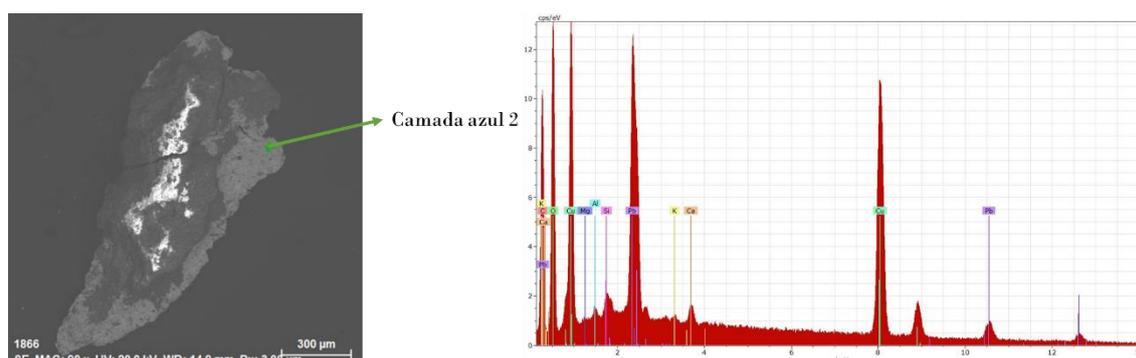


Fig. 3.2.5.4. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_29 na camada de azul 2, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espectro no ponto.

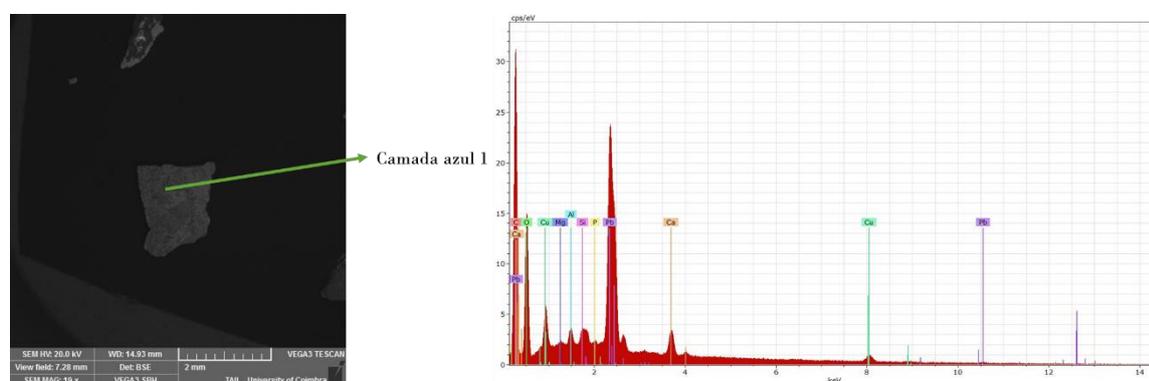


Fig. 3.2.5.5. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_30 na camada de azul 1, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espectro no ponto.

De seguida, analisaram-se ambas as amostras através de uma análise semi-quantitativa por área, por forma a comparar a percentagem de massa das duas camadas, representada na Fig. 3.2.5.6.. É possível concluir que o espectro da amostra TRS\_29 é muito mais intenso que o da amostra TRS\_30. Desta análise, determinou-se que a camada exterior (azul 1) contém uma percentagem de Cu de  $(35,21 \pm 4,75)\%$  e Pb de  $(64,79 \pm 11,44)\%$  e a camada interior (azul 2) contém uma percentagem de Cu de  $(65,04 \pm 4,75)\%$  e Pb de  $(34,96 \pm 3,67)\%$ .

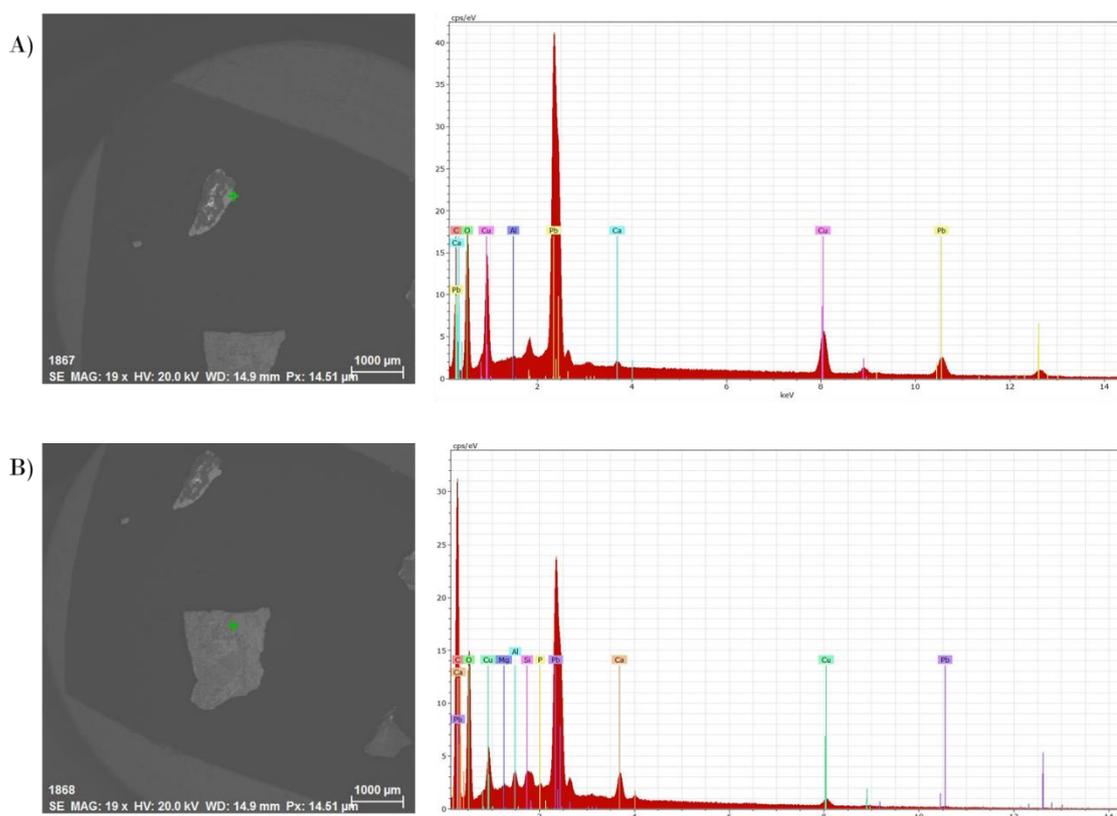


Fig. 3.2.5.6. - Análise semi-quantitativa de SEM-EDS para as amostras TRS\_29 na camada de azul 2 (A) e TRS\_30 na camada azul 1 (B), imagens da análise em modo BSE com os respectivos espectros no ponto.

As percentagens adquiridas pela análise em SEM-EDS confirmam a teoria proposta, em que a camada mais interior possui maior percentagem de Cu e menor percentagem de Pb enquanto que a camada mais exterior possui menor percentagem de Cu e maior percentagem de Pb, fazendo com que esta última contenha uma diluição mais acentuada dos cristais de azurite observados na camada mais interior.

A seguinte amostra analisada é a única amostra amarela de todas as amostras analisadas da Rainha. Os resultados adquiridos pelas técnicas de b-XRF e micro-Raman já tinham remetido para o pigmento óxidos de ferro, sendo que por micro-Raman, no espectro pós queima, houve a formação de uma cratera com coloração interior vermelha e rebordo preto, o que aponta para ser um pigmento ocre amarelo inicial, que após a queima se transforma num pigmento ocre vermelho.

Tal como se procedeu com as amostras anteriormente mencionadas, a amostra TRS\_142 foi submetida à recolha de uma imagem em modo SE (Fig. 3.2.5.7.A) e BSE, sendo através do último modo permitida a recolha também de um espectro num ponto da camada desse pigmento (Fig. 3.2.5.7.B). A análise do espectro permitiu determinar na sua

composição os elementos Fe, Pb, C, O, Al, Si, K, Ca e Ti, sendo o elemento Fe o pico mais intenso de todos. No mesmo espectro, é possível observar também que se possui aluminossilicatos e não apresenta sinal de Pb. No entanto, esta peça será alvo de uma discussão mais detalhada, após análise da arca tumular da neta [19,20,79].

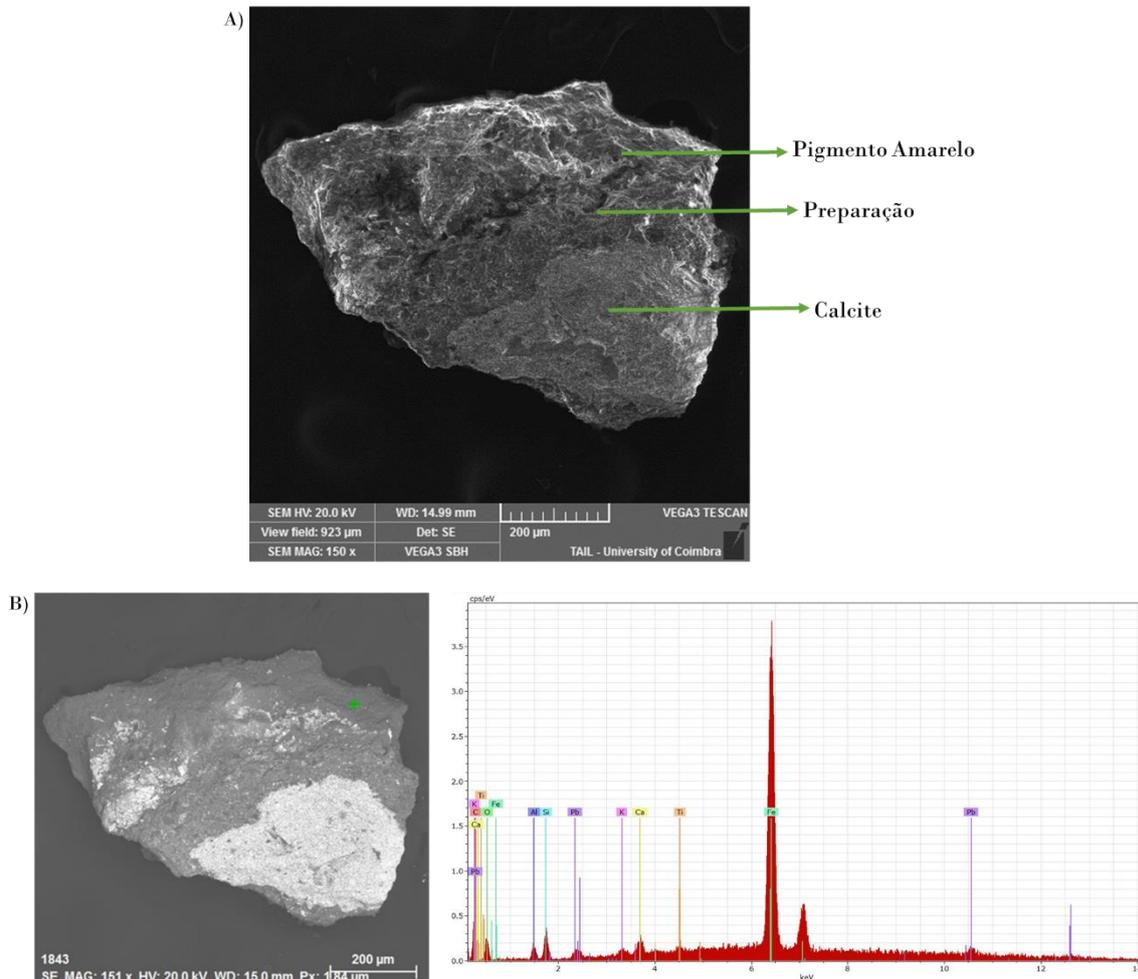


Fig. 3.2.5.7. - Análise de SEM para a camada amarela exterior da amostra TRS\_142, imagem da análise em modo SE (escala 200 µm) (A) e análise de SEM-EDS em modo BSE com o respetivo espectro no ponto (B).

De seguida, foi analisada a amostra TRS\_171, escolhida devido à sua diversidade estratigráfica e por não se ter conseguido obter informação conclusiva relativamente às camadas brancas gelatinosa, verde e preta.

Inicialmente, a amostra foi colocada no suporte e foi recolhida uma imagem em modo BSE, representada na Fig. 3.2.5.8..

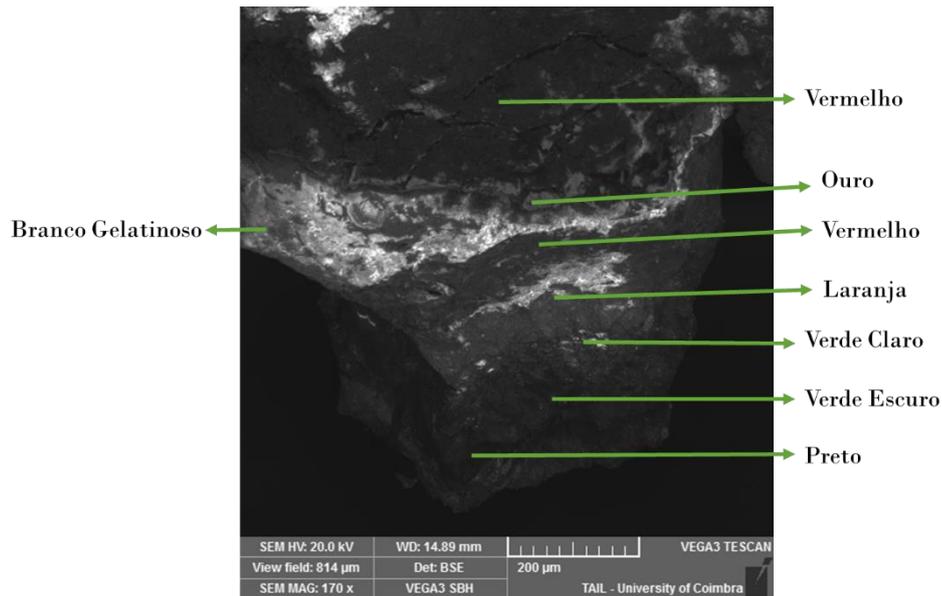


Fig. 3.2.5.8. - Análise de SEM para a amostra TRS\_171, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 200 µm).

Posteriormente, foi feita nova aquisição de imagem esta em modo BSE, com o objetivo de se analisar a distribuição estratigráfica dos elementos chave. Neste caso, representante do pigmento branco de chumbo e vermelho de chumbo, o elemento Pb; do pigmento azurite ou malaquite, o elemento Cu; representante do pigmento vermelhão, o elemento Hg; e indicativo da existência de liga metálica de Au, os elementos Cu, Ag e Au.

Através das distribuições cromáticas pode-se retirar as seguintes conclusões: o local da amostra onde apresenta a liga metálica de Au, especificamente nos enfeites da almofada, ocorre deteção dos elementos Au, Cu e Ag; também é visível a predominância do elemento Cu na camada verde interior e camada preta de subtom azul; há vestígios do elemento Hg na camada exterior vermelha e nas camadas alaranjadas interiores; e na camada preta interior também é possível observar-se uma maior concentração do elemento Pb.

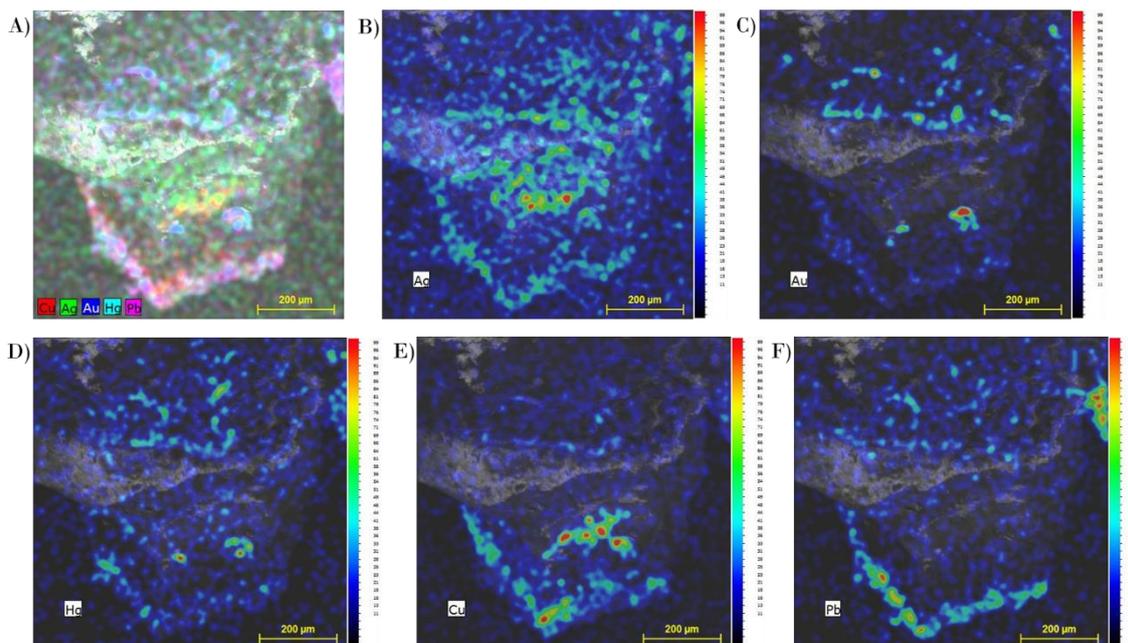


Fig. 3.2.5.9. – Análise de SEM para a amostra TRS\_171, imagens recolhidas da distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Cu, Ag, Au, Hg e Pb) (A), cromática do elemento Ag (B), cromática do elemento Au (C), cromática do elemento Hg (D), cromática do elemento Cu (E) e cromática do elemento Pb (F).

Seguidamente, do mesmo modo, foi feita aquisição de espetros de SEM-EDS para averiguar a composição das diversas camadas estratigráficas, com exceção da camada vermelha exterior visto que por técnicas anteriores já se identificou como sendo vermelhão.

A liga metálica exterior é composta por C, O, Na, Al, Si, Ca, Fe, Cu, Ag, Au e Pb. A camada dourada, após uma análise semi-quantitativa, apresenta uma composição de Au ( $93,12 \pm 4,89$ ), Ag ( $2,46 \pm 0,40$ ) e Cu ( $4,42 \pm 0,51$ ). Desta análise confirma-se a existência das três componentes principais da liga metálica, com uma percentagem elevada de Au e, ao contrário do mencionado anteriormente, uma percentagem de Cu mais elevada que de Ag. De referir a deteção de aluminossilicatos, que remete para o bólus que se encontra no local da aplicação da liga.

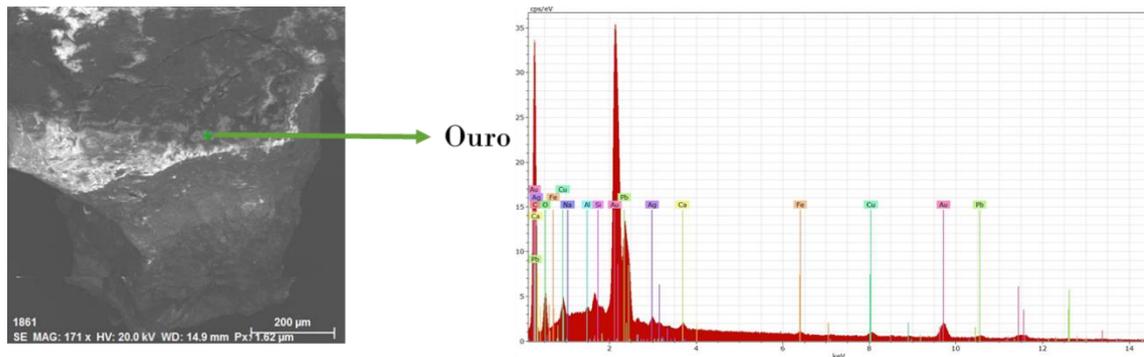


Fig. 3.2.5.10. – Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada de Au, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

A camada gelatinosa analisada anteriormente apresentou resultados contraditórios. Os dados de b-XRF apontavam para que esta camada não se trataria de uma substância meramente orgânica, mas sim de uma possível mistura entre calcite, branco de chumbo e verniz, que lhe conferia a textura gelatinosa. No entanto, através do espetro obtido por micro-Raman, que não apresentava bandas características de nenhum destes pigmentos, supôs-se que poderia ser um gel. O espetro obtido para esta camada estratigráfica através da técnica de SEM-EDS em modo BSE identificou a presença dos seguintes elementos: C, O, Na, Mg, Al, Si, Pb, K, Ca e Fe. Com estes dados, pode-se afirmar que esta camada é de difícil identificação, porém, uma vez que apresenta intensidades elevadas para os elementos C, O e Pb, é possível que seja uma combinação de branco de chumbo com uma substância orgânica, visto que foi detetada a presença de aluminossilicatos [19,20,79].

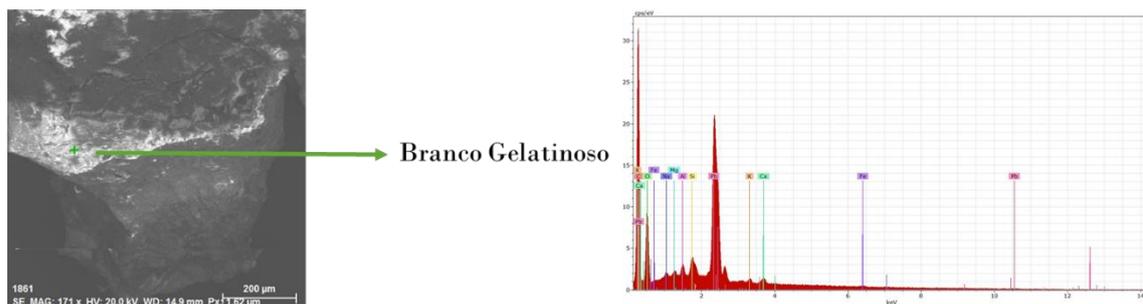


Fig. 3.2.5.11. – Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada de branco gelatinoso, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

A camada avermelhada interior apresenta duas tonalidades distintas: mais vermelha na parte exterior da camada e mais laranja na parte interior. Ambas as colorações foram analisadas por esta técnica, todavia com as análises anteriormente executadas não foi possível obter distinção composicional, tendo os resultados das duas técnicas sido

contraditórios. Por um lado, em b-XRF os resultados obtidos indiciam uma camada de óxidos de ferro aclarada com branco de chumbo, por outro, em micro-Raman, a camada foi identificada como sendo o pigmento vermelhão e calcite. Com fim de esclarecer qual a composição desta camada, foram analisadas ambas a colorações por SEM-EDS.

Para a coloração vermelha, o espectro revela a presença de C, O, Pb, Fe, Na, Mg, Al, Si e Ca, não tendo sido identificado o elemento Hg, o que contradiz o resultado obtido por micro-Raman. Com tal resultado obtido, poder-se-á conclusões retiradas dos dados de b-XRF ainda se encontram válidas, não obstante estes resultados também podem ser justificados pela presença do pigmento vermelho de chumbo [19,20,79,85].

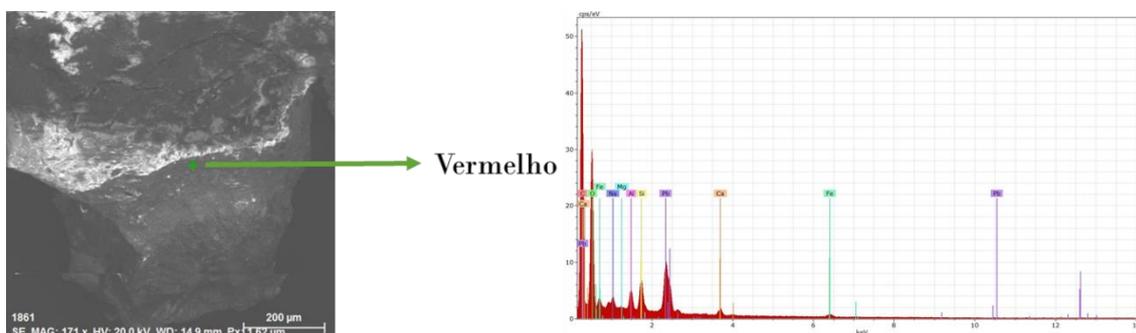


Fig. 3.2.5.12. – Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada de vermelho interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espectro no ponto.

Na tonalidade laranja, o espectro de SEM-EDS pode ajudar a esclarecer se é óxidos de ferro ou vermelho de chumbo, através da sua identificação elemental. O resultado foi bastante direto, determinando que continha os elementos C, O, Al e Pb, o que indica que esta camada é vermelho de chumbo. A tonalidade mais escura observada nas extremidade pode dever-se à acumulação da humidade [19,20,79].

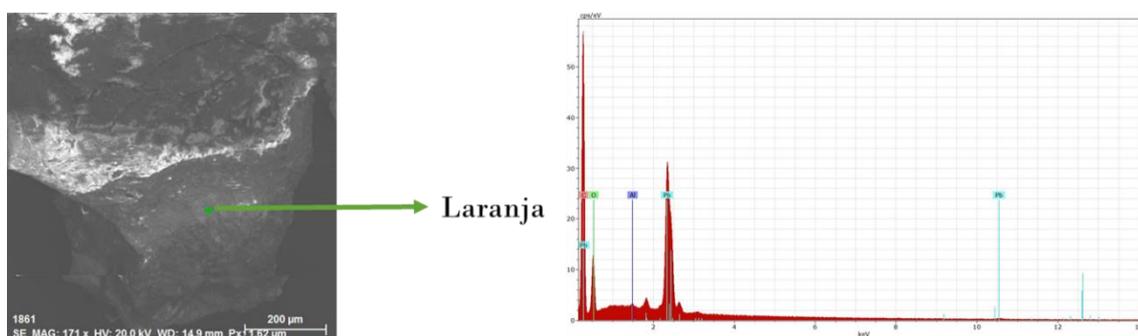


Fig. 3.2.5.13. – Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada de laranja interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espectro no ponto.

A camada verde, tal como a anterior, também apresenta duas tonalidades diferentes, uma superior (exterior) verde escura e uma inferior (interior) verde clara, sendo que nas análises anteriores não foi possível efetuar distinção. De acordo com os resultados da análise por b-XRF, esta camada contém o pigmento malaquite, devido à intensidade das bandas características do elemento Cu, com branco de chumbo para dar uma tonalidade mais clara.

Para a tonalidade verde mais escura, o espectro adquirido pela técnica em discussão identificou a existência de C, O, Cu, Al e Pb, que é concordante com os dados obtidos por b-XRF, e que corresponde ao pigmento verde malaquite, por ser o mais comum à época em que se deduz ter sido o TRS pintado [19,20,79].

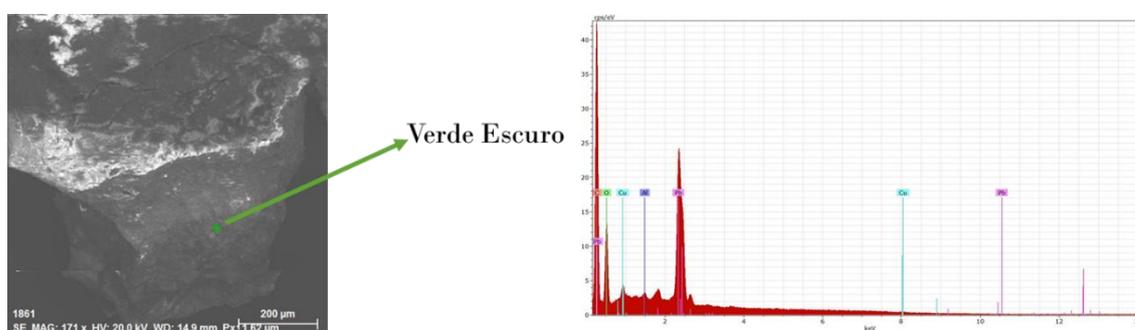


Fig. 3.2.5.14. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada verde escura, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espectro no ponto.

Para a camada verde com tonalidade clara, o espectro pode, tal qual o caso anterior da camada laranja, ser bastante esclarecedor em providenciar a identificação correta. Assim, o resultado obtido para esta tonalidade apresenta os elementos C, O, Al, Cu, Sn e Pb, sendo um resultado deveras contraditório. Por sua vez, a presença dos elementos Cu e Pb confirmam o obtido na tonalidade verde escura, contudo a identificação do elemento Sn pode evidenciar a formação de um pigmento verde a partir de pigmentos de cores primárias, isto é, por combinação do pigmento azul azurite (justificável pela presença do Cu) com o pigmento amarelo, que pela intensidade da banda de Pb e pela existência de Sn, remete para o pigmento amarelo de chumbo e estanho. Esta é a justificação mais esclarecedora, uma vez que conjuga a informação obtida pelas diferentes técnicas para esta camada [19,20,79].

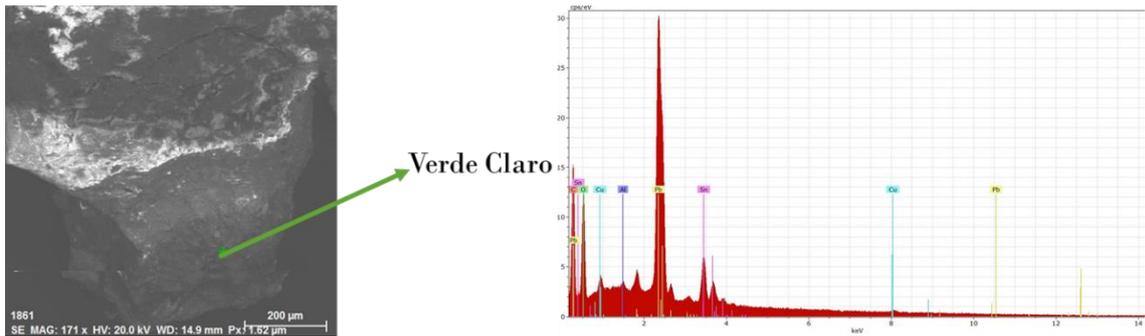


Fig. 3.2.5.15. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada verde claro, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

A camada mais interior para análise nesta amostra é a camada preta com subtom azul, que tem sido um mistério devido à dificuldade de análise por outras técnicas. Por SEM-EDS em modo BSE, esta camada contém C, O, Mg, K, Ca, Cu e Pb. Na camada preta é clara a elevada intensidade do elemento C, indicando que o preto tem como base o C, e remetendo para análises de pretos pela técnica de micro-Raman, há uma forte possibilidade de ser preto de carbono [96]. Adicionalmente, o subtom azul deste pigmento pode ser justificado pela presença do elemento Cu, podendo também ter influência o facto de a sua camada adjacente ser verde e ter ocorrido uma mistura de pigmentos.

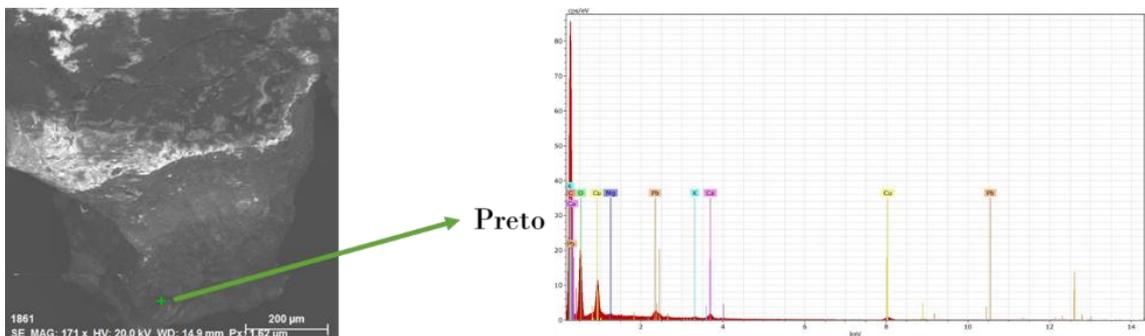


Fig. 3.2.5.16. - Análise de SEM-EDS para a amostra TRS\_171 na camada preto, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

Esta técnica foi muito útil e esclarecedora, tendo em conta a informação que se pretendia obter, isto é, confirmação de resultados já adquiridos e identificação de camadas estratigráficas ainda sem atribuição de composição. Contudo, não foi possível obter uma identificação concreta para a camada gelatinosa existente na amostra TRS\_171.

### 3.3. Arca Tumular da Neta da Rainha Santa

Após a análise executada nas amostras da TRS, procedeu-se à mesma abordagem para as amostras do TNRS, Infanta Isabel.

#### 3.3.1. Microscopia Ótica

As amostras passíveis de serem recolhidas da obra em estudo, tal como no TRS, foram analisadas por esta técnica de triagem, num total de 63 amostras. As amostras foram recolhidas por forma a abranger todos os elementos da jacente do TNRS, tais como o capitel, almofada, anjos, escudos, leões, entre outros. Também ocorreram incursões nas faces laterais do sarcófago de Infanta D. Isabel e de D. Catarina de Urgel, como tentativa de encontrar ligas metálicas, obter estratigrafia completa e permitir a comparação de repinturas.

Após a análise das amostras iniciais, houve a necessidade de fazer nova recolha, *a posteriori*, como forma de confirmar resultados, tentativa de encontrar amostras mais coloridas e onde tivesse sido aplicada liga metálica (Fig. 3.3.1.1.), uma vez que o túmulo se encontra muito danificado e desgastado devido ao facto de estar mais acessível e mais exposto. Foram também recolhidas novas amostras devido à observação de pinturas semelhantes nas laterais dos dois túmulos existentes na nave principal da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova e o murete do altar-mor (Fig. 3.3.1.2.).



Fig. 3.3.1.1. - Locais onde se fez recolha *a posteriori*: boca e caracol do leão (tentando adquirir amostras mais pigmentadas e com possibilidade de aplicação de liga metálica), costas do anjo e laterais do TNRS, tanto lado repintado como original (para comprovar resultados já obtidos e fornecer meio de comparação).

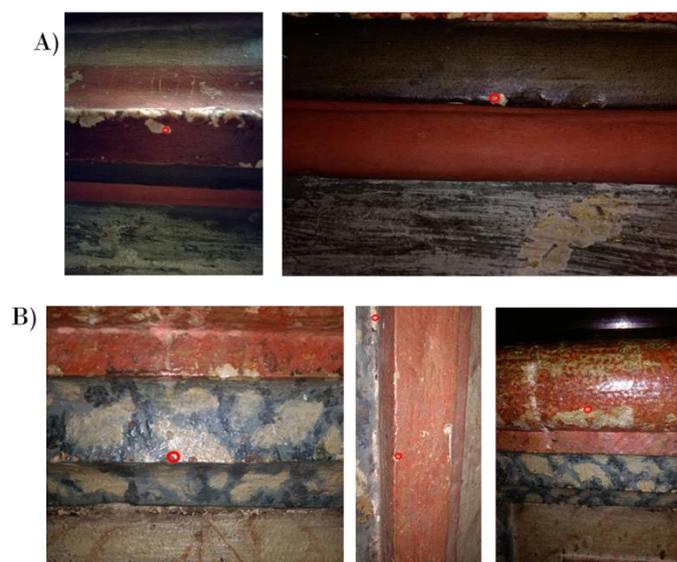


Fig. 3.3.1.2. - Locais onde se fez recolha *a posteriori*: nas laterais do Túmulo de D. Catarina de Urgel (TCU) (A) e murete do altar-mor da igreja (B).

Através da análise das amostras, pode-se determinar os elementos de interesse (ver Apêndice II – Tabelas AII1, AII2 e AII3).

Tal como referido anteriormente, este túmulo, tal como o de TCU, apresenta-se muito mais desgastado que o da Rainha pois no Mosteiro de Santa-Clara-a-Nova encontra-se num local muito mais acessível aos devotos, sendo possível que estes os toquem, enquanto que o TRS constantemente se encontrou mais resguardado, tendo chegado a ser escondido aquando das Invasões Francesas (1807-1810), o que o impediu de ser violado como foram os dois outros existentes no Mosteiro [44].

Algumas das amostras analisadas revelaram ser de interesse estratigráfico, destacando-se das outras por razões como a coloração estratigráfica e a aplicação de ligas metálicas, sendo de referir que neste túmulo é recorrente a escassa/reduzida utilização de ligas metálicas, sendo esta substituída pela aplicação de um pigmento amarelo numa tentativa de imitar a tonalidade característica do ouro.

Um dos exemplos é proveniente da lateral não repintada, mas que apresenta coloração estratigráfica e liga metálica.



Fig. 3.3.1.3. - Amostra TNRS\_4: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

A amostra apresentada possui estratigrafia completa com colorações interessantes de analisar, sendo que nesta análise reparou-se na existência de duas camadas de pintura, mesmo sendo uma amostra recolhida da face lateral não tida como repintada.

Na camada mais exterior observa-se uma camada de coloração preta “esverdeada”, muito semelhante a algumas camadas com tonalidades parecidas já analisadas para o TRS, e seguidamente uma camada verde que, possivelmente, e tendo por base análises anteriores, pode ser preto de carbono misturado com malaquite. Foi identificada uma liga metálica de coloração branca e a camada de bólus correspondente. A camada de liga metálica pode ser apenas uma camada de prata, uma vez que apresenta uma coloração esbranquiçada, e a camada de bólus, tende a apresentar na sua composição aluminossilicatos, responsáveis pela coloração vermelha.

Outro exemplo, é proveniente de um sítio recôndito, mais especificamente o interior do caracol do leão, cuja amostra parece ter resistido ao passar do tempo e desgaste associado.

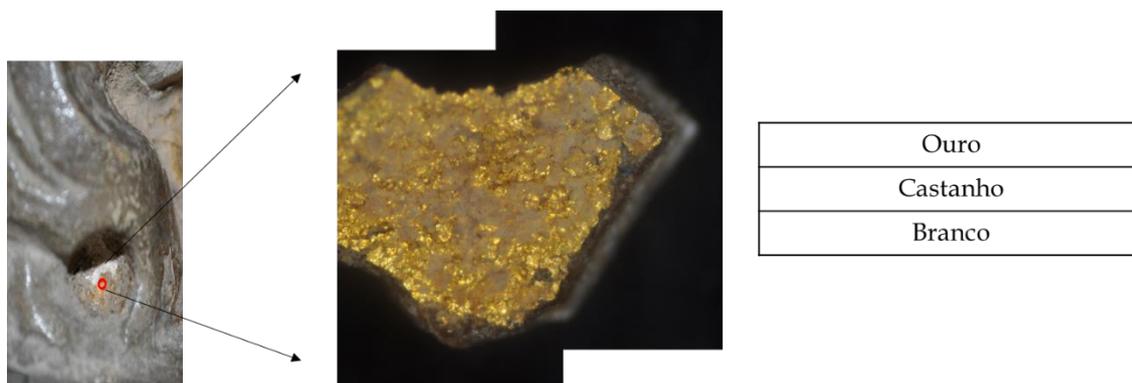


Fig. 3.3.1.4. - Amostra TNRS\_191010: Local de recolha, montagem fotográfica das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e a estratigrafia observada da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Com esta amostra consegue-se demonstrar a simplicidade inerente à pintura do TNRS, comparativamente à complexidade de estratigrafias apresentadas para as amostras do TRS. Neste douramento, existe a estratigrafia base de douramento, já referida em 1.3.2. *Douramento sobre Pedra*, isto é, liga metálica amarela, bólus castanho e o suporte do douramento, neste caso a pedra composta por calcite.

Tal como na seleção de amostras para os estudos anteriores, as amostras analisadas por MO sofreram uma seleção segundo características apresentadas, tais como a semelhança estratigráfica e de coloração, exclusão das amostras de carnações, devido à complexidade apresentada. Foram selecionadas 32 amostras dos dois túmulos e do murete da capela mor da igreja: TNRS\_3, TNRS\_4, TNRS\_6, TNRS\_8, TNRS\_27, TNRS\_45, TNRS\_46, TNRS\_73, TNRS\_74, TNRS\_83, TNRS\_87, TNRS\_88, TNRS\_90, TNRS\_94, TNRS\_96, TNRS\_98, TNRS\_99, TNRS\_102, TNRS\_103, TNRS\_105, TNRS\_109, TNRS\_110, TNRS\_191010, TNRS\_191011, TNRS\_050201, TNRS\_050202, TNRS\_050206, TCU\_050207, TCU\_050209, Muro\_050204, Muro\_050205 e Muro\_050210 (ver Apêndice II - Tabelas AII1, AII2 e AII3).

### 3.3.2. XRF portátil

Esta técnica analítica, como anteriormente mencionado, foi utilizada *in situ* no dia de recolha de amostras e serviu de técnica qualitativa para identificar elementos característicos de pigmentos, porém os dados obtidos não cobrem todas as amostras recolhidas, por causa do difícil acesso a certas áreas, não favoráveis à realização da técnica.

Na Tabela AII4, (Apêndice II), encontram-se discriminadas as áreas onde a técnica de p-XRF foi aplicada e a amostra correspondente.

Devido à degradação avançada da coloração no túmulo da princesa, as análises realizadas por esta técnica permitiram concluir que camadas presentes não são muito coloridas, e não foi possível identificar a existência de ligas metálicas. Posto isto, a maioria das peças analisadas por esta abordagem analítica têm a coloração amarela/castanha, podendo ser pigmentação propositada ou proveniente de substâncias orgânicas como cola, amostras nr4, nr8, nr11, nr12, nr14, nr18, nr23, nr25 e nr26; as restantes amostras são de pigmentação vermelha (nr1, nr5, nr17 e nr20), branca (nr2 e nr3), azul (nr7, nr19 e nr27), verde (nr9 e nr16), cinzenta (nr11, nr12 e nr21) e preta (nr22).

Tal como se procedeu anteriormente, na análise de resultados provenientes desta técnica para as amostras da Rainha Santa, também os resultados obtidos para as amostras do TNRS foram analisados estatisticamente pela técnica de PCA, adquiridos através da submissão dos dados no programa *ANDAD*, dependendo dos locais de análise e/ou dos elementos característicos [51].

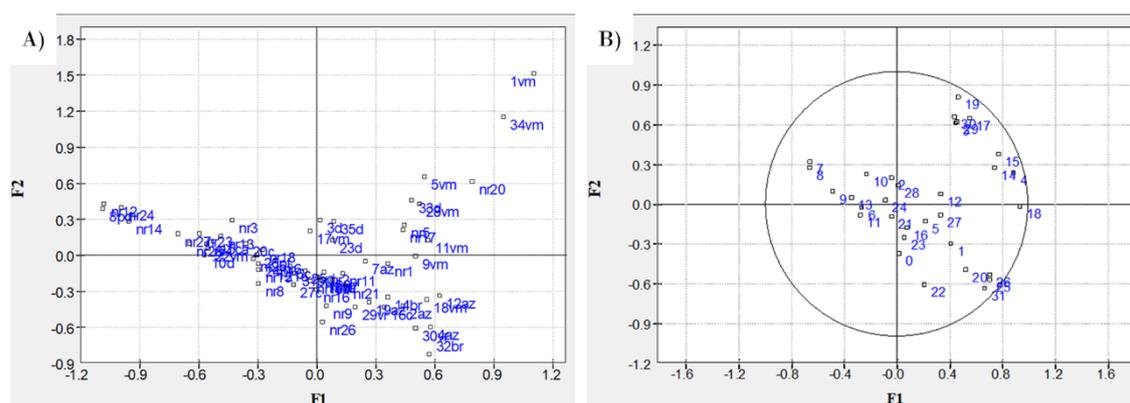


Fig. 3.3.2.1. - Representação das duas primeiras componentes principais (F1 e F2) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da Rainha Santa, já analisadas anteriormente.

Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 3.3.2.1.A. No 1º quadrante é possível encontrar três das quatro amostras vermelhas analisadas (nr5, nr17 e nr20), sendo esta coloração atribuída aos elementos Hg e S, constituintes do pigmento vermelhão, localizados no mesmo quadrante correspondente aos elementos característicos na Fig. 3.3.2.1.B. Porém, a última amostra do conjunto dos vermelhos encontra-se no 4º quadrante, que coincide no quadrante do elemento Pb, podendo apontar para um vermelho diferente já encontrado no TRS, vermelho de chumbo [20].

Outra evidência da diferença entre pigmentos da mesma coloração é nas amostras de cor branca. A amostra nr3 localiza-se no 2º quadrante, sendo a sua coloração atribuída ao Ca, da calcite, mas a amostra nr2, localizada no 4º quadrante, apresenta como elemento justificativo de coloração o Pb, indício de branco de chumbo [19,20,79].

Nos 3º e 4º quadrantes representados na Fig. 3.3.2.1.A, os dados recolhidos das amostras estão muito aglomerados, não permitindo extrair informação clara. Para possibilitar uma interpretação, para além da densidade de dados, fez-se um segundo PCA (Fig. 3.3.2.2.).

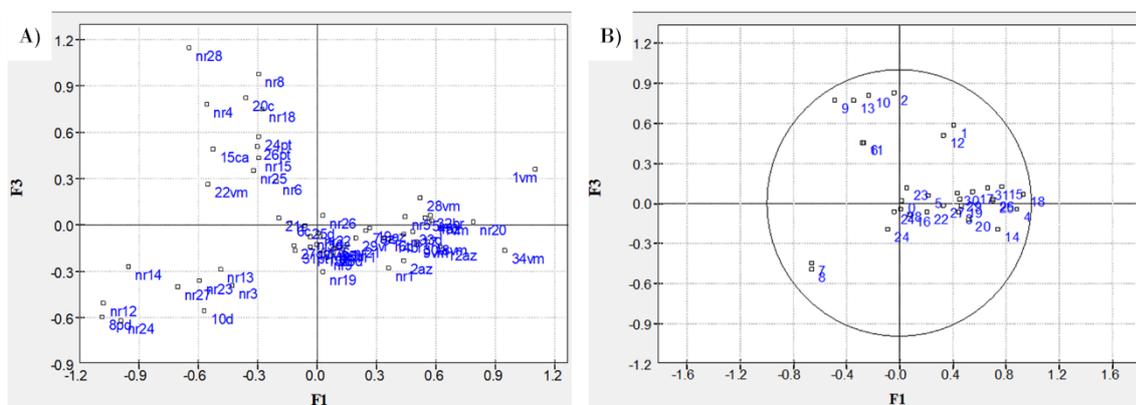


Fig. 3.3.2.2. - Representação de duas componentes principais (F1 e F3) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da Rainha Santa, já analisadas anteriormente.

A análise proveniente do primeiro quadrante da Fig. 3.3.2.2.A para a amostra vermelha nr20 é coerente com a informação elementar, encontrando-se novamente no mesmo quadrante que o elemento Hg. No entanto, é a única do grupo analisado na figura anterior que surge como provável vermelhão. No mesmo quadrante, localiza-se a amostra amarela/castanha nr26, cuja coloração é atribuída aos elementos Pb e Sn, elementos base do pigmento amarelo de chumbo e estanho [19].

Neste caso, conseguiu-se agrupar quatro das nove amostras da coloração amarela/castanha. Esta coloração é apontado como tendo origem no amarelo de chumbo e estanho, porém estas quatro amostras (nr8, nr4, nr18 e nr25) localizam-se no mesmo quadrante que o elemento Fe, forte indicador da coloração ocre, acompanhado da presença do contaminante típico Ti [3,77].

Tal como nas análises anteriores, o 4º quadrante do PCA da Fig. 3.3.2.2.A apresenta pontos de dados muitos próximos, pelo que se efetuou um último PCA, apresentado na Fig. 3.3.2.3..

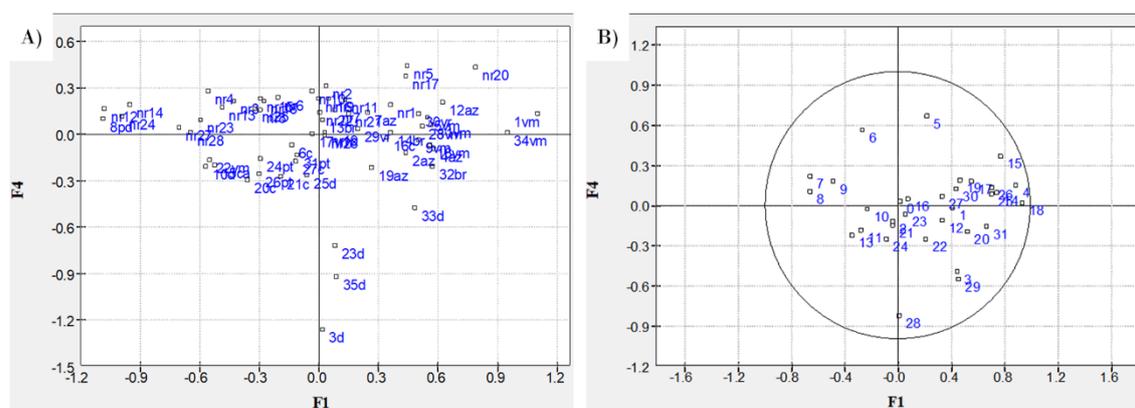


Fig. 3.3.2.3. - Representação de duas componentes principais (F1 e F4) em função dos locais de análise (A) e dos elementos característicos (B). Os dados aqui apresentados também englobam análises da arca tumular da Rainha Santa, já analisadas anteriormente.

Com a aquisição deste último PCA, representado na Fig. 3.3.2.3.A, conseguiu-se novamente agrupar três das quatro amostras vermelhas sob análise, as mesmas dos primeiros PCAs executados (Fig. 3.3.2.1.), coincidindo estas três amostras no quadrante dos elementos Hg e S, sendo que nos segundos PCAs obtidos (Fig. 3.3.2.2.) apenas a amostra nr20 se localizou no mesmo quadrante que o elemento Hg. No entanto, os dados apontam que o pigmento vermelho da amostra nr1 é diferente do das restantes amostras, nr5, nr17 e nr20 .

No 2º quadrante, encontram-se, mais uma vez, quatro das nove amostras com a coloração amarela/castanha (nr12, nr14, nr23 e nr4), porém este quadrante não apresenta coincidência com o elemento indiciador de coloração mencionado anteriormente (Fe) mas sim com o Ca, podendo ser um indicador de se tratam apenas de camadas de coloração, e que a seguir se encontra o suporte pétreo da obra. É de salientar que também neste quadrante se consegue identificar a amostra branca nr3, anteriormente indicada como sendo calcite, de acordo com o PCA da Fig. 3.3.2.1.A.

Em suma, com o p-XRF foram recolhidas medições que apontam para que as amostras recolhidas da Infanta contêm como pigmentação o vermelhão (três das quatro amostras recolhidas – nr5, nr17 e nr20), com o enquadramento com os elementos Hg e S; vermelho de chumbo (uma das quatro amostras recolhidas – nr1) sendo que a que ficou

excluída apresentou noutra PCA uma localização coincidente com o elemento Pb; branco de chumbo (uma das duas amostras recolhidas - nr2), com uma localização díspar da outra amostra semelhante em coloração, sendo que num dos PCA se encontra no mesmo quadrante que o elemento Pb e calcite (uma das duas amostras recolhidas - nr3). Porém, relativamente à coloração amarela/castanha, maioritária nas amostras recolhidas, a única possibilidade é ser uma cor proveniente de ocre (com elemento principal Fe) e de nestes locais haver apenas uma camada de pintura, o que justifica a deteção do elemento Ca num dos PCAs obtidos [19,20,79].

De mencionar que no que no que diz respeito à interpretação de dados provenientes do TNRS, apenas os 1º e 2º quadrantes possibilitaram retirar conclusões, ao contrário do que aconteceu para o TRS. Para o TRS foi sempre possível obter informação através dos quatro quadrantes, e a realização de três PCAs distintos permitiu desaglomerar os quadrantes sem informação de relevo.

### 3.3.3. XRF de bancada

A seguinte técnica analítica utilizada permite uma distinção elementar do conteúdo existente em cada camada estratigráfica, apesar de apresentar como desvantagem a elevada penetração dos raios-X.

Os espectros adquiridos da análise das amostras selecionadas seguiram as mesmas condições que as do TRS, isto é, os espectros foram obtidos durante 60 seg, com voltagem de 50 kV e 15 kV, sendo que a 50 kV o filtro utilizado foi o universal e a 15 kV foi o filtro de Cl. A correspondência das bandas aos elementos também foi feita por comparação com a tabela de energias características de raios-X do manual do aparelho.

Nesta seção, os dados obtidos da análise das amostras são apresentados e discutidos.

A análise foi iniciada pelas amostras da jacente do TNRS, seguida pelas amostras da lateral.

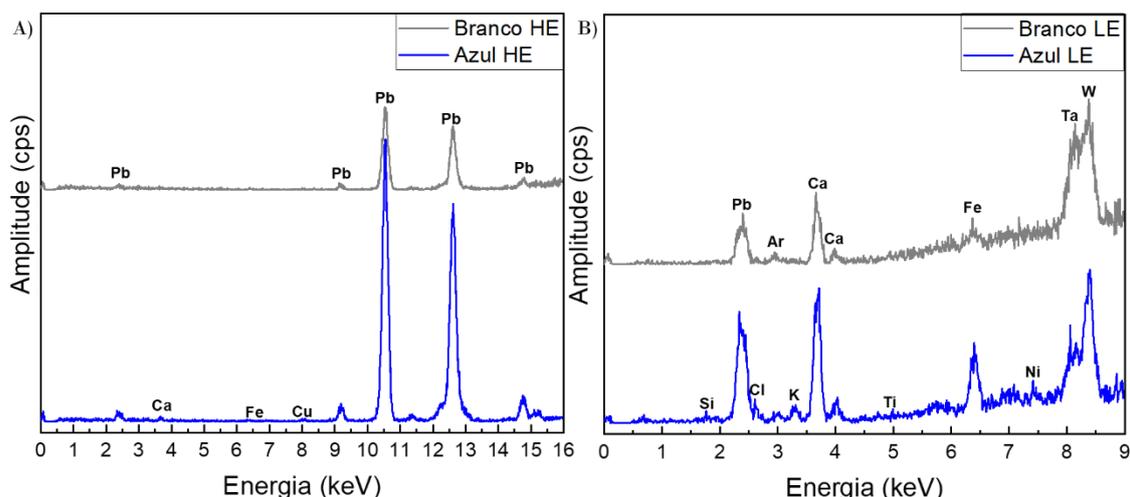


Fig. 3.3.3.1 - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_83, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para as colorações branca e azul.

A amostra TNRS\_83 pertence à quina do brasão do Reino de Portugal da traseira do capitel da Infanta, cuja pintura não aparenta ser contemporânea da primeira camada de pintura do TNRS. Aquando da análise por MO foram observadas duas camadas estratigráficas, camada azul exterior envernizada e camada branca.

A camada azul exterior apresenta uma composição elemental de Pb, Ca, Fe, Cu, Si, Cl, K, Ti e Ni. Estes resultados, em termos elementares, são coincidentes com a possibilidade de o pigmento usado ser a azurite, porém o espectro obtido para este pigmento em baixas energias (Fig. 3.3.3.1.B) apresenta elevado ruído e as bandas correspondentes aos elementos Cu e W com uma definição reduzida. No entanto, a banda principal de Cu (8,05 keV) é inferior à principal de W (8,40 keV), fazendo com que a existência de Cu não seja comprovada e, conseqüentemente, o pigmento azurite pode não se enquadrar neste resultado. Tendo em conta esta informação, as duas possibilidades mais coerentes para uma atribuição de pigmento a esta camada são o pigmento índigo (ou o pigmento azul da Prússia, sendo o primeiro puramente orgânico e os resultados obtidos corresponderem a aglutinantes que fornecem brilho à amostra ou devido à penetração da técnica; e o segundo justificaria a identificação do elemento Fe [20,79].

A camada de coloração branca contém uma composição elemental de apenas Pb e Ca. Esta composição remete para o típico das colorações brancas já analisadas na obra anterior. Devido à maior amplitude e nitidez das bandas de Pb, o pigmento é branco de chumbo como camada de preparação da camada de calcite, o que justifica o aparecimento dos picos de Ca, devido à penetração dos raios-X na camada mais interior.

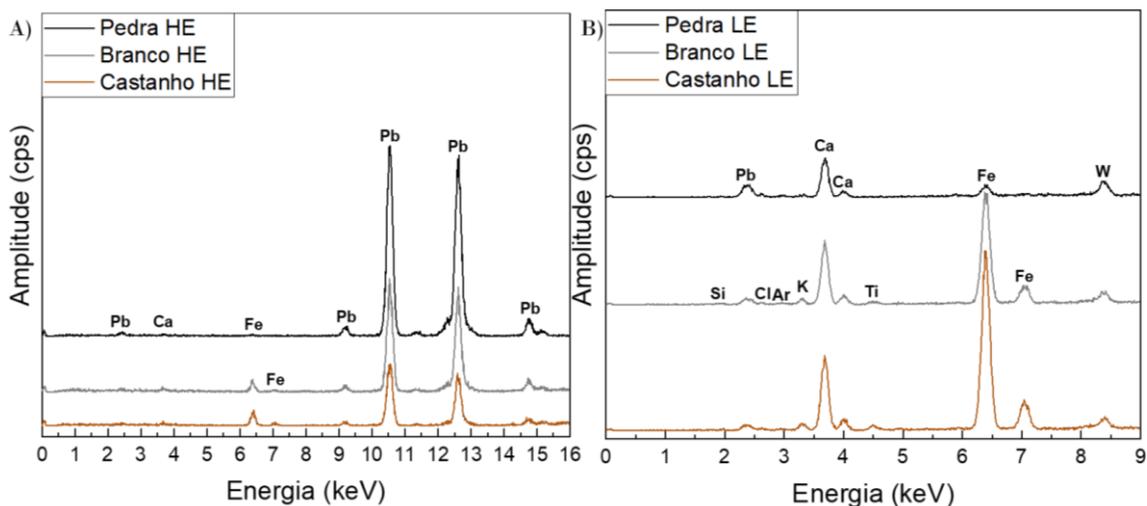


Fig. 3.3.3.2. – Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_87, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações com aparência de pedra, branca e castanha.

A amostra TNRS\_87 foi recolhida do pormenor de coloração dourada da parte superior do capitel da Infanta. Neste túmulo é recorrente este tipo de coloração nos pormenores que deveriam ser dourados, com o intuito de reproduzir a aparência de uma liga metálica. Este facto permite evidenciar uma diferença de estatuto entre a Rainha, que apresenta em quase todas as amostras camadas semelhantes a esta tonalidade ou ligas metálicas, e da Infanta, em que isso já não ocorre. Esta amostra apresenta também uma estratigrafia muito simples, que possibilita a análise de todas as camadas (castanha amarelada, branco e pedra).

A camada castanha é constituída por Fe, Pb, K, Ca e Ti. A elevada amplitude das bandas representantes do elemento Fe e o aparecimento da banda do contaminante típico Ti são fortes indicativos da utilização do pigmento óxidos de ferro nesta camada, tendo em conta que a deteção dos elementos Pb, proveniente da camada de preparação – branco de chumbo ou pela utilização do mesmo pigmento para aclarar o ocre; e Ca, do suporte de pedra - calcite, ocorre devido à penetração dos raios-X [4,77,83].

A camada de pedra apresenta uma composição elementar de Ca, Pb, Cl, K e Fe. A análise desta camada, que estimasse ser calcite por análises anteriormente executadas, não comprova tal suposição devido às bandas características de Ca serem menos intensas que as obtidas para o elemento Pb. Como tal, estes espectros indicam que esta camada analisada seja a camada intermédia de branco de chumbo, e não a camada correspondente à pedra do suporte da pintura. Logo, ao ser recolhido o exemplar da amostra para análise não se conseguiu toda a estratigrafia. No entanto, mesmo sendo ainda camada intermédia, os

espectros obtidos para as camadas mencionadas como branco e pedra na Fig. 3.3.3.2. deveriam ser semelhantes, ao contrário do que acontece, sendo até notório um maior sinal de Ca na camada de branco que na camada de pedra, contrário ao que seria de esperar, caso as camadas não fossem a mesma. Esta diferença pode ser justificada pelo formato da amostra recolhida e o corte da camada analisada como branco nos espectros ser mais interior que a camada analisada como pedra [19,20,79].

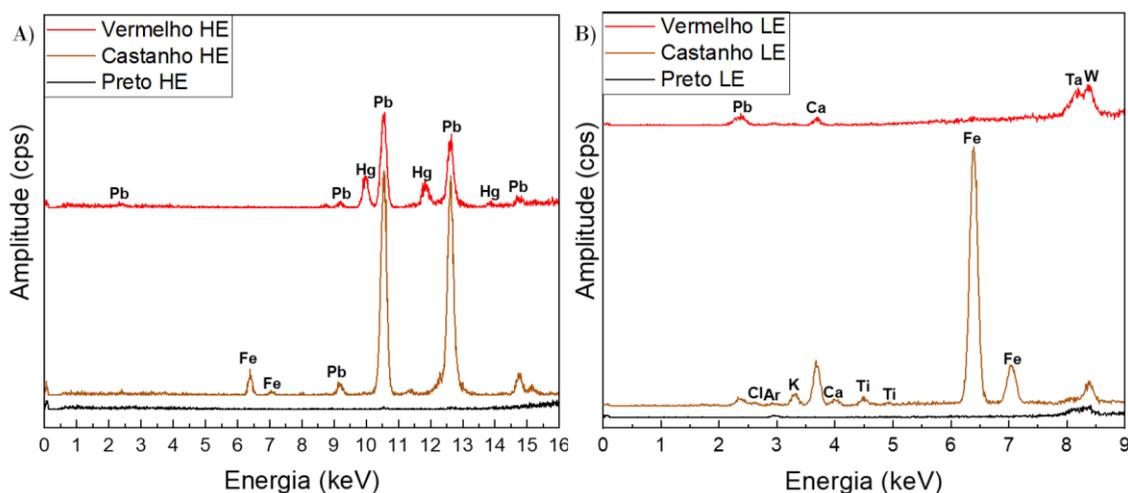


Fig. 3.3.3.3. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_88, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, castanha e preta.

Mais uma amostra do capitel da princesa (TNRS\_88), neste caso um rebordo côncavo da parte superior do capitel, que por MO apresenta uma camada exterior acastanhada, vermelho e preto ou cinzento granulado.

A camada mais exterior, de coloração preta acastanhada, contém os elementos Fe, Pb, Cl, K, Ca e Ti. Os espectros resultantes da sua análise apontam para o uso do pigmento óxidos de ferro, caso já verificado para a amostra anterior, após análise da camada castanha.

A camada vermelha interior, prova a existência de uma segunda pintura nesta parte do capitel, é composta por Pb, Hg e Ca. O resultado obtido nesta análise coincide com a de um pigmento recorrente nas amostras da TRS, o pigmento vermelho vermelhão [19,20,79].

Da recolha dos dados da análise do pigmento preto, o espectro resultante apresenta sinais de ser um pigmento exclusivamente orgânico, explicado pela baixa intensidade de espectro e pelo ruído apresentado. Este facto, aponta para que seja idêntico aos pigmentos pretos encontrados no TRS, que são preto de carbono, não detetável pela técnica utilizada [96].

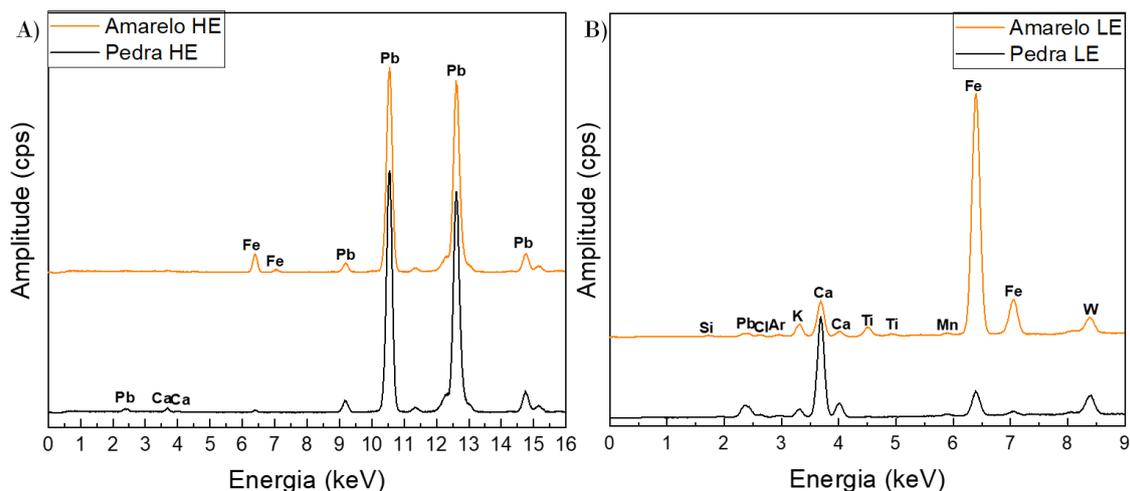


Fig. 3.3.3.4. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_90, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações amarelo e com aparência de pedra.

A amostra TNRS\_90 pertence ao nó interior do capitel, cuja estratigrafia não foi analisada completamente por ser uma amostra completa e sem cortes, sendo apenas visualizado por MO a camada exterior amarela e a camada interior com aparência de ser pedra.

A coloração amarela apresenta uma composição de Fe, Pb, Si, Cl, K, Ca, Ti e Mn. Novamente, esta composição elemental remete para a utilização do pigmento óxidos de ferro, já analisado [77,83].

A análise da camada de pedra permitiu identificar os elementos Pb, Ca, Fe, Si, Cl, K e Mn na sua composição. Esta camada é caracterizada por ser composta por calcite, cujo principal elemento é Ca. Os resultados permitem inferir que a camada de calcite recolhida é muito fina, o que permitiu uma fácil penetração dos raios-X. Pelo que é normal a deteção do elemento Pb, que é o principal constituinte da camada de preparação do suporte, camada imediatamente seguinte. aparecimento deteção do elemento Mn pode provir da coloração amarela exterior, o que está de acordo com a amostra apresentar uma estratigrafia simples (amarelo, branco e pedra). O pigmento hipoxantite, ou terra de Siena, de coloração castanha amarelada, é um pigmento que contém na sua composição uma mistura variável de óxido de ferro e dióxido de manganês [83].

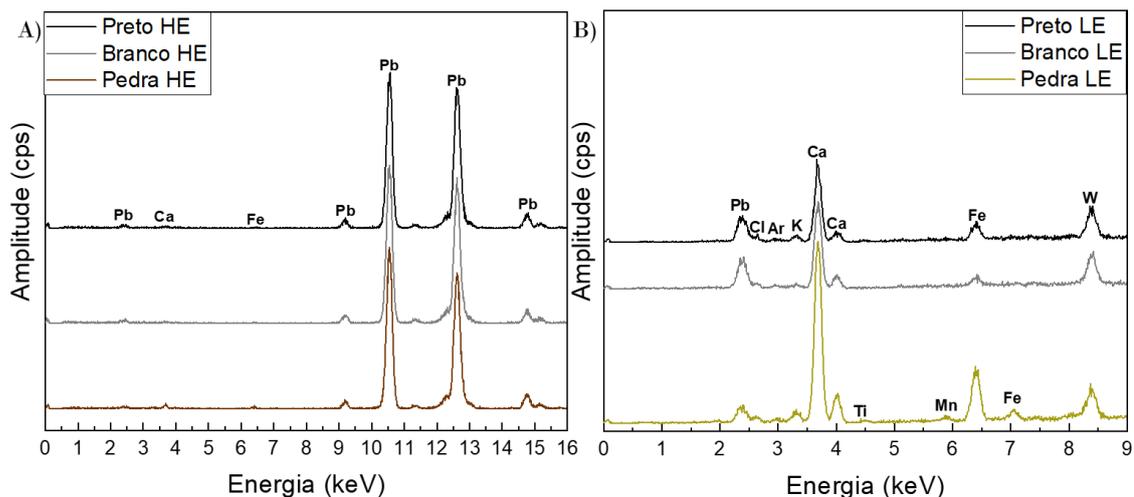


Fig. 3.3.3.5. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_94, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta, branca e com aparência de pedra.

A amostra TNRS\_94 foi recolhida da almofada da princesa e quando analisada por MO apresentava uma estratigrafia bastante simples: camada mais exterior de coloração preta com zonas brancas (o que resulta naquela cor acinzentada a olho nu) e a camada interior com aparência de pedra.

A camada exterior preta contém Pb, Cl, K, Ca e Fe. Como já referido, os pigmentos desta coloração são maioritariamente atribuídos a preto de carbono, que em b-XRF são representados com espectros como o observado para a mesma coloração da amostra TNRS\_90 (Fig. 3.3.3.3.), isto é, sem deteção de bandas e com algum ruído devido à constituição orgânica; ou, mais improvável, o pigmento não ser orgânico mas sim inorgânico e tem o Pb como principal elemento, como é o caso da galena ou plattnerite [20,86,87,96]. A camada branca é composta por Pb, K, Ca e Fe. Com esta composição e com a elevada amplitude das bandas características de Pb, a camada pode ser branco de chumbo. Após a análise, torna-se clara a técnica de sobreposição de camadas, isto é, a camada preta tem uma espessura muito fina e consegue ser penetrada pelos raios-X até à camada branca, sendo que a almofada foi numa primeira fase completamente coberta com o pigmento branco e por cima feitos os apontamentos a preto.

Por fim, a camada com aparência de pedra é constituída por Pb, Ca, Cl, K, Ti, Mn e Fe. Esta camada é um exemplo da calcite, aparecimento das bandas características de Ca em baixas energias, com amplitude elevada, e também com uma banda do mesmo elemento em altas energias, com amplitude mais baixa. Este caso é diferente das camadas semelhantes, em que esta não se evidenciava da mesma forma.

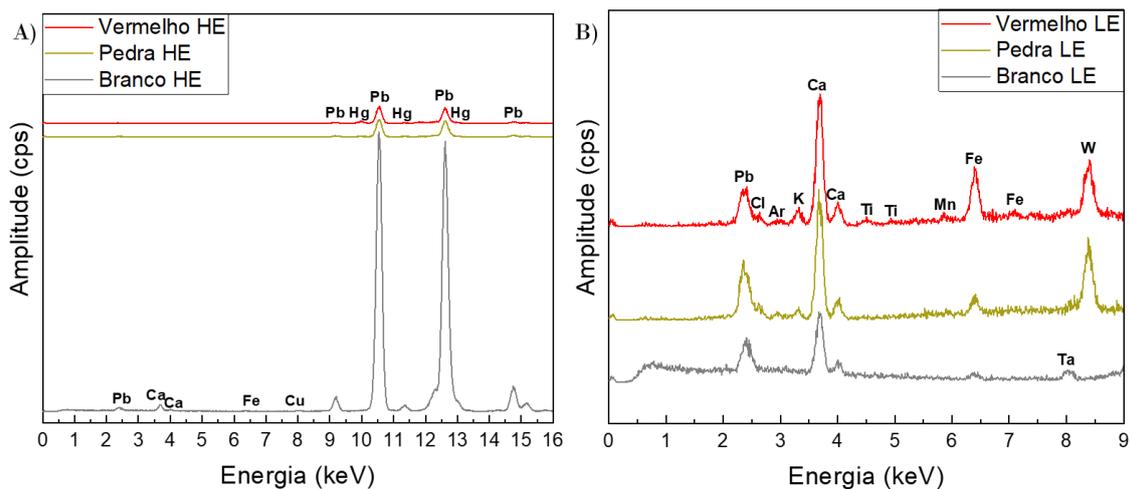


Fig. 3.3.3.6. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_96, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, com aparência de pedra e branca.

A amostra TNRS\_96 é pertencente ao anjo com vestes vermelhas que segura a almofada da Infanta e, por observação *in situ*, é visível a lustração fornecida, provavelmente, por uma camada de verniz aplicada no motivo. Tal observação confirma-se com a análise por MO, sendo possível verificar que a camada de verniz é muito espessa e a camada vermelha inferior só se observa pela transparência do verniz, seguida de uma camada branca e uma camada com aparência de pedra.

A camada vermelha foi analisada e a sua composição elementar identificou a presença de Pb, Hg, K, Ca, Ti, Mn e Fe. O resultado obtido pelo b-XRF não é conclusivo devido há baixa intensidade de bandas, provavelmente devido à dificuldade de penetração dos raios-X na camada espessa de verniz, material orgânico. Porém, os resultados são, de forma geral, concordantes com os resultados obtidos em p-XRF, onde a mesma camada foi classificada como sendo o pigmento vermelho vermelhão [19,20,79].

A camada branca intermédia tem na sua composição elementar Pb, Ca, Fe e Cu. Os espectros adquiridos apresentam uma elevada amplitude nas bandas características do elemento Pb, remetendo para a utilização do pigmento branco de chumbo, correspondente à camada de preparação da pedra para receber a pintura [19,20,79].

A camada com aparência de pedra contém Pb, K, Ca e Fe. Obtendo-se tal resultado, há fortes indícios para que esta camada seja calcite [19,20,79].

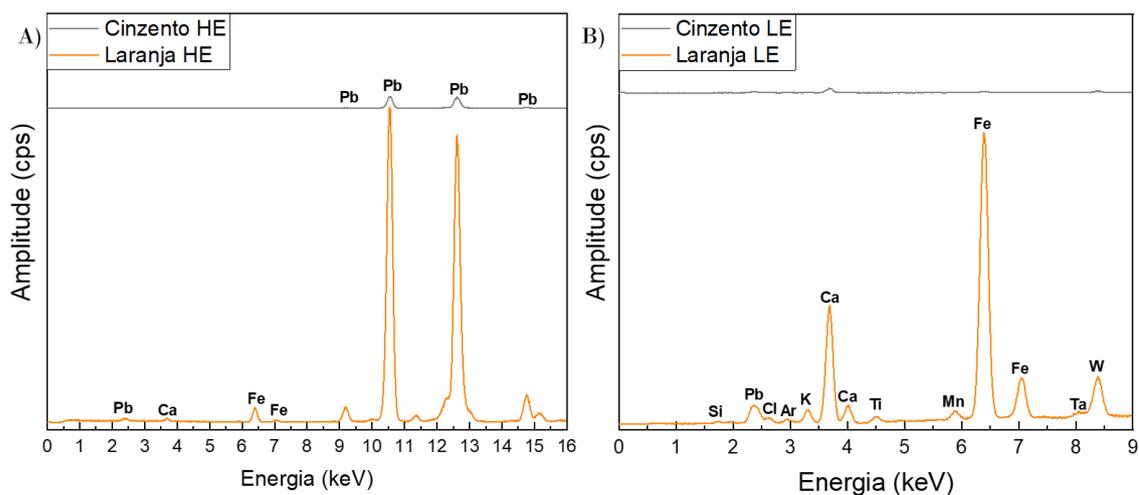


Fig. 3.3.3.7. - Espetros de b-XRF da amostra TNRS\_98, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações cinzenta e laranja.

A amostra seguinte corresponde à recolha de amostras do cabelo da menina. Com a análise pretende-se verificar a hipótese de o cabelo apresentar camadas de liga metálica, como o cabelo castanho do anjo da amostra TRS\_176. Esta amostra, TNRS\_98, apresenta uma estratigrafia díspar por MO: cinzento com aparência de pedra, tanto na parte exterior como interior, e uma camada intermédia laranja, rodeada por outra camada intermédia de coloração branca, que devido à reduzida área não foi analisada.

A camada cinzenta apresenta, comparando com a outra camada cinzenta previamente analisada, um espectro de baixa intensidade que permite detetar a presença de Pb, Ca e Fe. Confirma-se, portanto, a existência de branco de chumbo na sua composição, visto ser provável que esta camada resulte da mistura deste pigmento com um pigmento preto que, tendo em conta dados recolhidos para o TRS, deverá ser orgânico, como preto de carbono. O aparecimento do elemento Fe deve-se à penetração dos raios-X, devendo ser respeitante à pigmentação da camada estratigráfica laranja [19,20,79].

A camada mais interior laranja também foi estudada em termos de composição elementar e obteve-se a identificação dos seguintes elementos: Pb, Ca, Fe, Si, Cl, K, Ti e Mn. Este espectro indica que a pigmentação observada resulta da mistura entre o pigmento amarelo/castanho óxidos de ferro e o pigmento branco de chumbo, com as intensidades espectrais destes dois elementos muito elevadas [19,20,79].

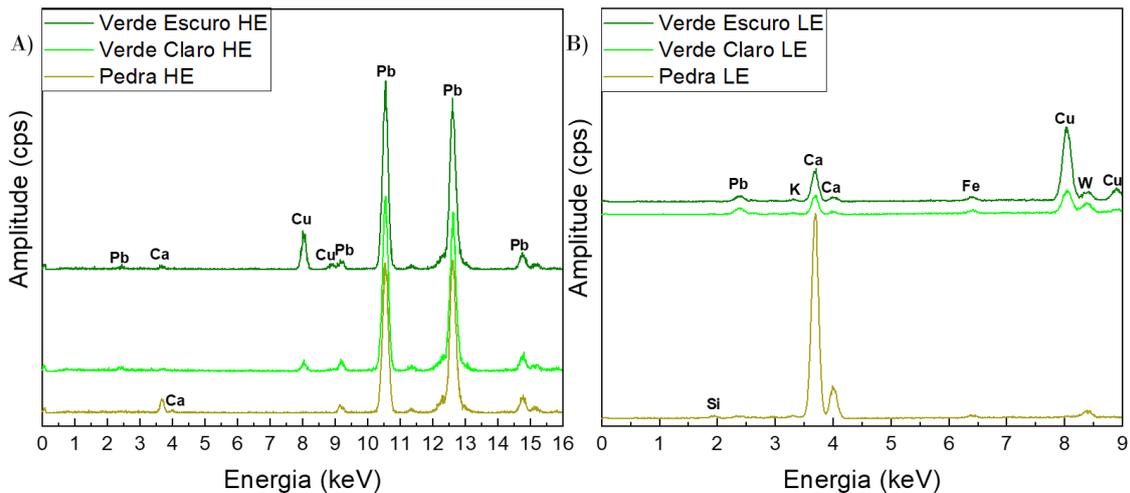


Fig. 3.3.3.8. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_99, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações verdes e com aparência de pedra.

Na Fig. 3.3.3.8. estão as representações espectrais da análise executada à amostra da asa do anjo (TNRS\_99) em que, por MO, consegue-se observar camada de verniz, duas camadas verdes (sendo a mais exterior escura e a mais interior clara) e uma camada de pedra.

As camadas verdes, tanto a exterior como a interior, apresentam a mesma composição elementar, Ca, Cu, Pb, K e Fe. No entanto, o espectro da camada mais exterior é mais intenso que o da camada mais interior, devido à sua área ser maior. Estes resultados estão de acordo com os obtidos em p-XRF para a mesma amostra, que se enquadrou no quadrante onde o elemento Cu surge, sendo indicativo do pigmento malaquite ou da oxidação do pigmento azurite. Contudo, estas duas camadas podem ser apenas uma, em que a zona mais exterior escureceu por fatores externos, razão pela qual colocaram um aglutinante em cima da mesma [74,76,84].

A camada com aparência de pedra contém Ca, Pb, Si, K e Fe. Devido à elevada amplitude de Ca, esta camada é calcite, e também contém Pb, da camada de preparação com branco de chumbo, coincidindo com resultados obtidos para camadas semelhantes já submetidas à análise das amostras de TNRS.

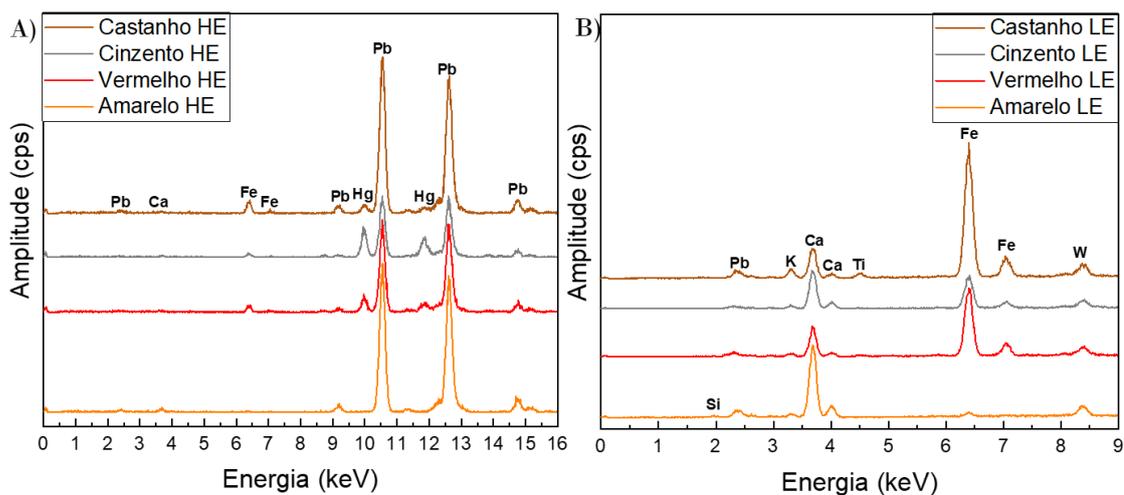


Fig. 3.3.3.9. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_102, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações castanha, cinzenta, vermelha e amarela.

A amostra TNRS\_102 pertence à recolha feita no brasão da Casa de Portugal, mais precisamente à dos castelos de Portugal, tendo-se observado por MO uma estratigrafia composta por: amarelo, vermelho com regiões cinzentas e castanho, não havendo vestígios da zona pétrea, o que indica que todo o rebordo do brasão foi primeiramente pintado de vermelho e, posteriormente, os castelos foram cobertos pela coloração amarela.

A camada exterior de coloração amarela possui uma composição elementar contendo Ca, Pb, Si, K e Fe. A coloração amarela não é justificada pelo elemento Fe, como ocorreu na análise de amostras anteriores, devido a este apresentar uma banda de baixa amplitude. Porém, a justificação pode estar relacionada com a elevada amplitude obtida para as bandas características do elemento Pb, atribuída à utilização do pigmento massicote e não de amarelo de chumbo e estanho, pela ausência da identificação do elemento Sn nesta camada estratigráfica [20,93].

A camada inferior à anteriormente analisada, com coloração vermelha, possui na sua constituição os elementos Fe, Pb, Hg, K e Ca. Esta camada é o vermelhão, pela identificação do elemento Hg. Na mesma camada há regiões de coloração cinzenta, quando se procedeu à sua análise foi detetado Fe, Pb, Hg, K e Ca, sendo o aparecimento do elemento Hg consequência da técnica, e de ambas as colorações estarem presentes na mesma camada. Esta camada, tal como tem sido recorrente neste tipo de colorações, foi obtida por mistura de pigmento preto e pigmento branco, muito provavelmente branco de chumbo, sendo que o pigmento preto nesta análise não foi detetado.

Por fim, a camada castanha contém Pb, Fe, Hg, K, Ca e Ti. Esta camada remete para um ocre de ferro, pela elevada amplitude da banda desse elemento, com aparecimento também dos elementos Pb e Hg, provenientes da camada anteriormente analisada, que é vermelha de vermelhão e cinzenta, mistura de preto orgânico com branco de chumbo [96].

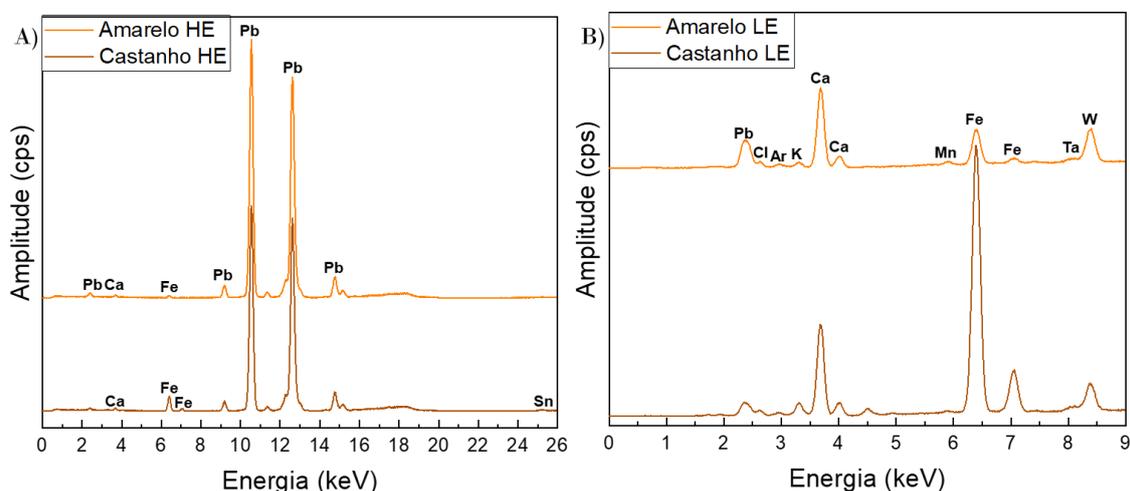


Fig. 3.3.3.10. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_103, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações amarela e castanha.

A amostra seguinte, TNRS\_103, é referente ao alfinete que prende o manto da menina. Da observação ao MO resultou a identificação de uma estratigrafia muito simples, apenas amarelo e castanho (a recolha não foi completa a nível estratigráfico), e o p-XRF aponta para que seja composta pelo pigmento óxidos de ferro.

A camada amarela exterior é composta por Pb, Fe, Sn, Cl, K, Ca e Mn. O resultado obtido por esta técnica não coincide com o de p-XRF, sendo que acusa a presença do pigmento amarelo de chumbo e estanho, porém ambas as técnicas de XRF têm a mesma desvantagem da penetração de raios-X, o que pode indicar que o resultado de p-XRF é originário de uma camada interior [19,20,79].

A camada castanha apresenta na sua composição elementar Pb, Ca, Fe, Sn, Cl, K, Ti e Mn. A elevada amplitude apresentada nas bandas características do elemento Fe, sugere que esta camada é de óxidos de ferro, resultado concordante com o obtido para a mesma amostra em p-XRF. As bandas indicativas dos elementos Pb e Ca podem ser vestígios das camadas mais internas que não foram recolhidas, nomeadamente camada de preparação e suporte pétreo.

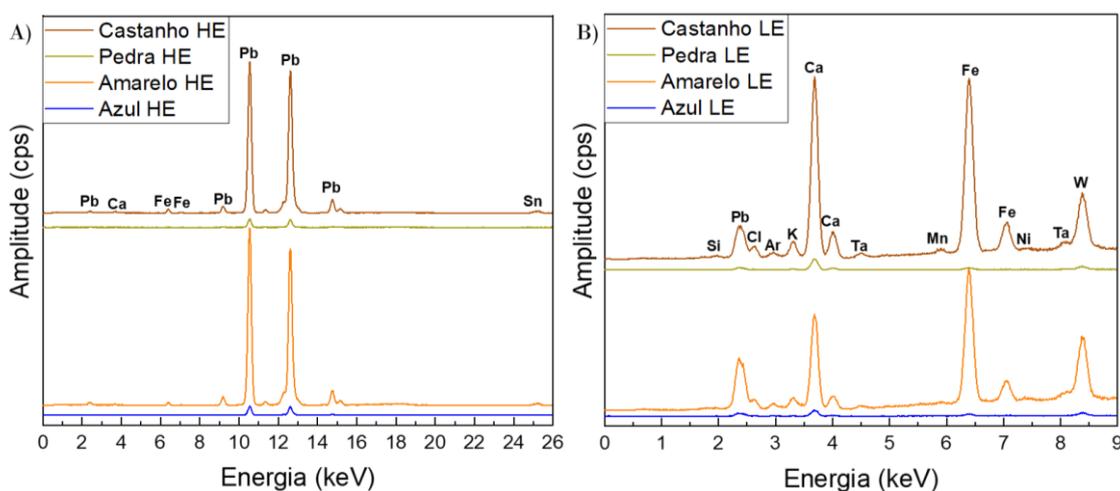


Fig. 3.3.3.11. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_105, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações castanha, com aparência de pedra, amarela e azul.

A próxima amostra analisada, TNRS\_105, pertence à orla dourada do manto e apresenta por MO uma estratigrafia de: camada amarela, castanha, azul e uma camada com aparência de pedra.

A primeira camada da amostra TNRS\_105 é a amarela e apresenta a composição elementar de Pb, Ca, Fe, Sn, Si, Cl, K, Ti e Mn. Este resultado enquadra-se na utilização do pigmento amarelo de chumbo e estanho, corroborando o resultado para a mesma coloração do alfinete de peito, anteriormente analisada. A elevada amplitude do elemento Fe pode dever-se à camada inferior castanha, que com a penetração dos raios-X acaba por ser detetada.

A camada castanha é composta por Fe, Pb, Sn, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn e Ni. Com base nestes resultados, a camada castanha é possivelmente um óxido de ferro com silicatos, pigmento muito recorrente neste túmulo.

A camada azul interior, referente à coloração do vestido, contém Pb, Ca e Fe. De referir a ausência das bandas características do elemento Cu, elemento principal dos pigmentos azuis, não obstante existem pigmentos dessa coloração que não contêm Cu, como o pigmento azul da Prússia, rico em Fe, ou o pigmento índigo que é puramente orgânico [20,79].

A última camada analisada nesta amostra é a que possui uma aparência em MO de pedra e por b-XRF parece ser constituída por Pb, Ca e Fe. A identificação dos elementos Pb e Ca são representativas de camadas de preparação e suporte pétreo, como já ocorreu em análises anteriormente realizadas [19,20,79].

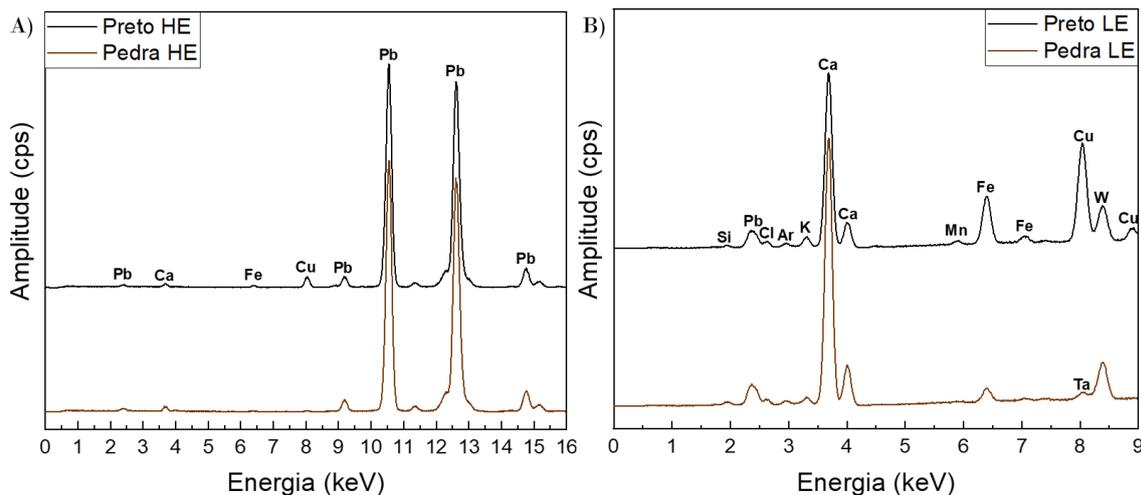


Fig. 3.3.3.12. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_109, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta e pedra.

A amostra TNRS\_109 foi recolhida do cinto do vestido da menina e em MO apenas se conseguiu observar duas camadas estratigráficas: camada preta azulada exterior e outra com a aparência de pedra interior.

A camada preta azulada contém Pb, Ca, Fe, Cu, Si, Cl, K e Mn. As camadas pretas são sempre enigmáticas devido à diversidade de constituições possíveis, totalmente orgânica (espectro com muito ruído), porém se esta camada for fina os raios-X podem penetrar, o obter-se informação sobre a composição das camadas inferiores, ou simplesmente não se tratar de uma camada orgânica. Neste espectro, consegue-se justificar a existência do subtom azul pelo aparecimento das bandas características do Cu. Um tom semelhante foi encontrado em TRS\_163, a coloração preta pode ser devido à comum utilização do pigmento preto de carbono, não detetável por XRF, ou à elevada amplitude das bandas características de Pb, no entanto é pouco comum [20,86,87,96].

A camada de pedra possui uma composição elementar de Pb, Ca, Si, Cl, K e Fe. A elevada amplitude das bandas de Ca, comprova que se trata de pedra, neste caso calcite. Também é de mencionar o aparecimento de bandas de Pb, que com a penetração dos raios-X, deteta a camada superior de preparação.

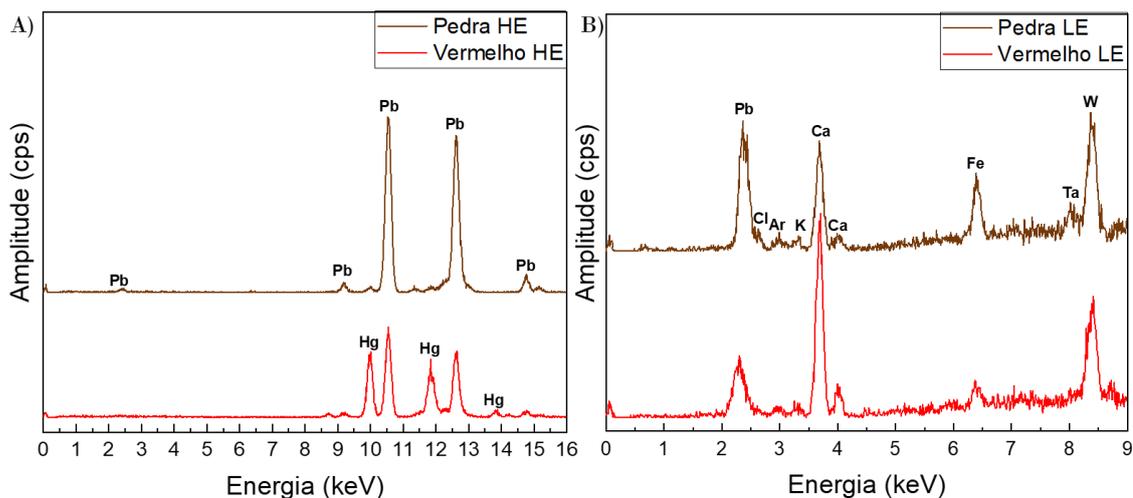


Fig. 3.3.3.13. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_110, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações com aparência de pedra e vermelha.

A última amostra da indumentária da princesa é a TNRS\_110 que foi recolhida da parte interior do manto. Em MO, esta também apresentou uma estratigrafia muito simples apenas com coloração vermelha exterior e a camada interior que tem a aparência da pedra.

A camada vermelha exterior apresenta a seguinte composição elementar: Pb, Hg, K, Ca e Fe. Esta camada é composta por elementos que indicam a utilização do pigmento vermelhão [19,20,79].

A camada de pedra contém os elementos Pb, Hg, K, Ca e Fe. Perante a composição revelada pela análise da camada, conclui-se que esta é respeitante à camada de preparação, composta por branco de chumbo (elevada amplitude das bandas identificativas deste elemento) [19,20,79].

As duas últimas amostras analisadas por b-XRF numa fase inicial foram recolhidas *a posteriori* de sítios de difícil acesso.

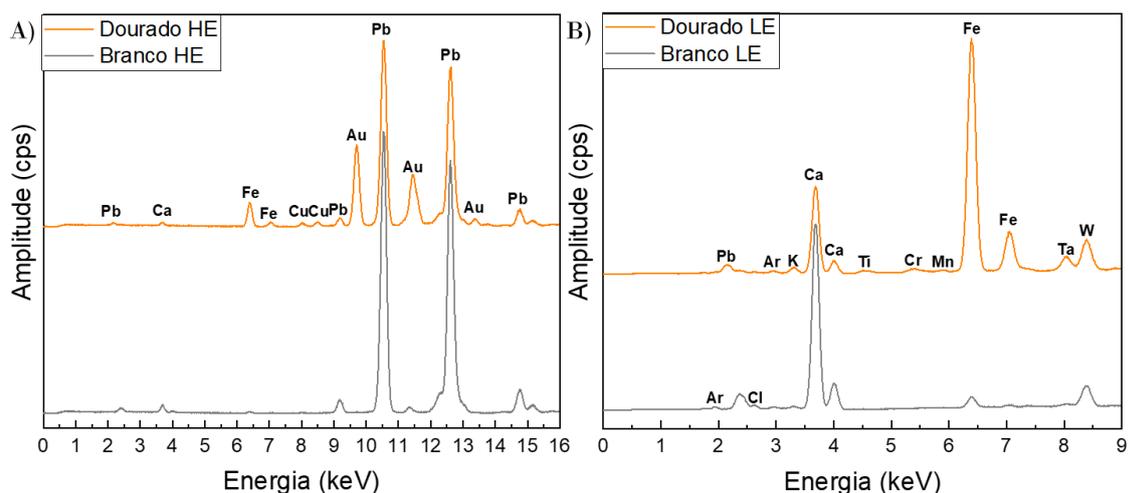


Fig. 3.3.3.14. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_191010, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações dourada e branca.

A amostra TNRS\_191010 foi extraída do interior do caracol de um dos leões das laterais do corpo da menina. Por MO, esta amostra apresentou uma estratigráfica de liga metálica dourada à superfície e uma camada interior branca.

A camada de liga metálica analisada apresenta uma constituição elementar de Pb, Ca, Fe, Cu, Au, K, Ti, Cr e Mn. Pela composição e espectro da liga, pode-se afirmar que tem grande percentagem de Au e ligeira de Cu (não tendo sido identificado em baixas energias), porém não foi identificado o elemento Ag. Os elementos Fe, Ti e K são típicos, devido à penetração da técnica são detetados também os constituintes da camada de bólus [25]. O elemento Cr aparece apenas como contaminante da superfície de aplicação. Esta composição é muito semelhante à da amostra TRS\_68, do TRS.

A camada branca é composta por Pb, Ca, Si, Cl K e Fe. Este resultado é o comum para a camada de preparação da pedra, para suportar a aplicação de pintura.

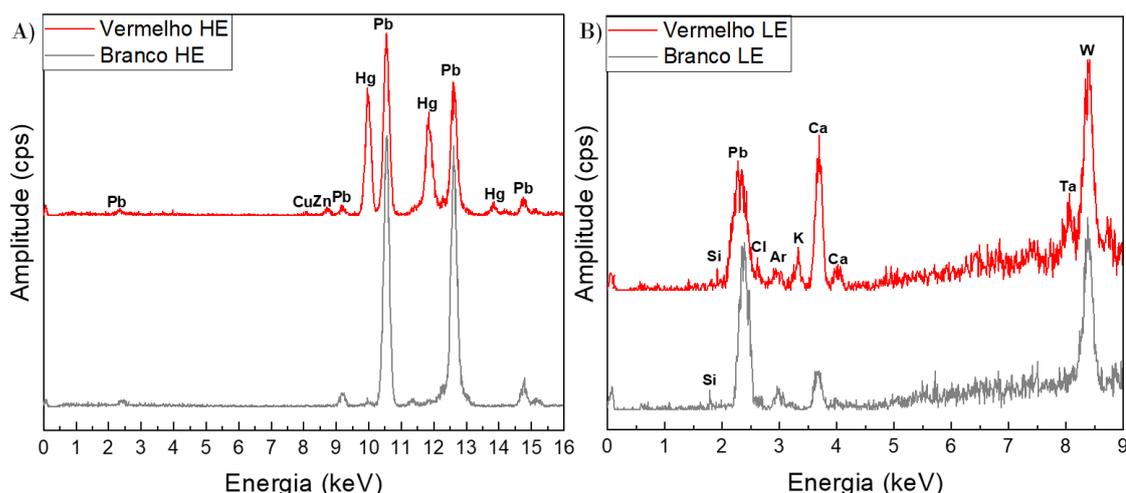


Fig. 3.3.3.15. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_191011, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha e branca.

Por fim, a amostra TNRS\_191011 foi recolhida do interior da boca de um dos leões das laterais do corpo da menina, que apresenta duas camadas estratigráficas por MO, uma vermelha e outra branca.

A camada vermelha contém na sua composição Pb, Cu, zinco (Zn), Hg, Si, Cl, K e Ca. Esta composição remete para a utilização do pigmento vermelhão, porém a presença do elemento Zn revela contaminação proveniente do exterior.

A camada branca apresenta Pb, Hg, Si e Ca. Tal como na análise de uma camada semelhante na amostra TNRS\_191011, este resultado é idêntico ao obtido para a camada de preparação de chumbo, utilizada para “preparar” a camada pétrea para receber camada de pigmento, sendo que os elementos Hg e Zn podem provir da penetração dos raios-X na camada vermelha exterior [19,20,79].

Para terminar a primeira parte das análises por b-XRF das amostras da TNRS, analisaram-se três amostras das laterais do túmulo.

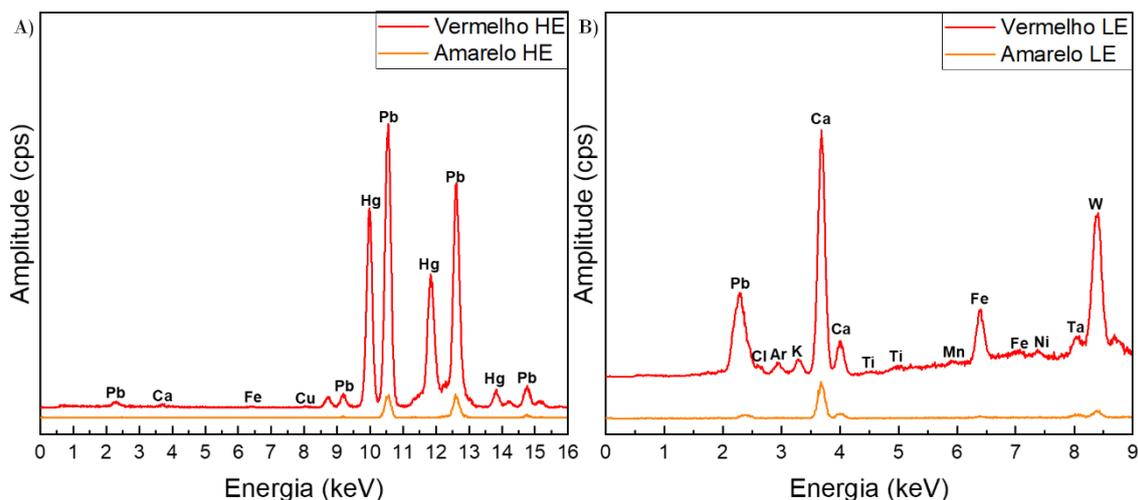


Fig. 3.3.3.16. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_6, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha e preta.

A amostra TNRS\_6 pertence à orla de um nicho da lateral não repintado do túmulo sob análise e a sua estratigrafia, analisada por MO, revela que tem uma camada vermelha exterior, uma camada intermédia branca muito fina e uma camada interior amarela.

A camada mais exterior tem na sua composição elementar Pb, Ca, Fe, Cu, Hg, Cl, K, Ti, Mn e Ni. Este resultado coincide com o pigmento vermelho vermelhão, tendo em consideração que os elementos Mn e Ni aparecem como contaminantes exteriores do pigmento [19,20,79].

A camada mais interior apresenta na sua constituição Pb, Ca e Fe. Esta camada amarela pode não ser uma camada com pigmento, mas sim com uma cola/aglutinante que se coloca depois da preparação branca do suporte pétreo, que por norma possui uma coloração castanha e não amarela. Neste caso, esta cola pode ter sido misturada com pigmento amarelo massicote, rico em Pb [22].

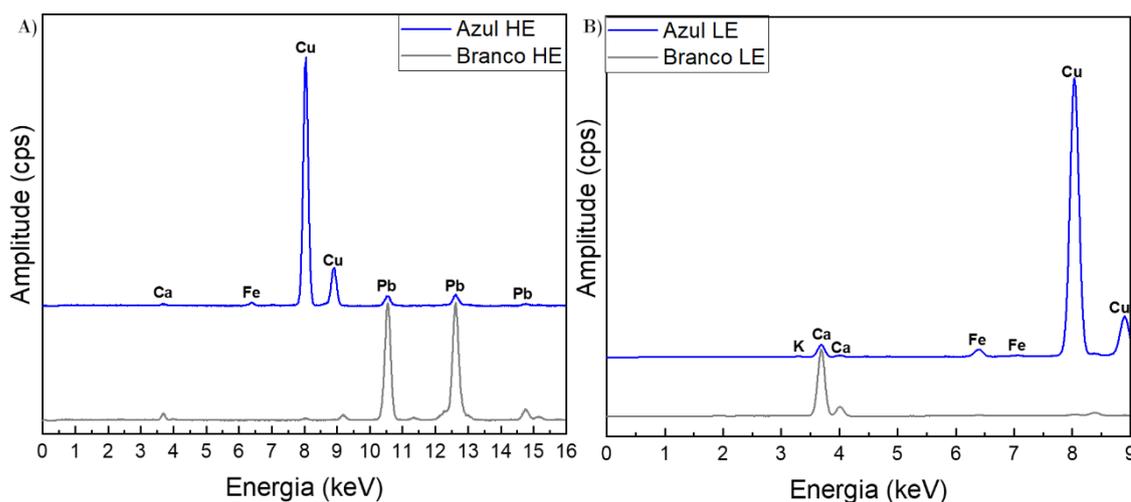


Fig. 3.3.3.17. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_8, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações azul e branca.

A amostra analisada de seguida, TNRS\_8, localiza-se dentro do nicho analisado na amostra anterior, novamente com uma estratigrafia simples: camada azul, castanho, branco e pedra.

A camada azul exterior apresenta Ca, Fe, Cu e Pb. Este resultado confirma a utilização do pigmento azurite, sendo típico na época [7].

A camada branca interior, perto da pedra, contém na sua composição os elementos Ca, Pb e Fe. Pela localização e devido à constante deteção dos mesmos elementos na análise de camadas análogas a esta, a camada branca é constituída por branco de chumbo, como é habitual nas amostras analisadas até ao momento, usado como preparação da pedra. Porém, devido à proximidade estratigráfica e à penetração inerente à técnica analítica utilizada, é possível obter informação sobre a camada de calcite da pedra.

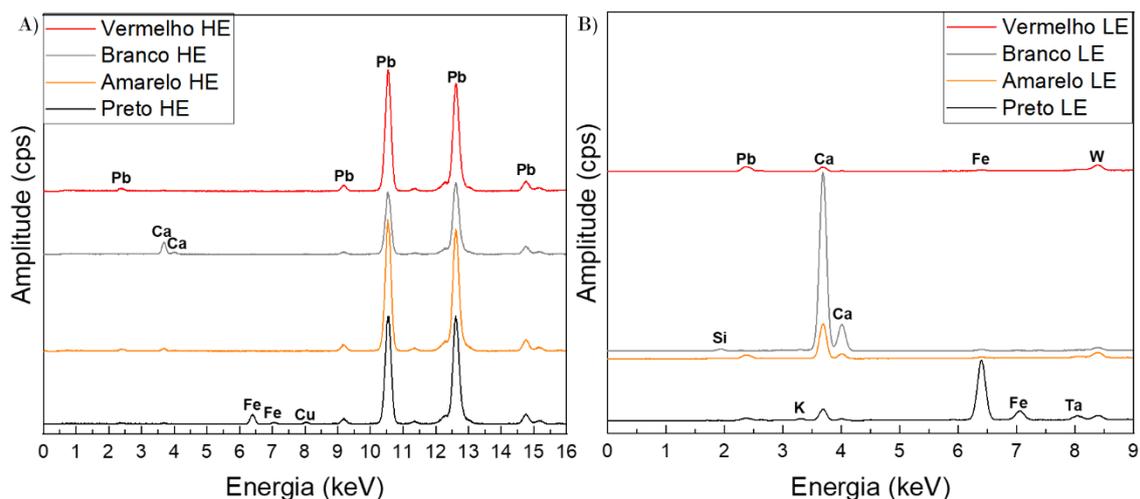


Fig. 3.3.3.18. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_27, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, branca, amarela e preta.

A amostra TNRS\_27, recolhida da lateral não repintada do pedestal de uma figura feminina. Em MO, esta amostra apresenta uma camada vermelha exterior, camada branca, camada preta, camada amarela acastanhada e, por último, uma camada branca.

A camada vermelha exterior contém Pb, Ca e Fe. Esta constituição aponta para a utilização do pigmento vermelho de chumbo, devido à ausência das bandas características do elemento Hg e à sua constituição muito simples, com elevada amplitude das bandas típicas do elemento Pb [19,20,79].

A camada preta intermédia apresenta na sua composição Fe, Pb, K e Ca. Devido à elevada amplitude registada nas bandas características do elemento Fe, possivelmente esta camada de coloração a olho nu preta é sim um óxidos de ferro, que escureceu devido a processos de oxidação ou é simplesmente um ocre escuro ou ainda uma queima do pigmento [3,19,77,94].

A coloração amarela, ao ser analisada, apresentou Ca, Pb e Si. Tal como ocorreu na amostra TNRS\_6, esta camada não aparente ser uma camada estratigráfica com pigmentação propositada, mas sim ser uma camada de cola, podendo estar misturada nessa cola uma porção de um pigmento amarelo que lhe confere esta tonalidade, como é o caso do massicote que de certa forma justifica as bandas características do elemento Pb [19,20,79].

A camada mais interior branca contém Ca, Pb, Si e Fe. Esta camada remete para a calcite, justificando as elevadas amplitudes observadas nas bandas características do elemento Ca. O aparecimento das bandas do elemento Pb é justificada, para além da

penetração dos raios-X pelo facto da camada de preparação superior à calcite ser composta por branco de chumbo [19,20,79].

Após a primeira parte das análises de b-XRF efetuadas às amostras recolhidas da jacente da neta da Rainha Santa, pode-se afirmar que a nível estratigráfico se encontram muito danificadas, com pouca diversidade de pigmentação, caso do vestuário pertencente à neta e do seu cabelo, e a pouca que possui deve-se a segundas repinturas, como é o caso das amostras provenientes do capitel. Com o desgaste mencionado da tampa, ocorreu a restauração do mesmo, posterior à segunda pintura, com a aplicação de aglutinantes/vernizes em símbolos como as vestes e asas dos anjos, não sendo observado o mesmo para as pinturas laterais com ou sem repintura.

Comparando com as análises do TRS, este sarcófago não apresenta regiões análogas de aplicação de ligas metálicas, como seria de esperar nos locais em que foi utilizada pigmentação de tonalidade amarela, para imitar o efeito cromático da liga. As amostras que foram recolhidas de sítios em que os danos exteriores foram evitados, como a erosão e a facilidade de acesso aos devotos, apresentam a aplicação de liga metálica, mais especificamente no interior de um caracol do pêlo do leão lateral e o pigmento vermelho no interior da boca do mesmo animal, sendo vestígios da pintura inicial do túmulo sob estudo.

Tendo por base as conclusões parciais destas amostras por esta técnica, numa segunda fase foram analisadas amostras das zonas laterais da divisão entre a tampa e a caixa tumular do mesmo túmulo, tanto a parte repintada como a não repintada, tendo em consideração o seguinte esquema (Fig. 3.3.3.19.).

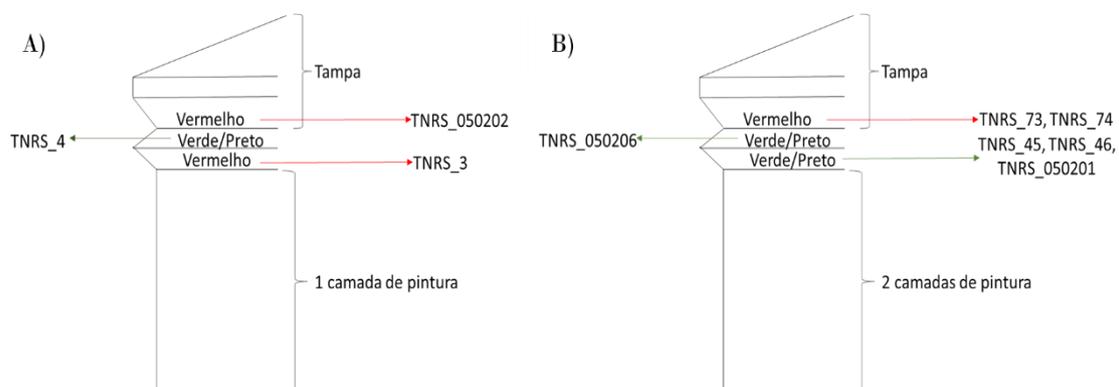


Fig. 3.3.3.19. – Esquema ilustrativo da pintura das laterais do TNRS, não repintada (A) e repintada (B), com as respetivas cores observadas e as amostras analisadas.

Nesta segunda parte das análises de b-XRF, começa-se por apresentar e discutir os resultados obtidos para as amostras da lateral não repintada.

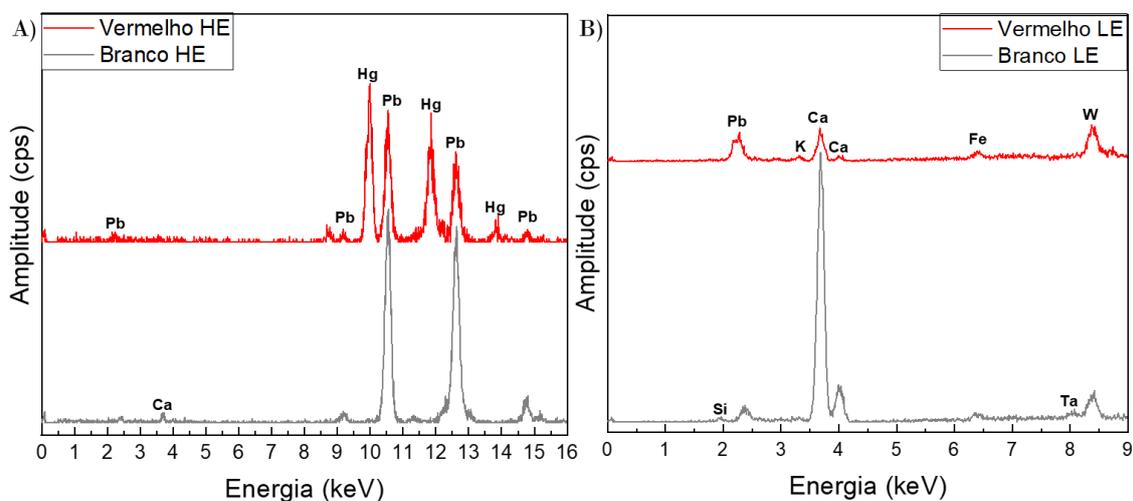


Fig. 3.3.3.20. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_050202, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha e branca.

A primeira faixa da lateral não repintada, a amostra TNRS\_050202, é de coloração vermelha e apresenta por MO uma estratigrafia simples: camada vermelha com tonalidades escuras, branco e camada com aparência de pedra.

A camada vermelha contém Pb, Hg, K, Ca e Fe. Do resultado mencionado, pode-se concluir que nesta camada estratigráfica utilizou-se o pigmento vermelhão, devido à deteção do elemento Hg, inclusivamente com intensidades superiores às bandas características do elemento Pb [19,20,79].

A camada branca contém Pb, Ca, Si e Fe. A camada sob análise obteve como resultado bandas do elemento Ca muito elevadas, indicando que possivelmente a camada é referente à calcite, tendo sido também observadas as bandas características de Pb da camada superior de preparação, devido à penetração dos raios-X [19,20,79].

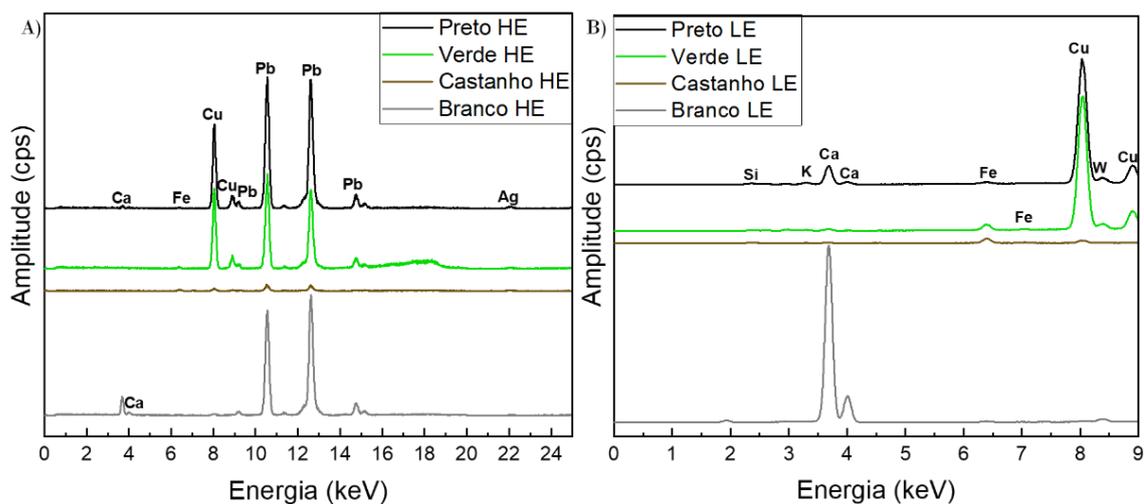


Fig. 3.3.3.21. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_4, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta, verde, castanha e branca.

A faixa intermédia da lateral não repintada, amostra TNRS\_4, é verde escurecida e tem uma estratigrafia complexa visualizada por MO, ao contrário do que as amostras da TNRS até agora apresentaram: camada preta com subtom esverdeado, verde, liga metálica branca, camada castanha/vermelha, branca e pedra.

A camada preta escurecida quando analisada possui os seguintes elementos na sua composição: Ca, Fe, Cu, Pb, Ag e K. Uma vez que foram detetadas bandas de Ag nesta camada, por forma a saber se é mesmo desta camada ou se deriva da penetração dos raios-X, executou-se uma análise semi-quantitativa considerando os elementos com intensidade menor, Cu ( $29,54 \pm 0,35$ %), Ag ( $1,14 \pm 0,14$ %) e Pb ( $69,31 \pm 0,58$ %). Deste resultado, uma das possibilidades que surgiu é a camada analisada originalmente conter Ag. Outra hipótese, é o pigmento em questão ser um preto com base no elemento Pb. Porém, o pigmento preto mais comum é o preto de carbono, que não é detetado por XRF [96].

A camada inferior é de coloração verde, provavelmente constituída por malaquite, tendo em conta a elevada quantidade de Cu detetado [74-76,81,84,86,87,96]. Esta camada contém Fe, Cu, Pb, Ag e Ca. Tendo em conta os resultados obtidos, o pigmento que mais se enquadra é o pigmento verde malaquite. O elemento Ag aparece devido à penetração dos raios-X, que deteta os elementos das camadas interiores.

A camada castanha que se encontra após a liga metálica branca e apresenta na sua composição elementar Fe, Cu, Ag e Pb, tem uma composição que coincide com a do óxidos de ferro, podendo ser parte do bólus para a aplicação de ligas metálicas [4,79].

A camada branca mais interior contém Ca, Cu, Pb e Si. Esta camada, pela elevada intensidade existente nas bandas do elemento Ca, pode ser considerada como sendo

calcite. No entanto o elemento Pb também se evidencia, uma vez que corresponde ao componente principal da camada de preparação, que se coloca por cima da calcite para se iniciar o processo de pintura.

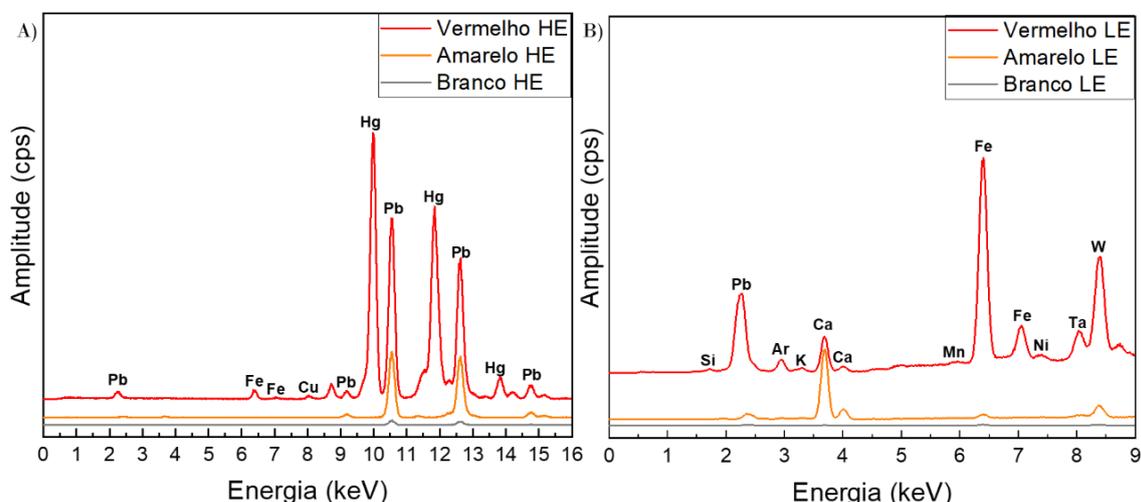


Fig. 3.3.3.22. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_3, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, amarela e branca.

A última faixa da lateral não repintada, amostra TNRS\_3, que foi analisada apresenta coloração vermelha e que, por MO, se observou que possui uma estratigrafia composta por três camadas pigmentadas: vermelha, amarelo e branco.

A primeira camada, a mais exterior, de coloração vermelha apresenta a seguinte composição elementar: Pb, Fe, Cu, Hg, Si, K, Ca, Mn e Ni. Este resultado é comum aos já analisados para o pigmento vermelhão. No entanto, o aparecimento de elementos como Pb e Ca podem significar que o vermelhão sofreu um aclaramento com uma mistura de brancos ou é devido à penetração dos raios-X. Os elementos Mn e Cr aparecem como contaminantes externos.

A camada intermédia de pigmentação amarela contém Pb, Ca e Fe. Este resultado é diferente dos outros pigmentos amarelos já analisados, pois não apresentam sinal do elemento Sn (amarelo de chumbo e estanho), nem forte amplitude nas bandas características do elemento Fe (óxidos de ferro). Neste caso em concreto, os elementos que se destacam são o Pb e Ca. Não havendo pigmentos amarelos com Ca, o pigmento mais provável será o pigmento amarelo massicote, que pode ter sido aclarado com o pigmento branco de Ca, ou então é apenas detetado pela penetração dos raios-X que fornecem informação de camadas mais interiores [19,20,21].

Por fim, a camada branca apenas contém dois elementos, Pb e Ca, pelo que é possível estar-se perante a camada de branco de chumbo de preparação da camada de calcite.

Desta lateral, pode-se concluir que as amostras vermelhas apresentam apenas uma camada de pintura, sendo ambas do mesmo pigmento vermelho – vermelhão; e a camada verde escura intermédia apresenta duas camadas de pintura – uma até à aplicação da liga metálica branca e a segunda é a pigmentação verde.

Seguidamente, serão apresentados e discutidos os resultados das amostras analisadas provenientes da lateral repintada.

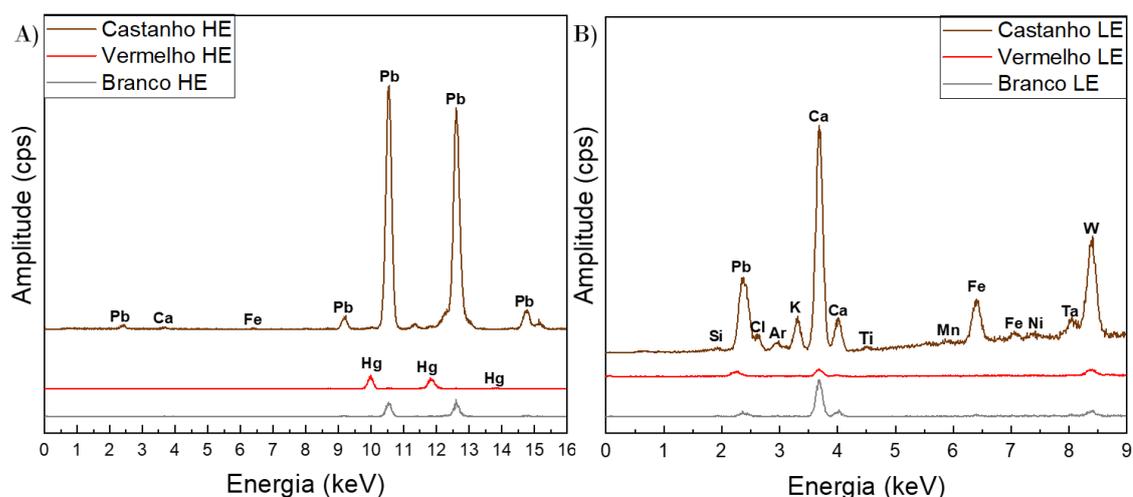


Fig. 3.3.3.23. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_73, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações castanha, vermelha e branca.

A primeira amostra analisada é a da primeira faixa da lateral, TNRS\_73, de coloração vermelha acastanhada a olho nu e, pela técnica de MO, observou-se a sua estratigrafia, mais complexa que as últimas três análises executadas: camada castanha com verniz, cinzenta, vermelha, branco e camada com aparência de pedra.

A camada exterior castanha, que no momento da extração pareceu possuir coloração vermelha, é composta por Pb, Ca, Fe, Si, Cl, K, Ti, Mn e Ni. Pela coloração e pela amplitude relativa das bandas características do elemento Fe, pode-se identificar esta camada como sendo o pigmento castanho óxidos de ferro. Também é possível verificar-se a existência dos elementos Pb e Ca, podendo estes corresponder à camada inferior de coloração cinzenta usada para remover vestígios de colorações anteriores [19,20,79].

A camada vermelha, que se espera ser semelhante à sua análoga na lateral não repintada, contém Hg, Pb, Ca e Fe. A camada, uma vez que contém Hg, remete para a utilização do pigmento vermelhão [19,20,79].

A camada branca mais interior apresenta na sua composição elementar Pb, K e Ca. A elevada amplitude das bandas típicas de Ca, identifica esta camada como sendo calcite [19,20,79].

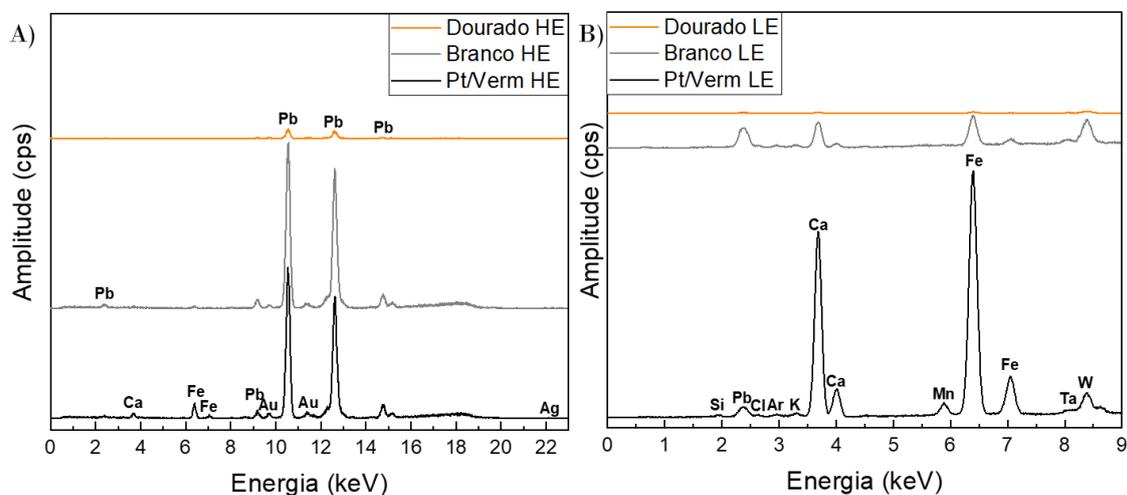


Fig. 3.3.3.24. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_74, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações dourada, branca e vermelha misturada com preto.

A amostra TNRS\_74 localiza-se na mesma faixa que a amostra TNRS\_73, porém esta apresenta três camadas de Au. Por MO, consegue-se observar as seguintes camadas estratigráficas: camada vermelha escura, liga metálica amarela, camada vermelha, camada branca, liga metálica amarela, camada de preparação, liga metálica amarela e camada com aparência de pedra.

A camada escura exterior é composta por Pb, Ca, Fe, Au, Ag, Si, Cl, K e Mn. Tal como na amostra anterior, a camada mais exterior parece ser óxidos de ferro, devido à elevada amplitude apresentada para bandas características do Fe, tornando-se mais escura pelos elementos existentes na camada inferior [19,20,79]. Também é de referir que os elementos como o Cu, Au e Ag podem provir de camadas inferiores, camadas de ligas metálicas, através da penetração do feixe de raios-X.

A camada dourada apresentou uma área de análise muito inferior às restantes camadas estratigráficas analisadas nesta amostra, sendo assim o seu espectro possui uma intensidade bastante reduzida quando comparado com os outros, porém é possível identificar três elementos da sua composição elementar: Pb, Ca e Fe, não se tendo identificado os elementos Cu, Au e Ag, como esperada. No entanto, este tipo de resultados já foi obtido anteriormente para ligas metálicas (como por exemplo nas amostras TRS\_152, TRS\_171 e TRS\_176). Para estes casa, a identificação dos elementos principais ocorre em

camadas inferiores ou superiores, como se verificou com a identificação de dos mesmos na camada castanha [19,20,79].

A camada branca mais interior é constituída por Pb, Ca, Fe e K. Este resultado coincide com o já referido em várias análises, isto é, a camada de preparação pétrica é constituída por branco de chumbo [19,20,79].

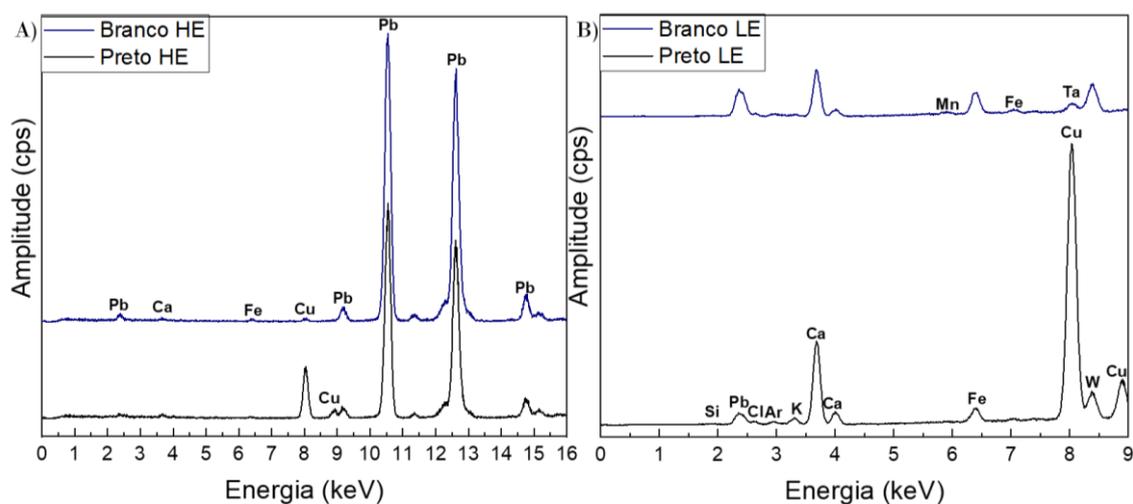


Fig. 3.3.3.25. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_050206, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações branca e preta.

A seguinte amostra analisada é referente à faixa intermédia, cuja coloração exterior é uma mistura entre preto, castanho e verde. Por MO, a estratigrafia analisada continha: camada exterior preto com subtom verde, camada verde, camada de liga metálica branca, camada castanha/vermelha, camada branca e camada com aparência de pedra.

Na camada mais exterior, a camada preta, apresenta na sua constituição Cu, Pb, Cl, K e Fe. Esta camada estratigráfica demonstra uma elevada amplitude das bandas típicas dos elementos Pb e Cu, o que pode indiciar a utilização do pigmento preto não orgânico, tendo como elemento principal o Pb (como é o caso do pigmento galena e plattnerite) e parte da sua subtonalidade verde provém da coloração da camada seguinte que é verde, possivelmente malaquite ou degradação do pigmento azul, respetivamente. Apesar do resultado obtido e tendo em conta que esta técnica analítica não deteta elementos mais leves do que o Mg, o tom escuro, quase preto, pode ser devido à utilização do pigmento muito comum preto de carbono [74-76,81,84,86,87,96].

A camada mais interior branca é composta por Pb, Fe, Cu, Cl, K, Ca e Mn. Esta camada remete para a camada de preparação branco de chumbo que se aplica sob a camada de calcite, tendo como contaminante o elemento Mn [19,20,79].

Por último, analisaram-se três amostras que pertencem à última faixa da lateral repintada que apresenta uma tonalidade verde escura, enquanto que na lateral não repintada apresenta uma tonalidade vermelha.

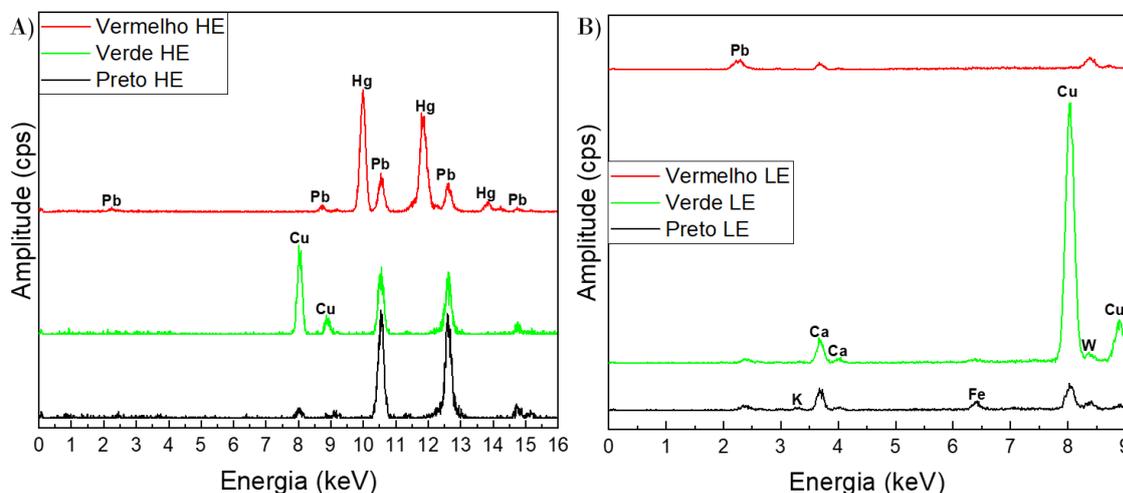


Fig. 3.3.3.26. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_45, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, verde e preta.

Pela técnica analítica de MO, conseguiu-se analisar a estratigrafia da amostra TNRS\_45 que apresenta: camada preta com subtom esverdeado, camada verde, camada vermelha, camada branca, camada castanha e camada branca com aparência de pedra.

A camada preta contém na sua composição elementar Cu, Pb, K, Ca e Fe. Este resultado é semelhante ao já adquirido em análises de camadas análogas nas amostras TNRS\_050206 e TNRS\_4, sendo o pigmento preto identificado à base de Pb ou composto por C, caso mais comum em obras de arte antigas [86,87,96]. Porém, as bandas típicas do Cu aparecem com baixa amplitude, podendo ser justificado pela camada/aspecto envernizado que esta camada exterior apresenta, dificultando a penetração dos raios-X e apenas fornecendo informação relativa à origem do subtom verde [19,20,79].

A camada verde apresenta na composição os elementos Cu, Pb, Ca e Fe. Esta camada é, pela elevada amplitude das bandas características do elemento Cu, constituída pelo pigmento verde malaquite ou pelo produto resultante da oxidação do pigmento azul azurite [74,75,84].

A camada vermelha contém Pb, Hg e Ca, pelo que corresponde à utilização do pigmento vermelho vermelhão [19,20,79].

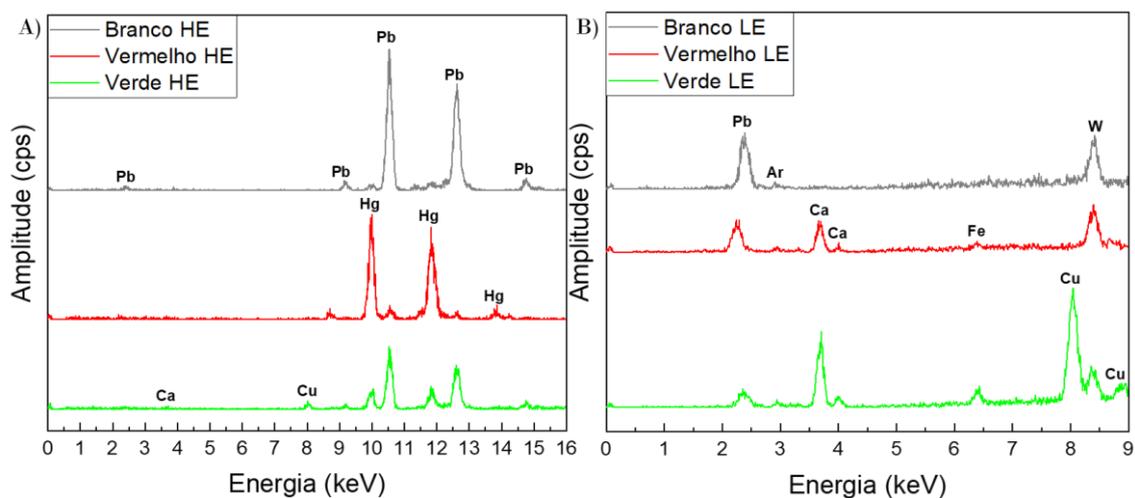


Fig. 3.3.3.27. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_46, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações branca, vermelha e verde.

A seguinte amostra, TNRS\_46, apresenta por MO a seguinte estratigrafia: camada verde, camada vermelha, camada branca, camada castanha e camada branca com aparência de pedra.

A camada verde, mais exterior devido à erosão da camada preta esverdeada, é constituída por Cu, Pb, Hg, Ca e Fe. Este resultado é semelhante ao obtido para camadas análogas, dando a entender a utilização do pigmento verde malaquite ou o resultado da degradação do pigmento azul azurite. De referir que a identificação do elemento Hg deve-se à penetração dos raios-X, possibilitando a análise do elemento base do pigmento vermelho da camada seguinte.

A camada vermelha contém Hg, Pb, Ca e Fe, comprovando o já evidenciado pela análise da camada anterior à referida, que se trata do pigmento vermelho [19,20,79].

A camada branca mais interior apresenta na sua composição os seguintes elementos: Pb e Hg. Esta camada corresponde ao pigmento branco de chumbo, camada de preparação, sendo que o elemento Hg é detetado devido à penetração dos raios-X.

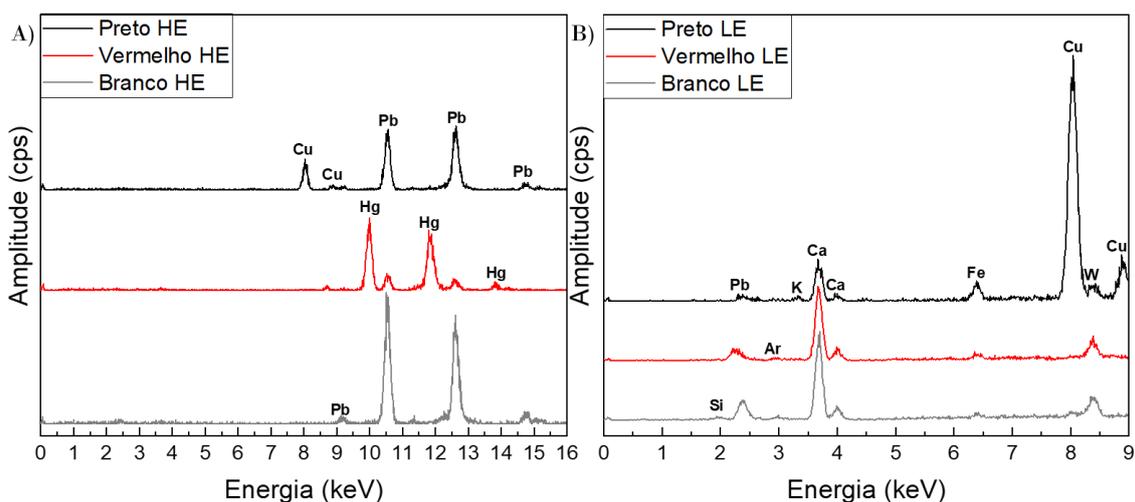


Fig. 3.3.3.28. - Espectros de b-XRF da amostra TNRS\_050201, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações verde, vermelha e branca.

A amostra TNRS\_050201 apresenta uma estratigrafia igual à amostra já analisada TNRS\_45, isto é: camada preta com subtom esverdeado, camada verde, camada vermelha, camada branca, camada castanha e camada branca com aparência de pedra.

A camada exterior, preta esverdeada, contém Cu, Pb, K, Ca e Fe. Este resultado está de acordo com o obtido para a amostra TNRS\_45, tendo como pigmento preto mais provável o preto de carbono, sendo as elevadas amplitudes das bandas de Cu justificadas não só pelo subtom esverdeado, mas também devido ao sinal proveniente da camada seguinte de coloração verde [86,87,96].

A camada vermelha interior apresenta na sua composição elementar Hg, Pb, Ca e Fe. Com a identificação do elemento Hg, há fortes indícios que o pigmento utilizado nesta camada estratigráfica seja o pigmento vermelhão, como foi já identificado em amostras das camadas das laterais repintadas e não repintadas [19,20,79].

Por fim, a camada branca mais interior contém Pb, Si, Ca e Fe. Esta camada corresponde à junção da camada de preparação composta por branco de chumbo e a camada do suporte composta por calcite [19,20,79].

Destas amostras provenientes da lateral repintada, verifica-se que na primeira faixa analisada a amostra possui uma camada castanha em cima do pigmento vermelhão, coincidente com a mesma faixa da lateral não repintada. Porém, na mesma superfície, consegue-se detetar três camadas de Au, facto que não foi observado na zona análoga na região não repintada. A faixa intermédia apresenta uma estratigrafia semelhante, tanto na lateral repintada como na não repintada, possuindo uma camada preta com subtonalidade esverdeada por cima da camada verde e, ainda outra camada da liga metálica branca. Por

fim, a última faixa, é aquela que tem maior impacto, por a repintura não tentar manter a coloração original. Neste caso, na repintura da terceira faixa utilizou-se um pigmento preto com subtom esverdeado e um outro verde que ocultaram o pigmento vermelho original.

Aquando da recolha no local das amostras anteriormente analisadas, verificou-se que a pintura observada na repintura das laterais e em alguns símbolos da jacente da princesa era muito semelhante aos da lateral repintada do túmulo de D. Catarina de Urgel (TCU), indicando que ambas as repinturas poderiam ser contemporâneas. Também se verificou que essas pinturas eram coincidentes, por sua vez, com algumas observadas no altar-mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, mais precisamente nos muretes laterais das escadas do altar-mor e das credências laterais no cimo do mesmo (Fig. 3.3.3.29.), o que aponta para que as repinturas possam ter sido executadas após a transladação para o novo mosteiro, mais precisamente após as invasões francesas (1807-1810) [44,101].

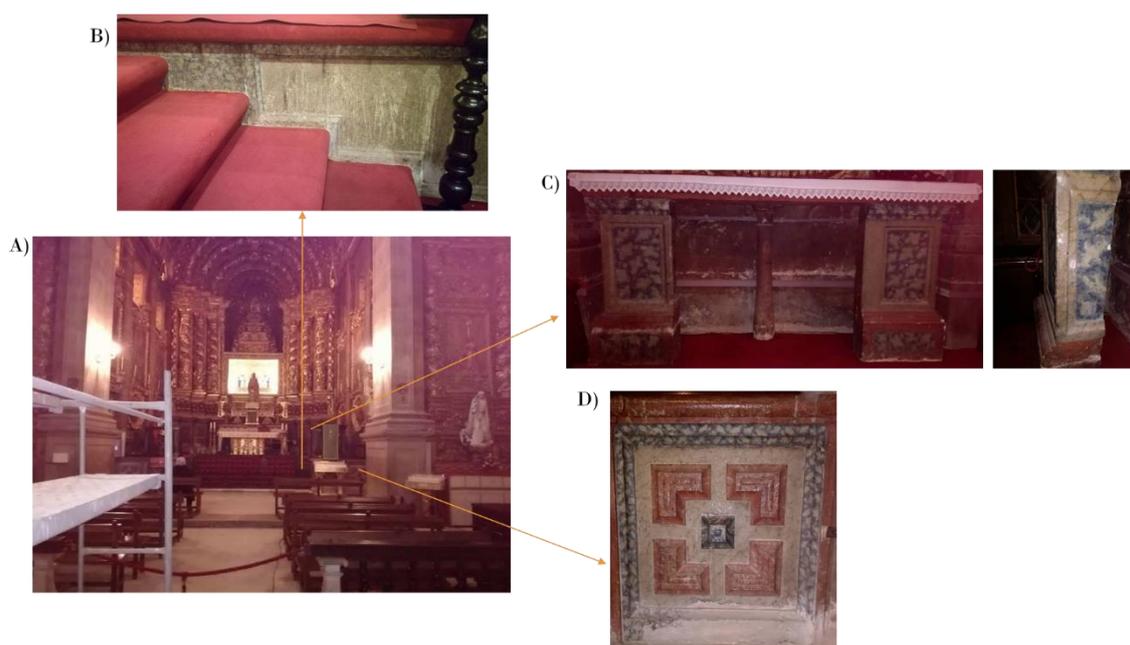


Fig. 3.3.3.29. – Fotografias do altar-mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova (A) da localização e das pinturas das laterais da escada (B), credências (C) e do murete (D).

Assim sendo, propõe-se como plausível, a possibilidade de as arcas tumulares, tanto do TNRS como do TCU, terem estado dispostas nas laterais do altar-mor da igreja, segundo a disposição ilustrada na Fig. 3.3.3.30., como se pode verificar em outras igrejas.



Fig. 3.3.3.30. - Disposição do altar-mor na possibilidade de as repinturas das laterais dos TCU e TNRS terem sido executadas nesta configuração, em simultâneo com os elementos de pintura semelhante.

Com o objetivo de encontrar semelhanças entre estes elementos com os túmulos, recolheram-se amostras da lateral repintada do TCU (Fig. 3.3.3.31.A) e do murete (Fig. 3.3.3.31.B) para analisar por b-XRF.

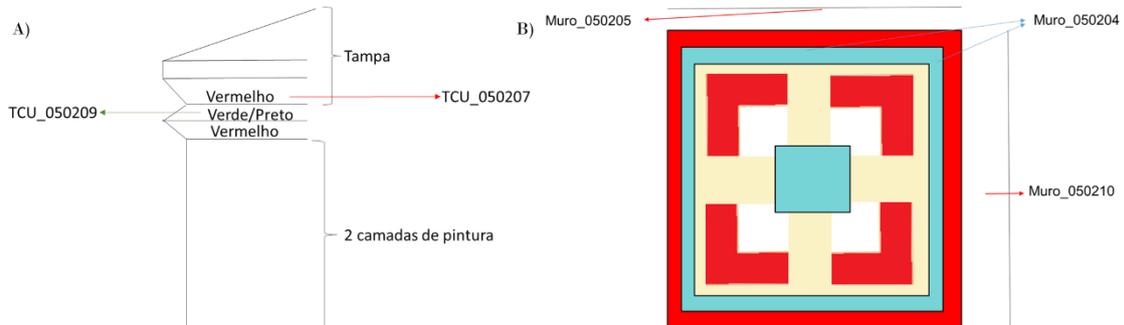


Fig. 3.3.3.31. - Esquemas ilustrativos da pintura das laterais do TCU, repintada (A), e do murete do altar-mor (B), com as respetivas cores observadas e as amostras analisadas.

Segue-se a apresentação dos resultados, começando pelos que dizem respeito às amostras recolhidas do TCU.

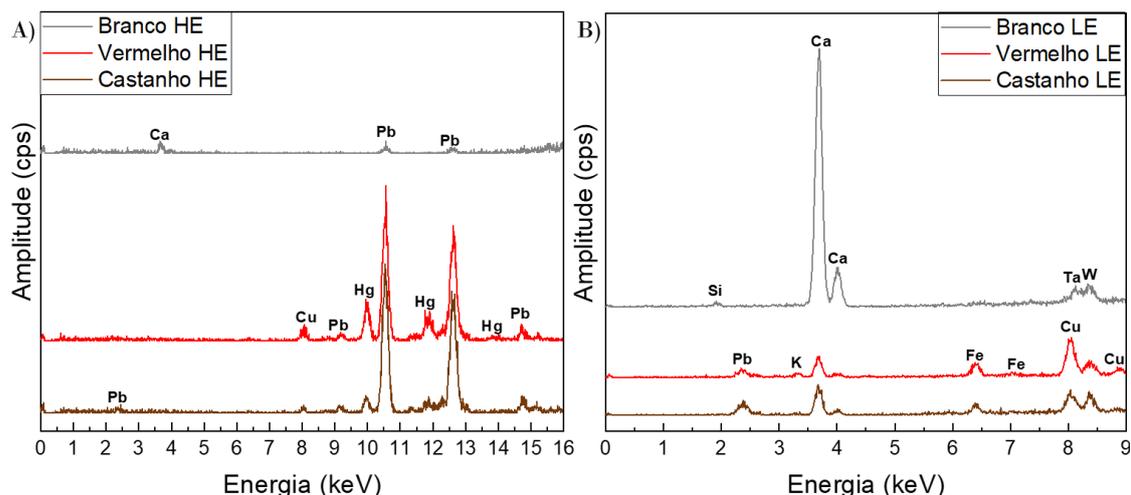


Fig. 3.3.3.32. - Espectros de b-XRF da amostra TCU\_050207, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações branca, vermelha e castanha.

A amostra TCU\_050207 localiza-se na primeira faixa lateral, a observação por MO permitiu verificar que a mesma não possui uma estratigrafia muito compacta. Aquando da recolha da amostra, esta não se fragmentou muito, pelo que não foi possível obter a estratigrafia completa. Porém é possível observar-se na parte exterior uma camada vermelha escura envernizada e uma acastanhada, e na parte interior duas camadas, uma branca e outra de aparência semelhante à pedra.

A camada vermelha escura exterior apresenta como composição elementar Cu, Pb, Hg, K, Ca e Fe. Com a deteção do elemento Hg, há fortes indícios que o pigmento utilizado nesta camada estratigráfica seja o pigmento vermelhão, sendo coincidente em pinturas análogas no TNRS [19,20,79].

A camada castanha, após a vermelha, contém Cu, Pb, Hg, Ca e Fe. Apesar de esta amostra apresentar algum Fe (possível indício da aplicação de ocre de ferro), a presença do elemento principal do pigmento vermelhão (Hg) pode indicar que esta camada seja constituída pelo pigmento vermelho escurecido, possivelmente com um pigmento preto, sendo o mais comum o preto de carbono [19,20,79,96].

A camada branca mais interior contém Ca, Pb e Si, como vem sendo recorrente nestas camadas estratigráficas, observam-se elevadas amplitudes dos elementos Ca e Pb. No entanto, esta camada corresponde provavelmente à calcite, pois as amplitudes das suas bandas características são muito mais elevadas que as de Pb, sendo este o elemento principal caso se tratasse da camada de preparação da pedra (branca de chumbo) [19,20,79].

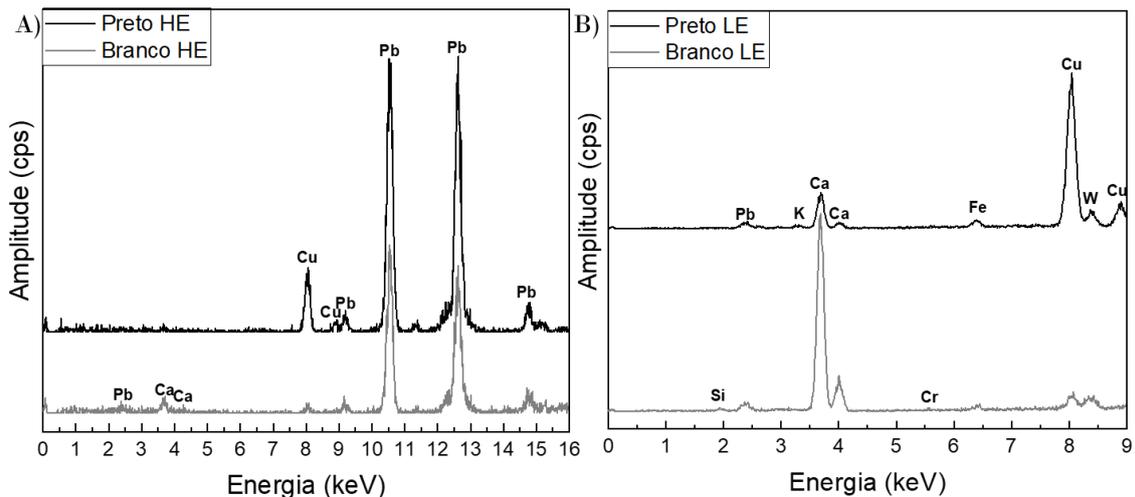


Fig. 3.3.3.33. - Espectros de b-XRF da amostra TCU\_050209, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações preta e branca.

Tal como na amostra anterior, também a TCU\_050209 quando observada a MO se encontrava muito compacta, não tendo sido fácil analisar a sua estratigrafia, contudo conseguiu-se identificar camada exterior preta com subtom esverdeado, camada cinzenta, camada azul, camada branca e camada com aparência de pedra. Comparativamente ao TNRS, a segunda faixa lateral do TCU apenas difere na coloração de uma camada, pigmentação azul e não verde.

A camada preta apresenta Cu, Pb, K, Ca e Fe. Este resultado não é muito díspar dos já analisados para camadas análogas noutras amostras das laterais, sendo a amplitude mais elevada verificada para o elemento Cu, podendo dever-se ao pigmento azul mais comum, a azurite.

A camada branca contém na sua composição elementar Pb, Ca, Cu, Si, Cr e Fe. Esta camada, devido ao facto de apresentar uma maior amplitude das bandas características do elemento Ca, tratasse de calcite, porém existe sempre uma mistura entre a camada de preparação de branco de chumbo com a da calcite [19,20,79].

Das análises da lateral que sofreu repintura da TCU, pode-se verificar semelhanças na aplicação de uma camada mais escura preta nas camadas pigmentadas originais, vermelhão. No entanto, no que diz respeito à camada verde intermédia, na TCU não foi utilizado pigmentação verde, mas sim azul, e também não foi possível verificar a existência de nenhuma liga metálica coberta.

Por fim, foram analisadas as últimas três amostras recolhidas do murete do altar-mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova.

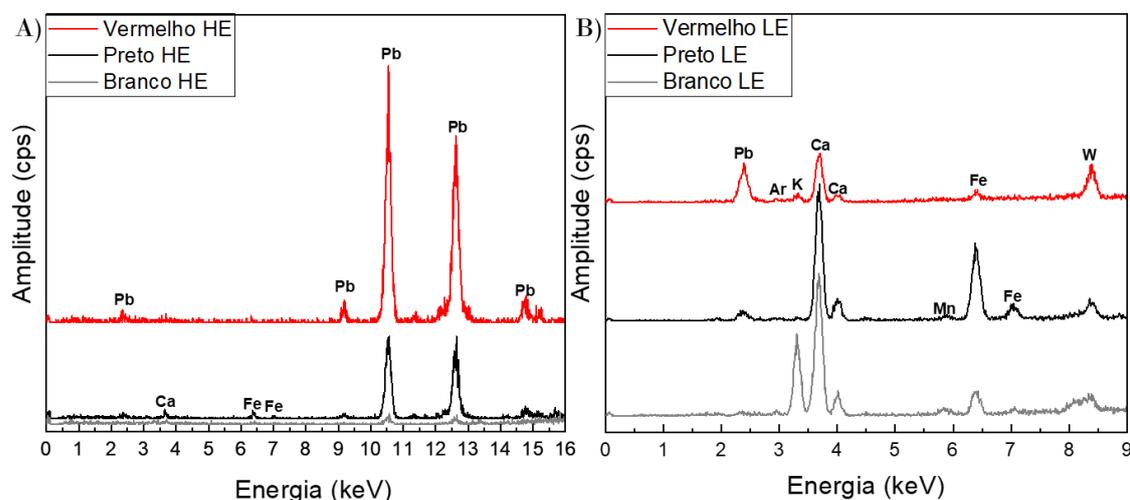


Fig. 3.3.3.34. - Espectros de b-XRF da amostra Muro\_050204, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelha, preta e branca.

A amostra Muro\_050204 foi recolhida de dois locais diferentes, mas dentro do mesmo quadrado de azul, e por MO consegue-se identificar uma camada azul esbranquiçada, uma camada escura, camada vermelha alaranjada, camada branca e camada de aparência pedra.

A camada esbranquiçada contém Pb, Ca, Mn e Fe, sendo evidente a ausência do elemento base dos pigmentos azuis mais recorrentes, o Cu. Devido a essa ausência, ou o pigmento azurite encontra-se muito diluído no pigmento branco, que devido à elevada amplitude das bandas de Ca indica ser calcite; ou o pigmento azul utilizado é orgânico e apenas se consegue analisar o elemento que promove o aclaramento da camada [20,79].

A camada preta interior contém na sua composição elementar Pb, Ca, Fe e K. Este resultado não é semelhante às camadas pretas analisadas em amostras anteriores, nem consegue explicar a coloração azul superior. Porém pode-se dever ao facto desta camada ser uma degradação da coloração vermelha de chumbo, que em estudos realizados por Yang Zhao *et al* identificou dióxido de chumbo, devido à interação do pigmento vermelho com iões de hidrogénio e com a sua exposição à luz [85].

A camada vermelha possui Pb, K, Ca e Fe. Pela tonalidade alaranjada desta camada, a ausência da identificação do elemento Hg, e a elevada amplitude nas bandas características do elemento Pb, o pigmento vermelho utilizado nesta camada estratigráfica

é o vermelho de chumbo, já encontrado noutras amostras durante a análise do TNRS [20,79,80].

As próximas duas amostras são ambas de coloração vermelha, mas de locais diferentes.

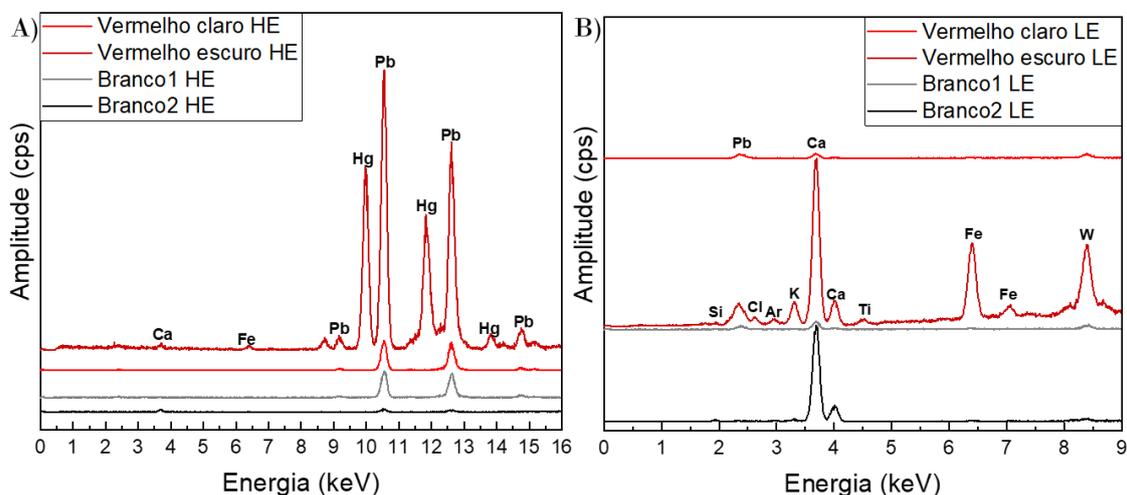


Fig. 3.3.3.35. - Espectros de b-XRF da amostra Muro\_050205, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelhas e brancas.

A amostra Muro\_050205 foi recolhida da parte superior do murete e apresenta uma estratigrafia, por MO, composta por: camada exterior vermelha escura envernizada, camada preta, camada branca acinzentada, camada vermelha alaranjada, camada branca e camada com aparência de pedra.

A camada estratigráfica vermelha escura exterior apresenta na sua composição elementar Ca, Cu, Pb, Hg, Si, Cl, K, Ti e Fe. Tendo em consideração a identificação do elemento Hg, o pigmento vermelho exterior é o vermelhão.

A camada branca acinzentada, branco 1, apresenta uma composição muito simples, Pb e Ca, que permite supor que é composta por branco de chumbo, devido à maior amplitude das bandas típicas deste pigmento, comparativamente com as do elemento Ca [19,20,79].

A camada vermelha alaranjada, vermelha clara, possui uma composição elementar de Pb, Ca e Fe, sendo este resultado semelhante ao obtido no vermelho interior analisado na amostra TCU\_050204, o que significa que corresponde ao pigmento vermelho de chumbo [19,20,79].

A camada branca mais interior, branco 2, apresenta uma identificação elementar de Ca, Pb, Si e Fe. A elevada amplitude das bandas características do elemento Ca, permite identificar esta camada como sendo calcite [19,20,79].

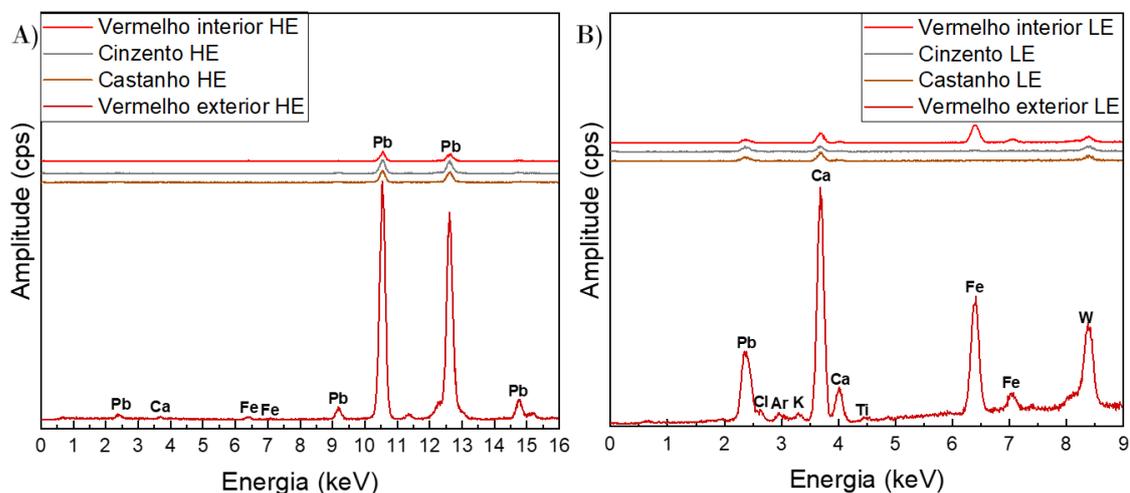


Fig. 3.3.3.36. - Espectros de b-XRF da amostra Muro\_050210, em alta energia (50 keV) (A) e em baixa energia (15 keV) (B), para colorações vermelhas, cinzenta e castanha.

A última amostra analisada por b-XRF foi a Muro\_050210, recolhida da coluna do murete, e apresenta uma estratigrafia semelhante à amostra anterior: camada exterior vermelha clara envernizada, camada castanha, camada branca acinzentada, camada vermelha alaranjada, camada branca e camada com aparência de pedra.

A camada mais exterior vermelha contém Pb, Ca, Fe, Cl, K e Ti. Este mesmo resultado foi obtido para duas últimas amostras, sendo correspondente à utilização do pigmento vermelho de chumbo, escurecida com um pigmento preto.

A camada castanha possui Pb e Ca, podendo não ser uma camada de pigmentação propositada, mas sim uma degradação do pigmento vermelho [85].

A camada branca acinzentada contém Pb, Cl, Ca e Fe. Esta camada também é de difícil atribuição de pigmentos, visto que apresenta em simultâneo elevada amplitude para Pb e Ca. Uma possível hipótese é a mistura de calcite da pedra com um pigmento preto provavelmente de C, não detetável por XRF [19,20,80,96].

A camada vermelha interior é constituída por Pb, Ca e Fe, sendo muito semelhante à camada mais exterior, correspondendo consequentemente ao pigmento vermelho de chumbo [19,20,79].

A análise das amostras do murete permitem adicionar informação, no que diz respeito à aplicação de diferentes tipos de vermelho, com diferentes tonalidades, revelando restauros.

Após todas as análises realizadas por b-XRF, as amostras que passaram a 3<sup>a</sup> seleção para serem analisadas pela técnica de micro-Raman, são as que apresentam uma boa área disponível, variedade de colorações e diferentes composições estratigráficas, com exceção das ligas metálicas. Assim, foram selecionadas 12 amostras: TNRS\_4, TNRS\_27, TNRS\_83, TNRS\_88, TNRS\_90, TNRS\_96, TNRS\_99, TNRS\_103, TNRS\_105, TNRS\_109, TNRS\_110; para a técnica de SEM, sendo o principal critério a existência de ligas metálicas e a diferenciação de dois pigmentos vermelhos, foram selecionadas 3 amostras: TNRS\_74, TNRS\_191010 e Muro\_050205.

### 3.3.4. Espectroscopia micro-Raman

A técnica de espectroscopia micro-Raman permite obter informação qualitativa a nível molecular, que é de interesse para a identificação de pigmentos orgânicos e inorgânicos nas amostras recolhidas do TNRS. Uma das principais vantagens desta técnica é não ser necessária uma preparação prévia das amostras a analisar [94,95].

As medições foram adquiridas como descrito anteriormente, tempo de aquisição de 60 seg, numa área espectral total de 80 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e uma potência de laser variável. Os pigmentos foram identificados pela comparação entre os dados obtidos e uma base de dados [19,20,79].

De seguida, são apresentados e discutidos os resultados obtidos por esta técnica para as amostras pré-selecionadas.

O estudo tem início com a amostra proveniente da lateral não repintada, TNRS\_4. Esta apresenta uma repintura, ao contrário das restantes duas amostras da mesma lateral. A camada preta superficial com subtom verde foi analisado com o laser numa potência reduzida, e o espectro resultante encontra-se representado na Fig. 3.3.4.1.A. Neste espectro, identificam-se duas bandas de baixa energia correspondentes ao pigmento azul azurite (a 280 e 322  $\text{cm}^{-1}$ ), o que explica a origem do subtom esverdeado da camada preta exterior, coincidindo com a informação retirada dos dados obtidos por b-XRF, do subtom ser resultado da oxidação do pigmento azul [19,20,79].

No mesmo espectro, também é detetável o sinal de calcite (a 1088  $\text{cm}^{-1}$ ), justificativo do tom aclarado observado na imagem adquirida por MO, e duas bandas características do

pigmento orgânico preto de carbono (a 1377 e 1577  $\text{cm}^{-1}$ ), o que elimina a possibilidade do pigmento preto ser de origem inorgânica, como mencionado aquando do b-XRF [96].

Ao aumentar a potência do laser, no espectro obtido, Fig. 3.3.4.1.B, as bandas correspondentes ao pigmento preto são atenuadas, apenas aparecendo uma a 1597  $\text{cm}^{-1}$  associada ao pigmento preto de carbono. Isto porque quando ocorre queima deste pigmento, dá-se evaporação de, que atenua as bandas típicas do pigmento e o desaparecimento das restantes bandas [96].

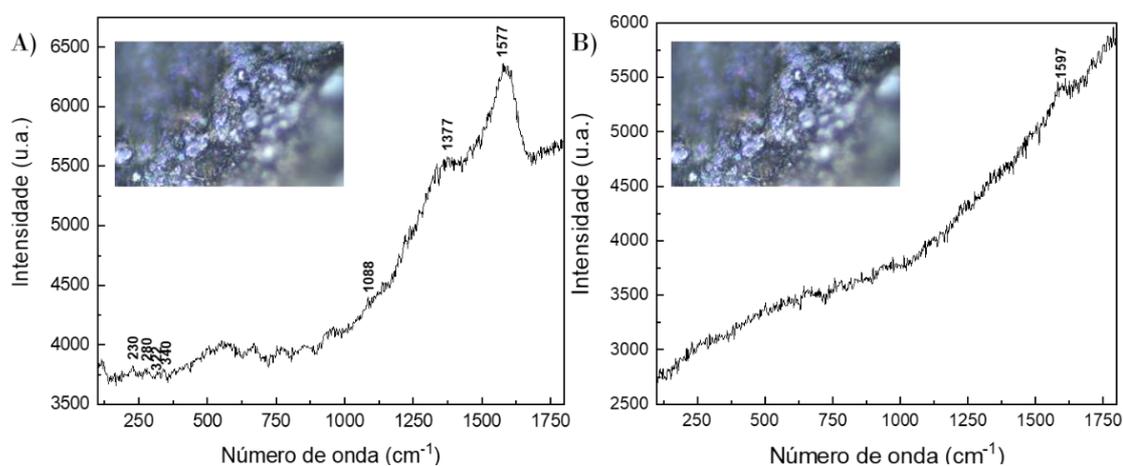


Fig. 3.3.4.1. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_4 da camada estratigráfica preta esverdeada exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Numa terceira tentativa de análise desta camada estratigráfica, selecionou-se uma região próxima da anteriormente analisada, aumentou-se o tempo de aquisição e diminuiu-se a potência do laser.

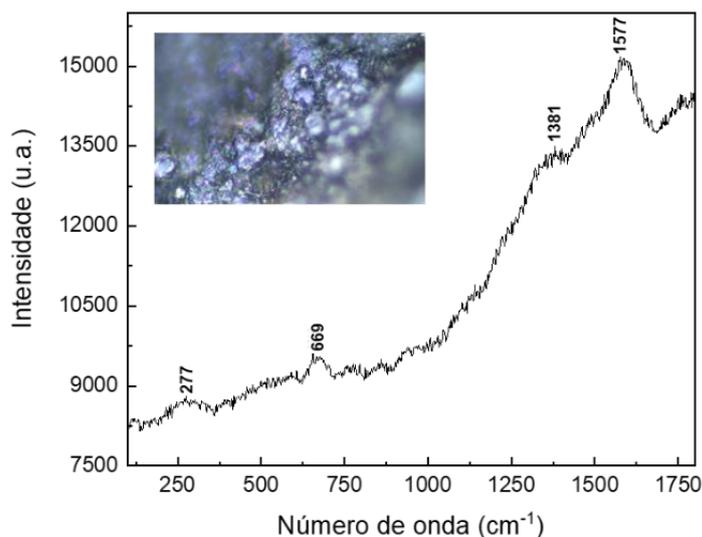


Fig. 3.3.4.2. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_4 da camada estratigráfica preta esverdeada exterior, diminuindo a potência do laser e aumentando o tempo de aquisição num local próximo do anteriormente analisado. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

O espectro resultante (Fig. 3.3.4.2.) é semelhante ao recolhido na primeira análise (Fig. 3.3.4.1.A) mas, neste caso, consegue-se identificar uma banda de intensidade média do pigmento verde malaquite (a  $277\text{ cm}^{-1}$ ); uma banda a  $669\text{ cm}^{-1}$  associado ao composto mineral denominado de Indirubina ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ); e as bandas características do pigmento preto de carbono, a  $1381$  e  $1577\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79,102,103].

A seguinte camada estratigráfica analisada na mesma amostra é a camada verde, que não apresenta cristais, estando estes diluídos na preparação que foi utilizada para a aplicação do pigmento. O mesmo já foi observado anteriormente nas amostras da TRS, e verificou-se que quando tal acontece a amostra é de difícil análise por micro-Raman, devido a efeitos de fluorescência. Das duas análises executadas à camada referida, tanto em baixa como em alta potência do laser, obtiveram-se espectros de baixa intensidade e com muito ruído, Fig. 3.3.4.3., sendo apenas possível identificar as bandas correspondentes ao produto de queima do pigmento preto de carbono (a  $1571$  e  $1613\text{ cm}^{-1}$  em Fig. 3.3.4.3.A e  $1598\text{ cm}^{-1}$  em Fig. 3.3.4.3.B) [96].

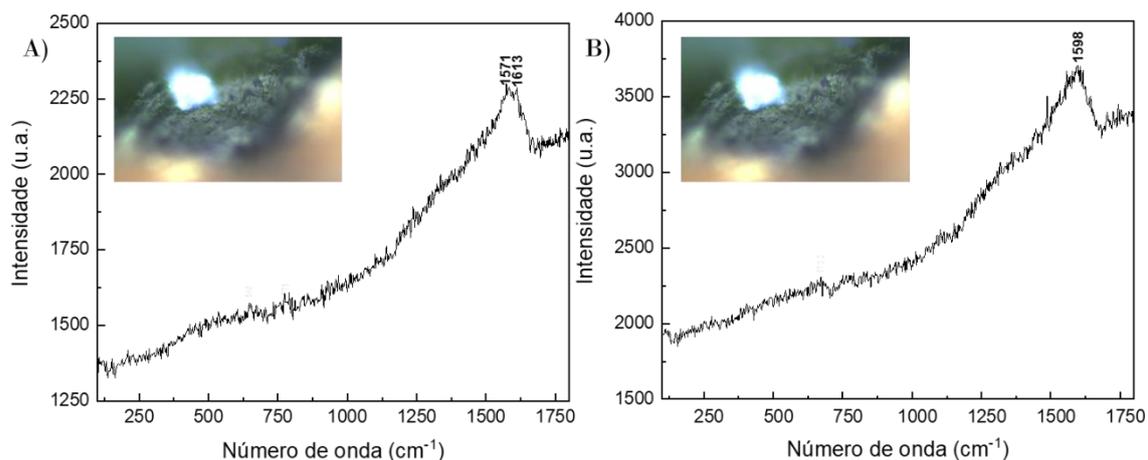


Fig. 3.3.4.3. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_4 da camada estratigráfica verde interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Esta camada de bólus parece ser de origem gelatinosa, o que pode dificultar a sua identificação por micro-Raman. Numa primeira análise, com a potência do laser baixa, o espectro resultante, representado na Fig. 3.3.4.4.A, apresenta o padrão típico de queima dos produtos de óxidos de chumbo, a  $138\text{ cm}^{-1}$ ; uma banda de preto de carbono, possivelmente como consequência da queima (a  $1577\text{ cm}^{-1}$ ); e uma banda típica de queima de produtos de óxidos de ferro, a  $1607\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado é concordante com o obtido por b-XRF, desta camada ter na sua constituição óxidos de ferro, que dá a cor castanha avermelhada à camada. Tendo em conta os resultados também os resultados de micro-Raman, conclui-se que a esta camada foi adicionado um pigmento de óxido de chumbo, como por exemplo branco de chumbo que pode ter contribuído para aclarar esta camada [19,20,79].

Aumentando a potência do laser, Fig. 3.3.4.4.B, consegue-se identificar duas bandas típicas de queima de produtos de óxidos de ferro, mais precisamente do pigmento castanho de óxido de ferro Goethite (a  $91, 282\text{ e }1597\text{ cm}^{-1}$ ); uma banda típica de queima de produtos de óxidos de chumbo, a  $140\text{ cm}^{-1}$ ; duas bandas típicas do pigmento preto de carbono, que aparece como consequência da queima do pigmento (a  $1339\text{ e }1573\text{ cm}^{-1}$ ) e uma banda que não se conseguiu atribuir correspondência a  $683\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79,104].

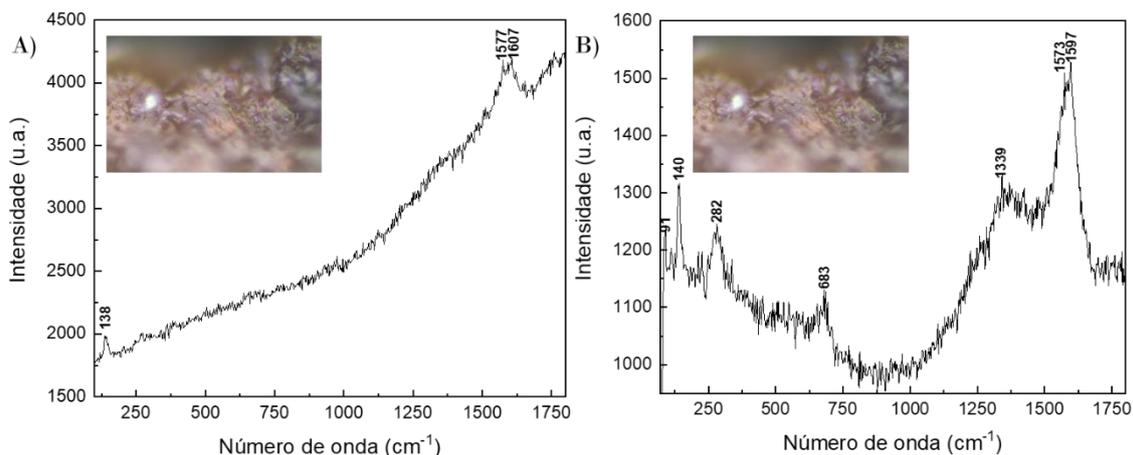


Fig. 3.3.4.4. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_4 da camada estratigráfica castanha/vermelha interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A última camada mais interior que a amostra TNRS\_4, apresenta uma camada branca que por b-XRF indicou ser calcite e, através da técnica de micro-Raman, tal resultado foi confirmado pelo aparecimento de banda típica desse composto a  $1090\text{ cm}^{-1}$  no espectro representado na Fig. 3.3.4.5. [19,20,79].

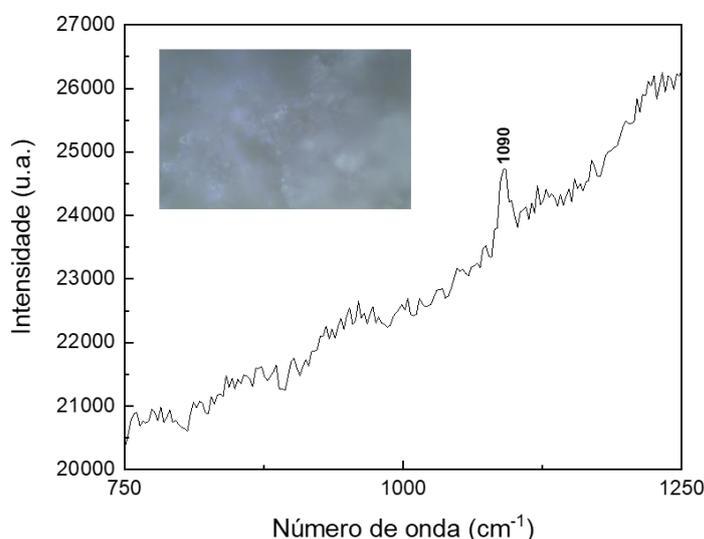


Fig. 3.3.4.5. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_4 da camada estratigráfica branca interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Tendo como objeto de estudo a amostra TNRS\_27, a primeira camada a ser analisada foi a mais exterior, de coloração vermelha. Da análise feita por espectroscopia micro-Raman, com a potência do laser baixa, resultou o espectro da Fig. 3.3.4.6.A, que apresenta

bandas características do pigmento vermelho de chumbo (a 121, 228, 310, 391, 477 e 549  $\text{cm}^{-1}$ ), que coincide com o resultado obtido por b-XRF; e uma banda da calcite (a 161  $\text{cm}^{-1}$ ), podendo ser justificada a sua detecção por ter sido utilizada para aclarar o pigmento vermelho principal [19,20,79].

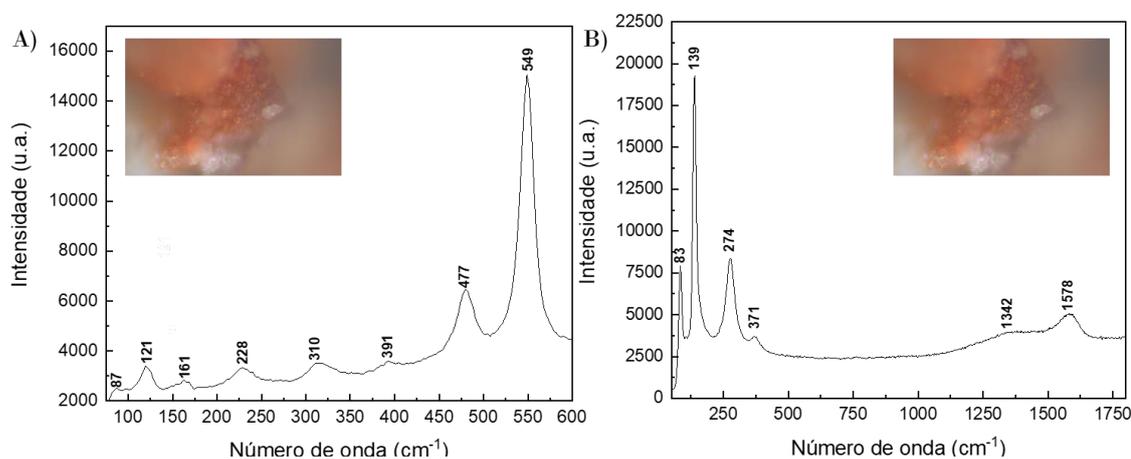


Fig. 3.3.4.6. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_27 da camada estratigráfica vermelha exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Para a mesma área analisada, aumentou-se a potência do laser, com o objetivo de se obter o espectro da queima do pigmento (Fig. 3.3.4.6.B), onde se identificaram as bandas típicas do produto de queima de óxidos de chumbo (a 83, 139, 274 e 371  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando a presença do pigmento vermelho de chumbo; e bandas representativas do pigmento preto de carbono (a 1342 e 1578  $\text{cm}^{-1}$ ), como consequência da queima do pigmento vermelho [19,20,79].

Analisou-se também a zona branca, de falha da coloração vermelha, e o espectro resultante encontra-se na Fig. 3.3.4.7.. Foram identificadas duas bandas correspondentes ao pigmento branco de chumbo (a 420 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ ), que não foi o mesmo pigmento branco encontrado no espectro do pigmento vermelho de chumbo [19,20,79].

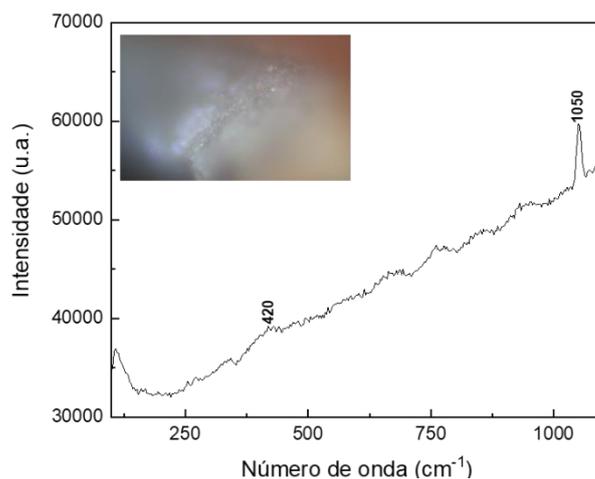


Fig. 3.3.4.7. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_27 da camada estratigráfica branca interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Desta amostra, a última camada a analisar foi a intermédia preta, que com baixa potência (Fig. 3.3.4.8.A) não apresentou grande definição de bandas, não permitindo nenhuma identificação. Com o aumento da potência do laser, o pigmento queimou (Fig. 3.3.4.8.B), comprovado pelo aparecimento da banda a 138  $\text{cm}^{-1}$ , e surgiu uma banda que corresponde em simultâneo ao pigmento branco de chumbo e ao mineral carbonato de chumbo; e do pigmento preto de carbono (a 1397 e 1581  $\text{cm}^{-1}$ ), porém estas bandas são consequência da queima do pigmento e não do pigmento em si [19,20,79,96].

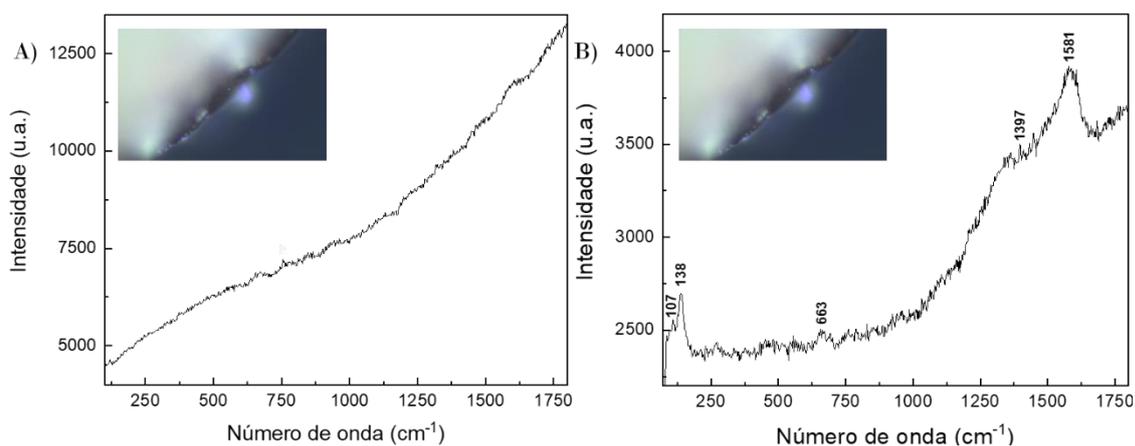


Fig. 3.3.4.8. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_27 da camada estratigráfica preta interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A próxima amostra em análise é a TNRS\_83, que apresenta uma estratigrafia muito simples com duas camadas. Iniciando-se pela camada azul exterior que, ao ser analisada

por micro-Raman, queimou, obteve-se o espectro da Fig. 3.3.4.9.. Neste espectro, a banda a  $138\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao produto de queima de óxidos de Pb; e a  $1381$  e  $1561\text{ cm}^{-1}$ , as bandas correspondentes ao pigmento preto de chumbo [19,20,79,86,87].

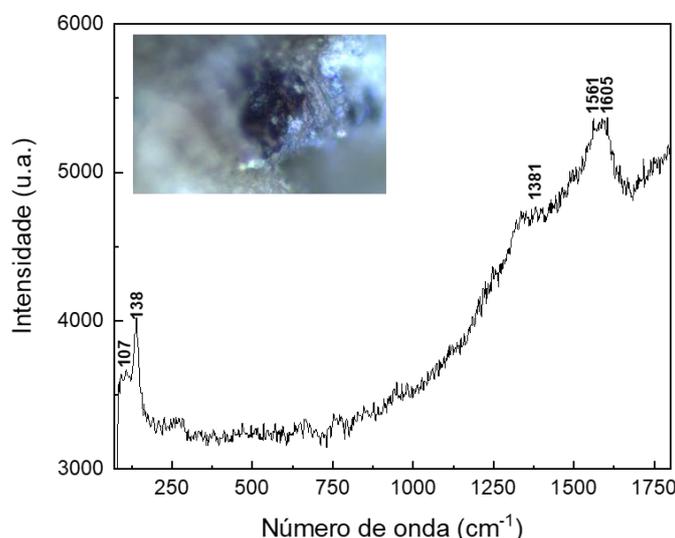


Fig. 3.3.4.9. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_83 da camada estratigráfica azul exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A camada branca interior, numa primeira análise com a potência do laser baixa, apresentou um espectro, Fig. 3.3.4.10.A, que confirma essencialmente o resultado apresentado por XRF dando sinal a  $1054\text{ cm}^{-1}$ , indicativo do pigmento branco de chumbo. Com o aumento da potência do laser, o pigmento queimou na área anteriormente analisada (Fig. 3.3.4.10.B), formando uma cratera de coloração amarela escura. No espectro resultante consegue-se identificar as bandas características do produto da queima de óxidos de chumbo, mais uma confirmação do pigmento original ser branco de chumbo. Porém, devido à cor apresentada pela cratera, é possível que seja o pigmento amarelo de chumbo e estanho. A ausência de bandas típicas do pigmento preto, que habitualmente aparece como consequência de queima, significa que a cratera formada é muito grande e que o carbono existente volatilizou [19,20,79].

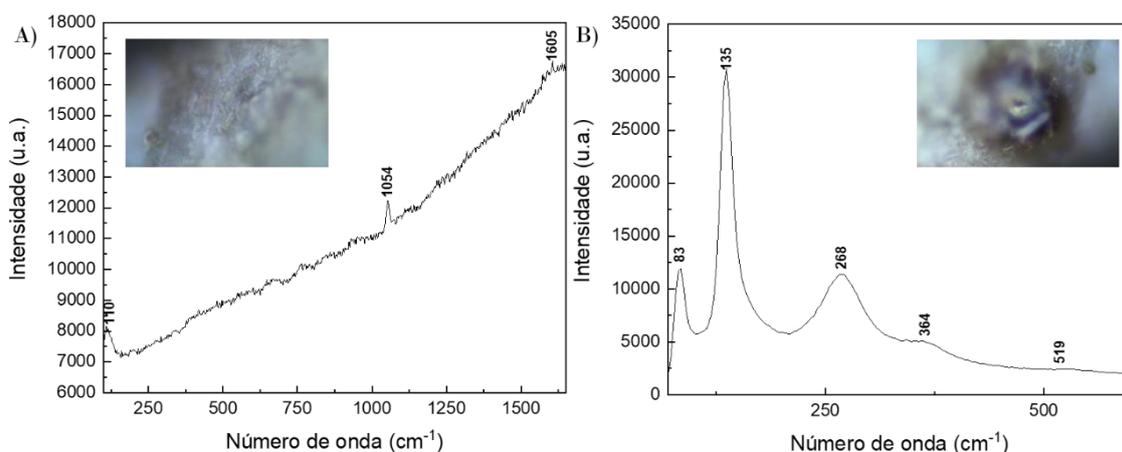


Fig. 3.3.4.10. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_83 da camada estratigráfica branca exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Na amostra TNRS\_88, analisou-se a camada preta exterior com subtonalidade castanha, com aspeto gelatinoso que, em b-XRF, deu indícios de ser um pigmento preto orgânico. Numa primeira análise com a potência do laser baixa, o espectro resultante (Fig. 3.3.4.11.) é concordante com o resultado obtido anteriormente, sendo identificadas as bandas características do pigmento preto de carbono (a 1368 e 1577  $\text{cm}^{-1}$ ) [96].

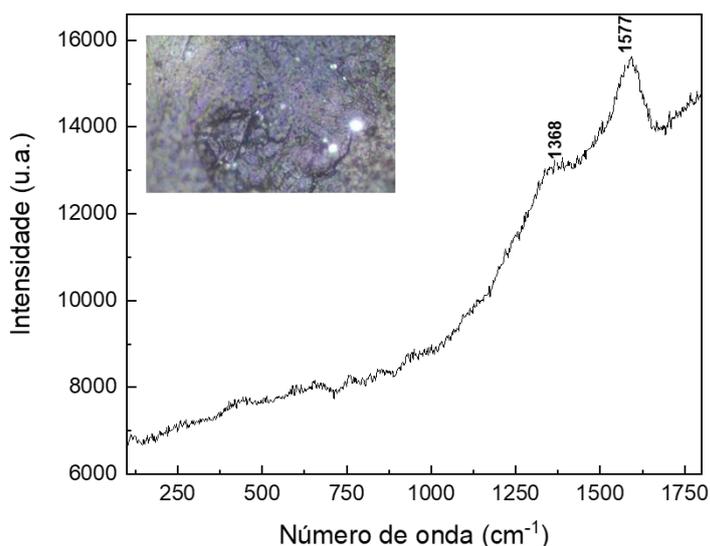


Fig. 3.3.4.11. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_88 da camada estratigráfica preta exterior numa 1ª análise. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Com um ligeiro aumento da potência do laser, o espetro, representado na Fig. 3.3.4.12.A, indica que o pigmento iniciou o processo de queima, com a identificação da banda a  $141\text{ cm}^{-1}$  que é a banda típica de queima de óxidos de chumbo, porém as bandas indicativas do pigmento preto de carbono ainda são detetadas, a  $1347$  e  $1569\text{ cm}^{-1}$ , logo o pigmento preto de carbono é também responsável pela coloração desta camada. A recolha do espetro resultante da queima do pigmento foi conseguida pelo aumento acentuado da potência do laser e o espetro resultante está representado na Fig. 3.3.4.12.B.

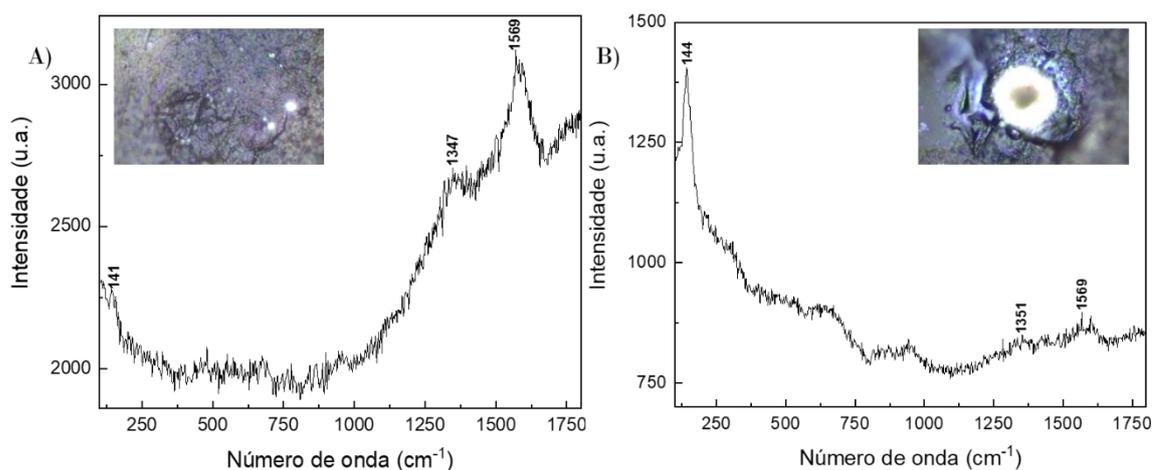


Fig. 3.3.4.12. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS\_88 da camada estratigráfica preta exterior, numa 2ª análise (A) e numa 3ª análise (B). As imagens adicionadas aos espetros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Neste é identificável a banda típica de queima de óxidos de chumbo, a  $144\text{ cm}^{-1}$ , e as duas bandas características do pigmento preto de carbono (a  $1351$  e  $1569\text{ cm}^{-1}$ ) [19,20,79,96]. Nesta última análise, devido à potência do laser incidente sobre a camada estudada, ocorreu a formação de uma cratera, que iniciou o processo de volatilização do pigmento. Em suma, após o processo de queima deste pigmento, ocorre a produção de um produto de queima que contém Pb, que pode ser a explicação para a coloração branca da cratera, forte indício do pigmento branco de chumbo.

A próxima amostra que se submeteu a análise de micro-Raman foi a TNRS\_90, amostra esta que pretende imitar uma camada dourada. Numa análise inicial, a uma potência de laser baixa, o espetro resultante (Fig. 3.3.4.13.A) apresenta três bandas, sendo que duas delas (a  $522$  e  $1129\text{ cm}^{-1}$ ) são devidas ao aglutinante utilizado por cima da coloração. Porém, são vários os que se enquadram, como por exemplo a clara de ovo, amido, entre outros. No entanto, apenas dois abrangem as três bandas (a  $522$ ,  $1129$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$ ) a colofónia e o breu, mas nenhum deles explica a coloração dourada observada [20,94].

Com o aumento da potência do laser, o espectro resultante (Fig. 3.3.4.13.B) da queima do pigmento, que formou uma cratera de fundo preto e rebordo vermelho é apresentada. No mesmo espectro, identifica-se a banda a  $110\text{ cm}^{-1}$ , característica de queima de óxidos de chumbo; a  $230$  e  $272\text{ cm}^{-1}$ , típica de queima de óxidos de ferro; e bandas características do pigmento preto de carbono, que aparece como resultado da queima do pigmento analisado (a  $1353$  e  $1581\text{ cm}^{-1}$ ). Tendo em atenção as bandas obtidas e o seu significado, esta informação aponta para que a coloração resulte de uma mistura do pigmento óxidos de ferro vermelho com pigmento branco de chumbo, para aclarar. Consequentemente, o pigmento inicial seria o óxidos de ferro amarelo misturado com o pigmento branco de chumbo, hipótese concordante com o resultado obtido pela técnica anterior [19,20,79].

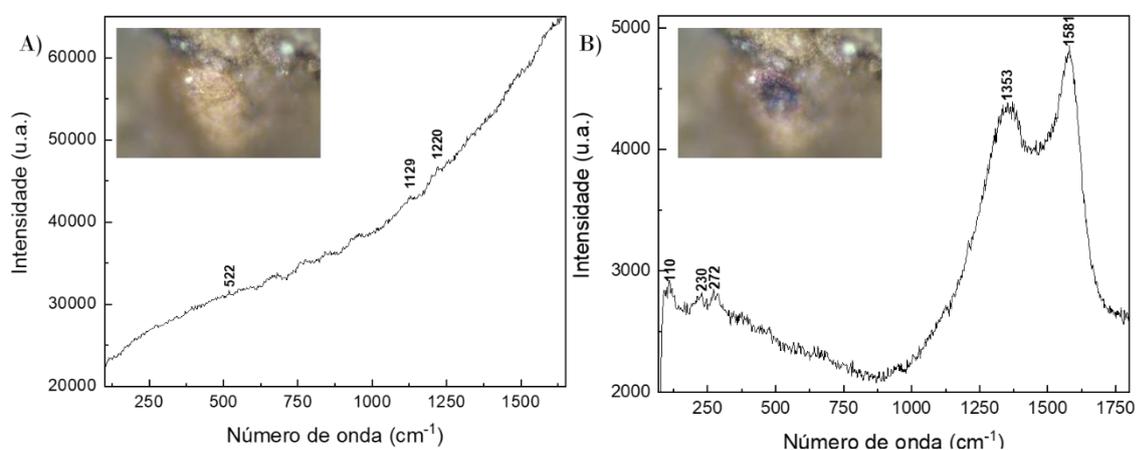


Fig. 3.3.4.13. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_90 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Na parte de trás da peça observam-se cristais brancos. Por b-XRF, esta camada apresenta ser calcite, que, por norma, possui contaminações de elementos minoritários. Ao analisar um desses cristais, com baixa potência de laser, o espectro (Fig. 3.3.4.14.A) apresenta uma banda a  $1481\text{ cm}^{-1}$ , que remete para o mineral Indirubina. Analisando outro cristal da mesma camada, com a mesma potência de laser, o espectro resultante (Fig. 3.3.4.14.B) apresenta melhor definição das bandas mas não há correspondência possível, nem para confirmação do resultado obtido no cristal anteriormente analisado [20,103].

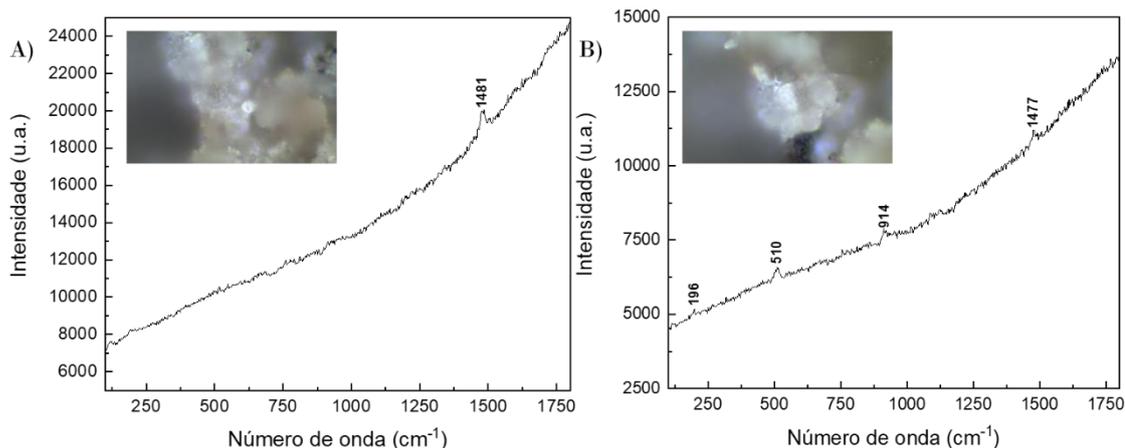


Fig. 3.3.4.14. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_90 da camada estratigráfica branca interior, numa 1ª análise (A) e numa 2ª análise (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A amostra TNRS\_96 foi analisada por micro-Raman nas camadas vermelha e na zona branca de falha do pigmento vermelho. Iniciando a análise pelo pigmento vermelho, com o laser em potência média, o espectro, representado na Fig. 3.3.4.15.A, apresenta uma banda a 254 cm⁻¹ bem definida, identificando o pigmento como vermelhão, confirmando assim o resultado obtido pelo aparecimento do elemento Hg na análise da mesma camada por b-XRF [19,20,79].

Para o pigmento branco, a técnica de micro-Raman para a mesma potência do laser, também confirmou a informação obtida para a camada de branca debaixo do pigmento vermelho, obtendo-se um espectro (Fig. 3.3.4.15.B) com a banda típica do pigmento branco de chumbo, a 1053 cm⁻¹ [19,20,79].

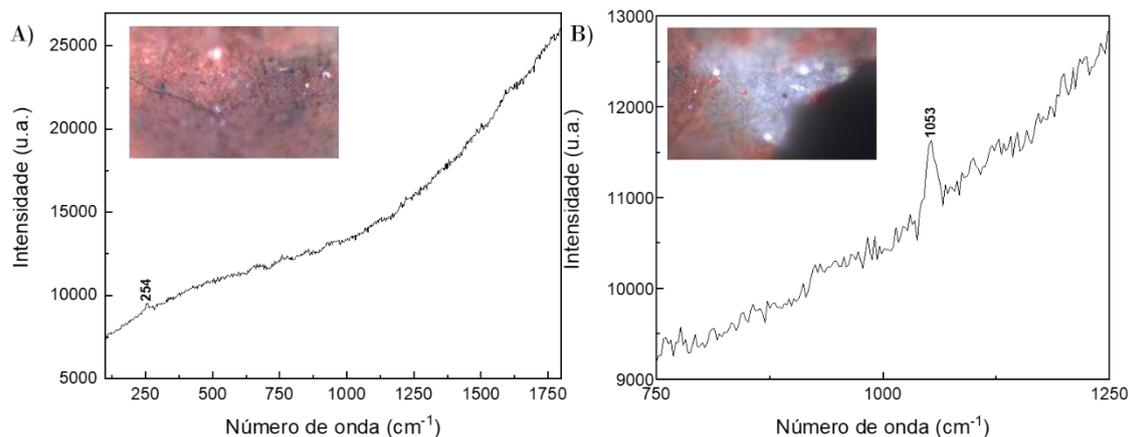


Fig. 3.3.4.15. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_96 da camada estratigráfica vermelha exterior (A) e da camada estratigráfica branca exterior (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A amostra TNRS\_99 foi selecionada para análise micro-Raman devido à sua camada exterior verde. Esta dita camada, quando analisada por b-XRF, apresenta uma banda intensa para o elemento Cu, podendo ser pigmento verde malaquite ou oxidação do pigmento azul azurite. Numa primeira análise, o espectro resultante, representado na Fig. 3.3.4.16.A, identifica-se banda característica do pigmento branco de chumbo, a 1057 cm<sup>-1</sup>; e bandas típicas do aglutinante óleo de linhaça, justificando a aparência gelatinosa na superfície do pigmento e na imagem recolhida durante a análise em micro-Raman. No mesmo local, com o aumento da potência do laser, o espectro (Fig. 3.3.4.16.B) é idêntico ao primeiro espectro adquirido, porém apenas se mantiveram evidentes as bandas do aglutinante óleo de linhaça, as restantes desapareceram [20,95].

Noutra região da mesma camada, numa tonalidade clara novamente, foi obtido o espectro, representado Fig. 3.3.4.16.C, identificando-se uma banda referente ao pigmento azul azurite (a 758 cm<sup>-1</sup>) e outra ao verniz de óleo de linhaça (a 2932 cm<sup>-1</sup>), já anteriormente identificada. Contudo, também são evidentes outras duas bandas, porém não foi possível encontrar correspondência para as mesmas [19,20,79,95].

Uma nova tentativa de análise desta camada, desta vez numa região mais escura, porém continua a não ser possível determinar qual é o pigmento (Fig. 3.3.4.16.D). No entanto, observam-se as bandas características do pigmento preto de carbono (a 1381 e 1579 cm<sup>-1</sup>), o que faz sentido por ser numa região mais escura [96].

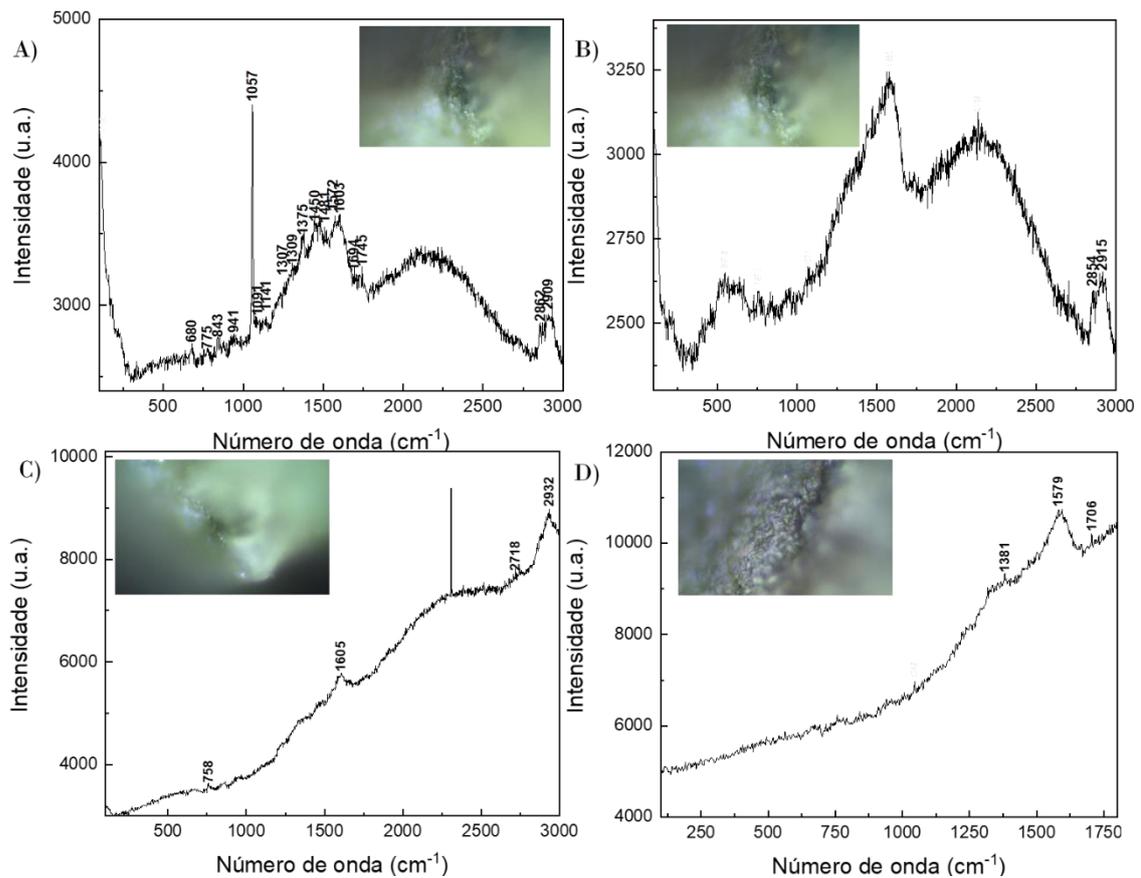


Fig. 3.3.4.16. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_99 da camada estratigráfica verde exterior, numa 1ª análise (A), 2ª análise (B) no mesmo local 3ª e 4ª análises em regiões de diferentes tonalidades (C e D). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Assim, nesta camada, pode-se identificar a presença do aglutinante óleo de linhaça, que é o responsável pela aparência gelatinosa superficial da peça; e indícios do pigmento azurite, concordantes com a identificação do elemento Cu em b-XRF.

Os resultados obtidos, em técnicas anteriores, para a camada amarela exterior da amostra TNRS\_103 são contraditórios: o p-XRF indicou que era o pigmento amarelo de chumbo e estanho, e em b-XRF não foi identificada Sn na camada referidas, nem as bandas características de Fe, típicas dos ocre.

Esta camada foi analisada, recolhendo-se o espectro representado na Fig. 3.3.4.17.A, que apresenta uma banda típica do pigmento amarelo de chumbo e estanho a 343  $\text{cm}^{-1}$ , pelo que o Sn não foi identificado muito provavelmente devido à diluição com branco de chumbo [19,20,79].

Com um aumento da potência do laser, o pigmento queimou e formou uma cratera, semelhante à formada na amostra TNRS\_90, de coloração preta com rebordo vermelho, mesmo não havendo indícios que se trata do mesmo pigmento. O seu espectro (Fig. 3.3.4.17.B) apenas apresenta bandas correspondentes ao pigmento preto de carbono (a 1345 e 1577  $\text{cm}^{-1}$ ), como consequência da queima do pigmento amarelo [96].

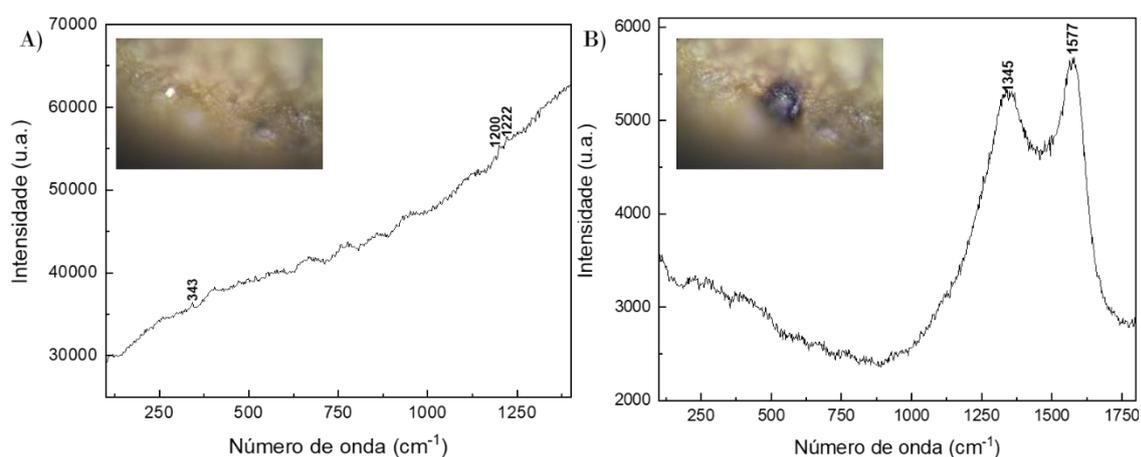


Fig. 3.3.4.17. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_103 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Outra amostra amarela, proveniente do rebordo do manto da menina, amostra TNRS\_105, apresentou indícios de ter uma camada de pigmento amarelo de chumbo e estanho. A sua análise por micro-Raman resultou no espectro da Fig. 3.3.4.18.A, que confirma a utilização do pigmento anteriormente mencionado, por aparecimento da banda a 342  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, foi também detetado um pico respeitante ao pigmento azurite (a 405  $\text{cm}^{-1}$ ), o que leva a crer que primeiramente todo o manto foi pintado de azul e, posteriormente, pintado de amarelo nas bordas do manto [19,20,79].

Noutra região da camada em análise, com uma tonalidade mais clara que a anterior, o espectro resultante, representado na Fig. 3.3.4.18.B, apresenta indícios de queima a 143  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos óxidos de chumbo, sendo que é uma prova indireta do pigmento já confirmado pela análise na tonalidade mais escura [20].

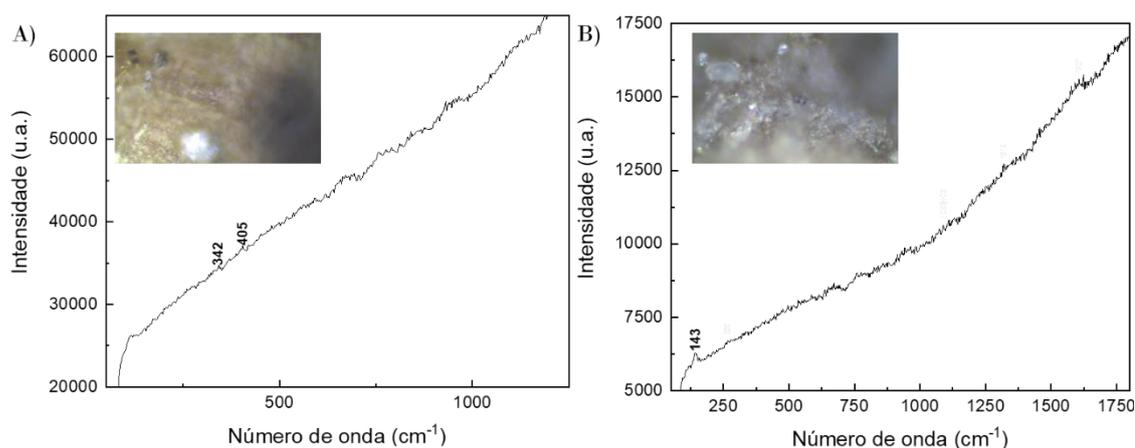


Fig. 3.3.4.18. - Espetros micro-Raman da amostra TNRS\_105 da camada estratigráfica amarela exterior, numa 1<sup>a</sup> análise (A) e 2<sup>a</sup> análise (B). As imagens adicionadas aos espetros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Na mesma amostra, analisou-se também a camada castanha interior, que em análises anteriores tinha sido atribuída ao pigmento ocre de Fe. Por micro-Raman, o espetro resultante (Fig. 3.3.4.19.) da análise apresenta queima relativa, mas com boa definição de bandas. As bandas identificadas a 91, 110 e 142 cm<sup>-1</sup> são típicas da queima de óxidos de chumbo, enquadrando-se no pigmento amarelo de chumbo e estanho, encontrado na camada exterior; as bandas a 673 e 950 cm<sup>-1</sup> coincidem com as características do sulfato de chumbo e, por fim, as bandas identificadas a 1385 e 1589 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao pigmento preto de carbono, consequência da queima parcial do pigmento em análise [19,20,79]. Não se verifica concordância entre os resultados obtidos por micro-Raman e de b-XRF.

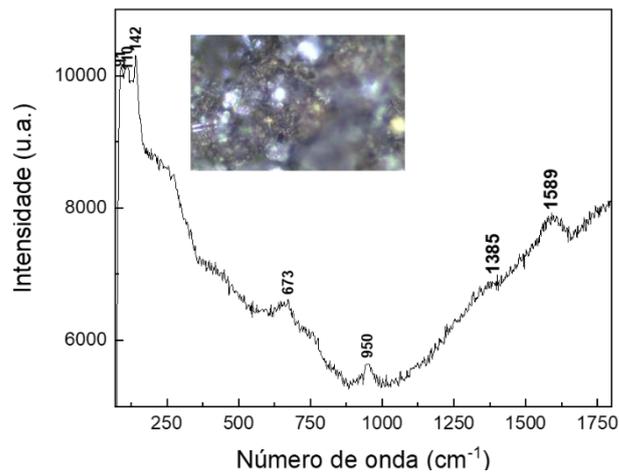


Fig. 3.3.4.19. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_105 da camada estratigráfica castanha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Na camada castanha referida foi observado um cristal branco. No seu espectro, representado em Fig. 3.3.4.20., este foi identificado como sendo calcite, com a banda típica a  $1088\text{ cm}^{-1}$  [19,20,79].

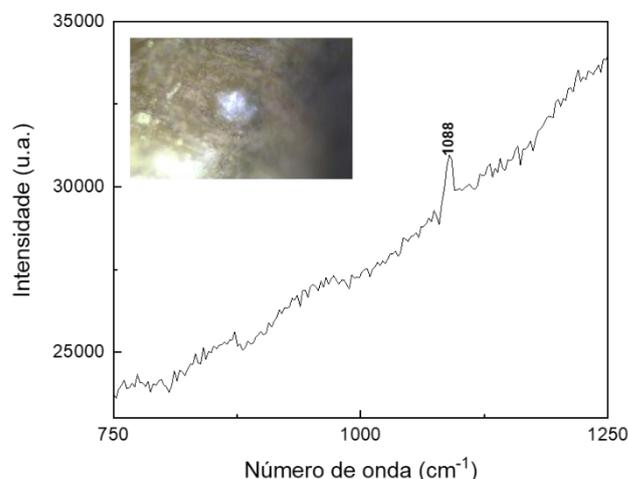


Fig. 3.3.4.20. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_105 da bola branca da camada estratigráfica castanha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

O pigmento preto com subtom azulado da amostra TNRS\_109, ao ser analisado por esta técnica, apresenta banda característica do pigmento preto de carbono, a  $1368\text{ cm}^{-1}$ , o que não coincide com o resultado em b-XRF (pigmento preto de chumbo). No entanto, não

se tinha averiguado a possibilidade de existirem zonas brancas na camada, podendo até ser essas zonas que por efeitos de luz dão subtom azulado [96].

Com o aumento da potência do laser, o pigmento em análise queimou e provocou uma cratera de coloração branca, resultando o espectro da Fig. 3.3.4.21.B, típico da queima de óxido de chumbo, o que comprova a estratigrafia observada por MO: uma camada de branco de chumbo por baixo da preta superior [19,20,79]. A última banda do mesmo espectro, a  $951\text{ cm}^{-1}$ , é identificada como sulfato de chumbo, e a ausência das bandas características do pigmento de preto de carbono significa que o C existente volatilizou [20,96].

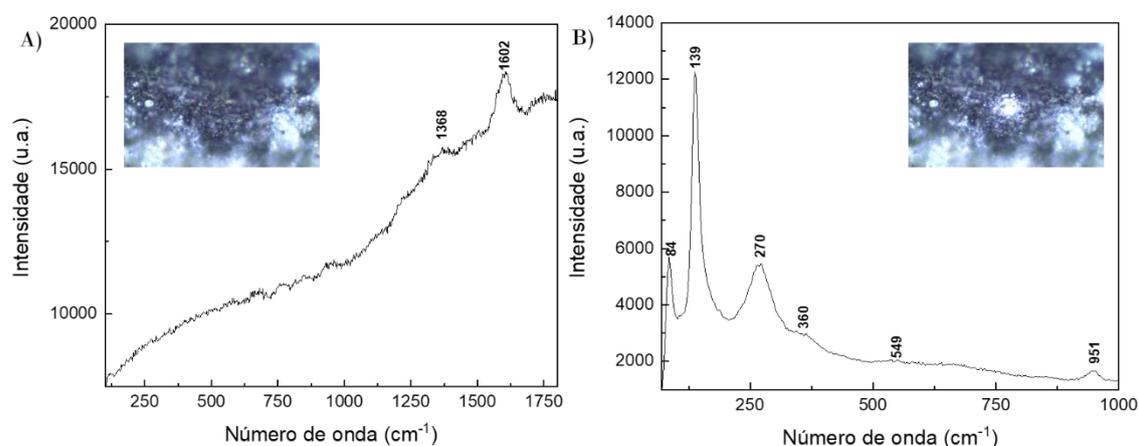


Fig. 3.3.4.21. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_109 da camada estratigráfica preta exterior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Com o recurso à técnica de espectroscopia micro-Raman, pode-se concluir que as amostras analisadas contendo camadas estratigráficas pretas ou com algum tom escurecido (mistura com o pigmento preto), apresentam no seu espectro as bandas características do pigmento orgânico preto de carbono, sendo também detetados óxidos de chumbo pretos, nos casos em que ocorreu queima da amostra [96].

Por forma a comprovar a existência do pigmento da camada branca já referida, fez-se uma análise, que permitiu comprovar a utilização do pigmento branco de chumbo, com a banda típica a  $1058\text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se que o pigmento começou a queimar, facto comprovado pela típica banda de queima de óxidos de chumbo (a  $148\text{ cm}^{-1}$ ) e uma banda do pigmento preto de carbono (a  $1383\text{ cm}^{-1}$ ) [19,20,79,96].

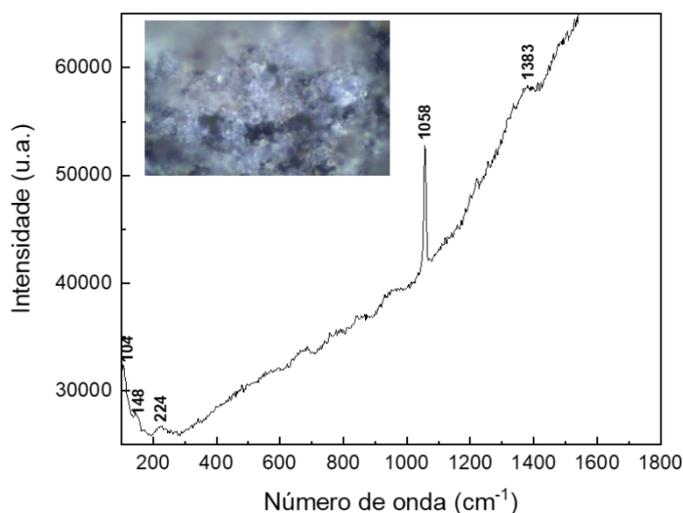


Fig. 3.3.4.22. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_109 região branca na camada estratigráfica preta exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A análise da camada branca mais interna, que em b-XRF acusou a existência de calcite, foi identificada como calcite pela presença das bandas características 158, 266, 282 e 1090  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro da Fig. 3.3.4.23.A [19,20,79]. Com o aumento da potência do laser, o espectro (Fig. 3.3.4.23.B) apresenta as bandas típicas de queima de óxido de chumbo, coincidente com o pigmento vermelho de chumbo [19,20,79]. De referir que a ausência das bandas de preto de carbono se deve à volatilização do C existente [96].

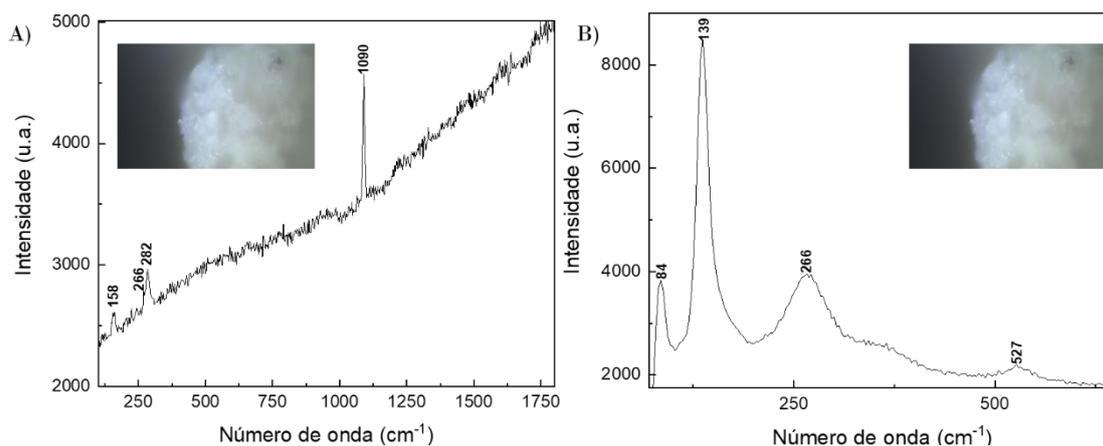


Fig. 3.3.4.23. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_109 da camada estratigráfica branca interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

As últimas duas amostras apresentam uma coloração vermelha exterior. A amostra TNRS\_110 apresenta uma camada exterior que em b-XRF foi identificada como pigmento vermelhão. O espectro micro-Raman resultante da sua análise, representado na Fig. 3.3.4.24., confirma a utilização do pigmento vermelho vermelhão, apesar deste se encontrar parcialmente queimado, concluído pela identificação das bandas típicas do mesmo a 254 e 348  $\text{cm}^{-1}$ ; adicionalmente, a banda a 950  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de sulfato de chumbo, e as duas bandas características do pigmento preto de carbono (a 1447 e 1585  $\text{cm}^{-1}$ ), são também detetadas como consequência da queima do pigmento [19,20,79].

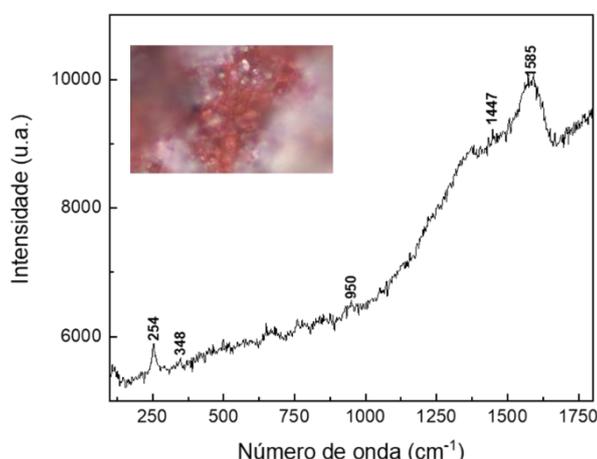


Fig. 3.3.4.24. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_110 da camada estratigráfica vermelha exterior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Ao virar a peça, observou-se uma camada amarela com aspeto gelatinoso. A amostra queimou (Fig. 3.3.4.25.A), facto já espetável pela aparência gelatinosa, sendo identificadas bandas a 140, 266 e 659  $\text{cm}^{-1}$  de carbonato de chumbo, e as bandas a 1447 e 1593  $\text{cm}^{-1}$  típicas do pigmento preto de carbono, que aparecem como consequência da queima [20,96].

A análise da parte de trás da peça, camada branca mais interior, em análises anteriores indicou ser constituída pelo pigmento branco de chumbo, o que foi confirmado pelo aparecimento da banda a 1053  $\text{cm}^{-1}$  característica do pigmento (Fig. 3.3.4.25.B) [19,20,79].

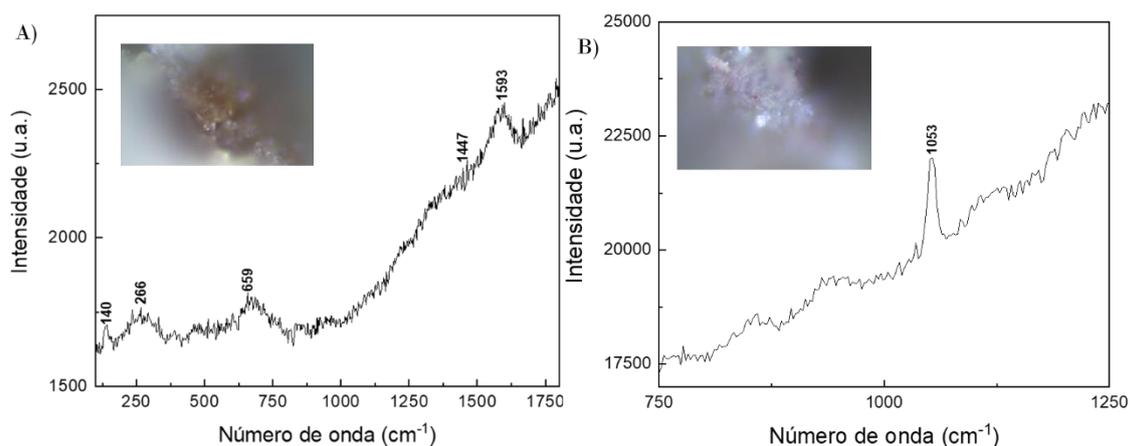


Fig. 3.3.4.25. - Espectros de micro-Raman da amostra TNRS\_110 da camada estratigráfica amarela interior (A) e da camada estratigráfica branca interior (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Por fim, a amostra TNRS\_191011, foi analisada por b-XRF nas camadas vermelha e branco interior. Começou-se pela camada vermelha exterior, a qual em b-XRF foi determinado como sendo o pigmento vermelhão. No entanto, o espectro adquirido por micro-Raman (Fig. 3.3.4.26.) aparenta ser um produto de queima, isto é, apresenta vestígios das bandas características do pigmento vermelhão, mas com baixa intensidade.

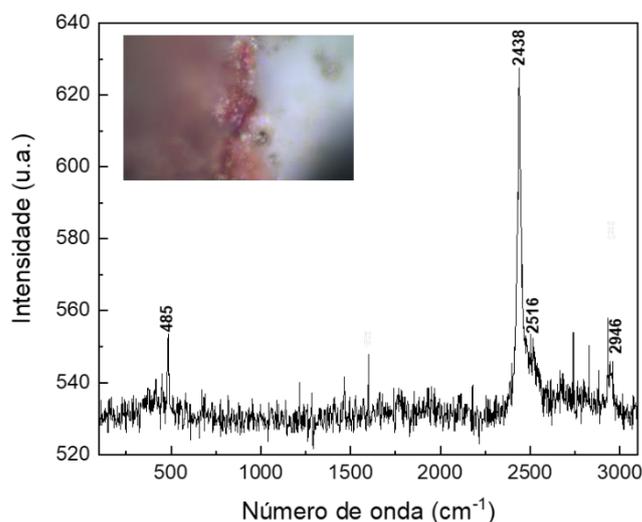


Fig. 3.3.4.26. - Espectro micro-Raman da amostra TNRS\_191011 na camada estratigráfica vermelha interior. A imagem adicionada ao espectro é representativa da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

Neste espectro, é identificável a banda 485  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída também ao pigmento vermelho alizarite ou 1,2-di-hidroxiantraquinona ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ ), e as restantes três bandas encontram-se numa gama de números de onda que remetem para a presença de aglutinante ou verniz, não foi possível identificar qual [19,20,79].

Na camada branca o espectro resultante, representado na Fig. 3.3.4.27.A, confirma o resultado obtido pela técnica anterior, tratar-se do pigmento branco de chumbo, proveniente da preparação pétreca, com a banda a 1052  $\text{cm}^{-1}$ . Com o aumento da potência de laser, o pigmento entra em queima parcial, evidenciada pelo aparecimento das bandas a 108 e 140  $\text{cm}^{-1}$ , e das bandas características do pigmento preto de carbono como resultado da queima (a 1373 e 1589  $\text{cm}^{-1}$ ) [19,20,79].

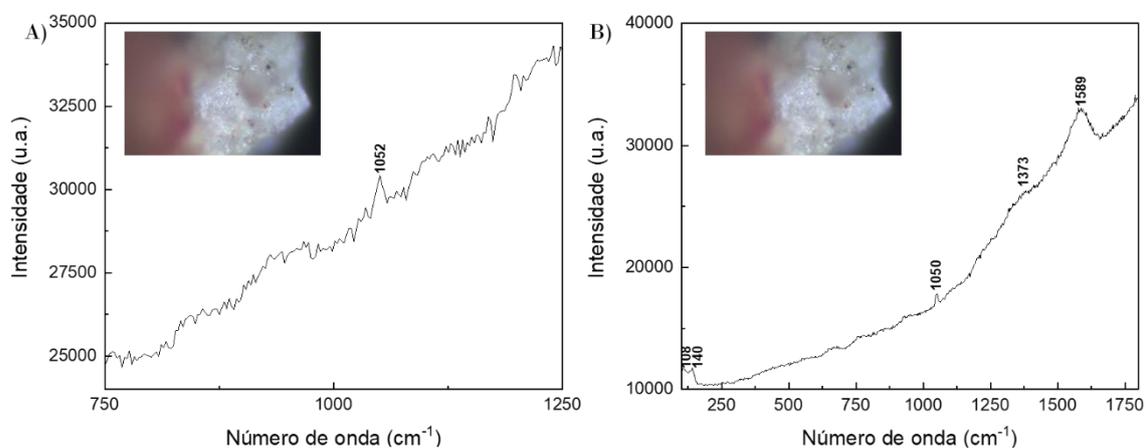


Fig. 3.3.4.27. - Espectros micro-Raman da amostra TNRS\_191011 da camada estratigráfica branca interior, numa 1ª análise (A) e 2ª análise com aumento da potência de laser (B). As imagens adicionadas aos espectros são representativas da região de análise na amostra, sendo a sua ampliação de 100x.

A técnica de micro-Raman foi uma mais valia para confirmar ou refutar os resultados obtidos até ao momento. Seguidamente, seleccionaram-se amostras, nomeadamente as que ainda carecem de identificação e informação sobre os pigmentos usados. A última técnica da parte prática foi o SEM-EDS. De forma a analisar camadas policromáticas diferenciadas, seleccionou-se a amostra TNRS\_4, para comparar com o pigmento amarelo do túmulo anteriormente analisado, a amostra TNRS\_90. Como forma de provar a utilização de diferentes pigmentos da mesma cor, nomeadamente vermelhos, foi escolhida a amostra Muro\_050203.

### 3.3.5. SEM-EDS

Procedeu-se à análise de diferentes amostras por SEM-EDS, com o principal objetivo de facilitar de facilitar a comparação entre túmulos e recolher informação de camadas policromáticas, para as quais ainda não foi possível atribuir uma identidade.

A amostra TNRS\_4 foi selecionada com o fim de confirmar a constituição de cada camada estratigráfica, com principal ênfase na composição da camada de liga metálica branca, que aparenta ser de Ag. Esta amostra foi recolhida na lateral não repintada do TNRS, porém apresenta mais que uma camada de pintura em comparação com o resto das amostras recolhidas da mesma lateral.

Iniciou-se a análise pela recolha, em modo SE, das imagens que permitem o estudo da topografia das camadas. De seguida, alterando para o modo BSE, adquiriram-se imagens para se analisar a distribuição dos elementos chave destas camadas (Fig. 3.3.5.1.).

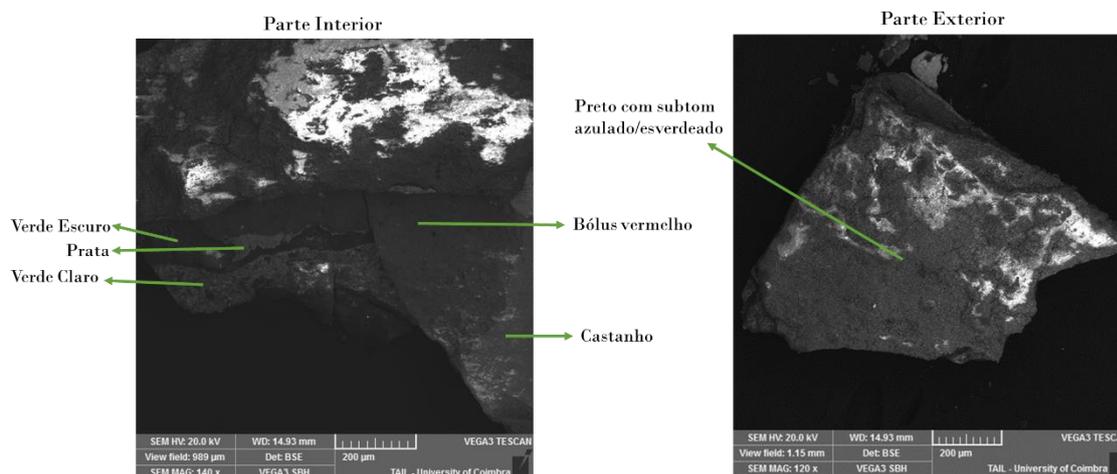


Fig. 3.3.5.1. - Análises de SEM para a amostra TNRS\_4 (parte interior e parte exterior), imagens da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 200 µm).

Nesta amostra selecionaram-se os elementos Ca (para a calcite), Fe (para ocras), Cu (para pigmentos azuis/verdes e liga metálica), Ag (para a liga metálica branca), Au (para liga metálica), Hg (para o pigmento vermelhão) e Pb (para pigmento branco de chumbo ou pretos). Da Fig. 3.3.5.2., pode-se retirar as seguintes informações: apesar desta recolha de imagens por norma não fornecer informação decisiva, nesta amostra, visto que as áreas são muito distintas, permite uma visualização da localização dos elementos, tanto que, quando se selecionam todos os elementos chave (Fig. 3.3.5.2.A), como quando selecionado cada um dos elementos: Ag (camada de liga esbranquiçada - Fig. 3.3.5.2.B), Cu (área

verde/azulada superior à camada de liga branca - Fig. 3.3.5.2.C), Cu e Ag em simultâneo, é possível obter uma clara separação das camadas estratigráficas (Fig. 3.3.5.2.D).

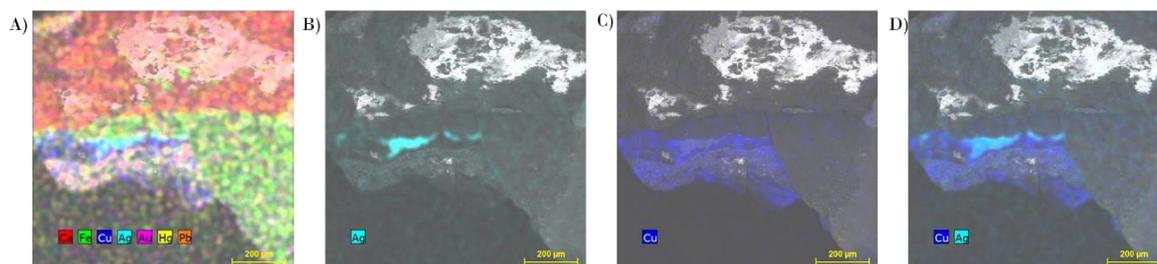


Fig. 3.3.5.2. - Análise de SEM para a amostra TNRS\_4, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Ca, Fe, Cu, Ag, Hg e Pb) (A), do elemento Ag (B), do elemento Cu (C) e dos elementos Cu e Ag (D).

De forma análoga, também se recolheram imagens da distribuição cromática (Fig. 3.3.5.3.), das quais se extrai a seguinte informação: ao selecionar os elementos Au e Hg, representados nas Fig. 3.3.5.3.A e Fig. 3.3.5.3.F, o sinal é muito disperso, indicando que a sua presença na composição elementar da amostra é diminuta; com a seleção do elemento Ca (Fig. 3.3.5.3.B) confirmam-se os resultados obtidos em técnicas anteriores, localizando-se na região branca mais interior (calcite); os elementos Fe (Fig. 3.3.5.3.E), Cu (Fig. 3.3.5.3.D) e Ag (Fig. 3.3.5.3.C) localizam-se nas camadas com pigmentação castanha/vermelha, verde/azul e esbranquiçada, respetivamente; e o elemento Pb (Fig. 3.3.5.3.G) existe também disperso, mas mais concentrado que os elementos Au e Hg, visto ser também utilizado para aclarar certos pigmentos, para além da função como camada de preparação.

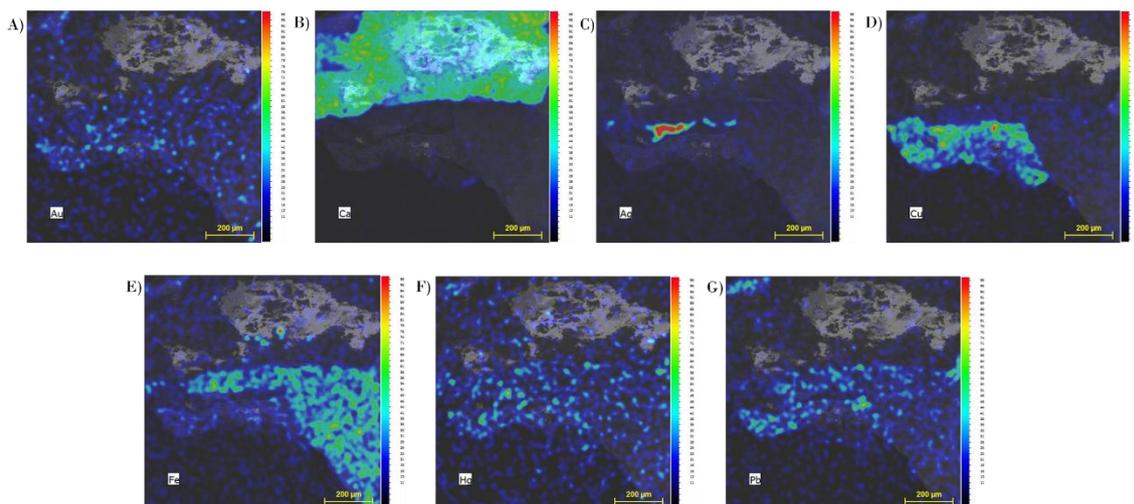


Fig. 3.3.5.3. - Análise de SEM para a amostra TNRS\_4, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição cromática do elemento Au (A), cromática do elemento Ca (B), cromática do elemento Ag (C), cromática do elemento Cu (D), cromática do elemento Fe (E), cromática do elemento Hg (F) e cromática do elemento Pb (G).

No mesmo modo analítico, adquiriram-se espectros SEM-EDS para se analisar a composição das diversas camadas estratigráficas presentes na mesma amostra (TNRS\_4). A análise à camada preta exterior revelou na sua composição: C, O, N, Na, Mg, Al, Si, P, Pb, Cl, K, Ca, Fe e Cu.

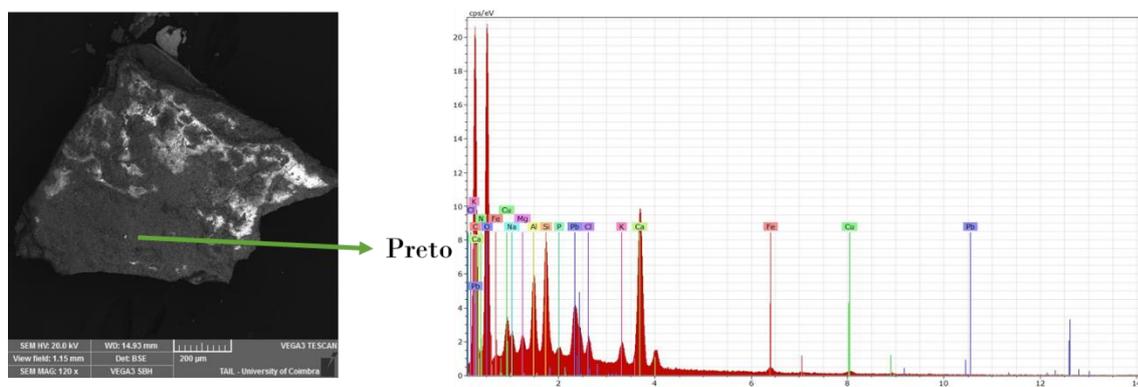


Fig. 3.3.5.4. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de preta exterior, imagem da análise em modo BSE.

Nesta análise, o elemento N aparece, sendo um elemento raro de ser detetado por esta técnica, evidenciando a existência de alguma matéria orgânica a cobrir a superfície da peça, possivelmente existe uma camada grossa de aglutinante sobre a coloração preta, o que provoca a ocorrência de acumulação de carga em alguns locais. No que se refere à subtonalidade esverdeada / azulada que esta camada apresenta, pode ser justificada pela

presença do elemento Cu. Contudo, não existe uma confirmação de que tipo de pigmento preto este é, pois a análise pode ter corrido em conjunto com a da camada de verniz [19,20,75,79,81,96].

A camada estratigráfica seguinte apresenta uma diferença de tonalidade, sendo a mais próxima da camada externa, mais clara, e a mais interior, mais escura. A análise desta camada por metodologias anteriores apenas permite afirmar que é uma camada verde/azul contendo Cu, não sendo possível fazer uma identificação exata. Através da análise de SEM-EDS, a camada mais clara mencionada apresenta C, O, Cl, Ca, Cu e Pb. A sua tonalidade mais clara pode dever-se ao facto de haver uma menor intensidade de banda do elemento Cu e uma maior intensidade de banda do elemento Pb [19,20,79].

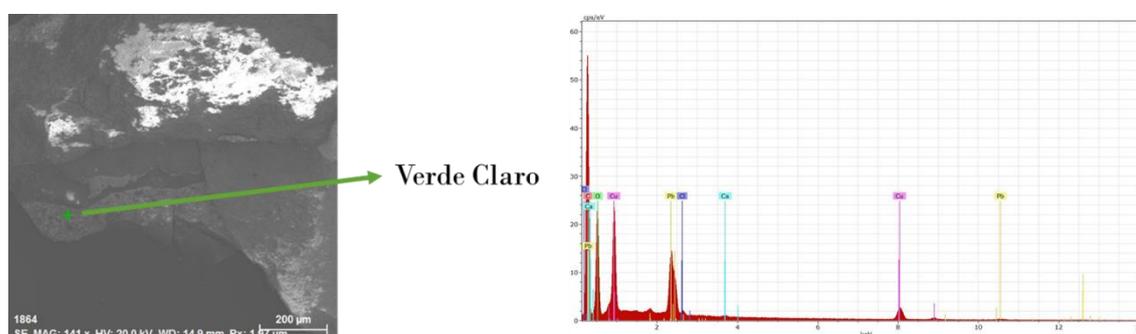


Fig. 3.3.5.5. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de verde clara interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

Para a camada verde escura, a composição elementar averiguada por SEM-EDS é: C, O, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Ag e Pb. Em oposição ao anteriormente ocorrido, esta camada apresenta uma maior intensidade na banda do elemento Cu e sofreu um escurecimento pelo elemento C, para o qual é também registada uma banda de elevada amplitude. Após análise de ambas as tonalidades da camada verde, pode-se dizer que há uma forte probabilidade que esta seja constituída pelo pigmento malaquite. A identificação do elemento Fe pode dever-se a vestígios da camada de bólus para a aplicação da camada de liga metálica branca [19,20,79].

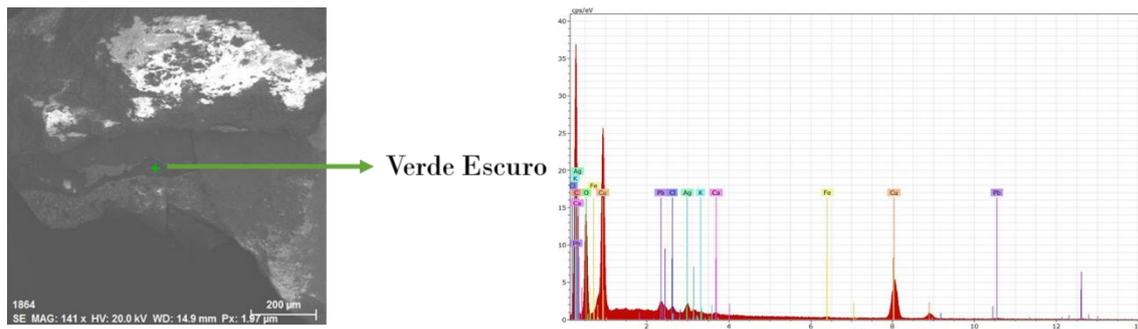


Fig. 3.3.5.6. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de verde escura interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

A camada de liga metálica branca, que se pensa ser apenas constituída por Ag, tendo por base os resultados obtidos anteriormente, foi analisada duas vezes, por forma a comparar a influência da proximidade desta com a camada de bólus. A primeira análise, no meio da camada da liga metálica branca, forneceu a seguinte composição elementar: Ag, C, O, Al, Si, Cl, Fe, Cu e Pb. Executando um cálculo semi-quantitativo em percentagem de massa, verificou-se que contém  $(0,00 \pm 0,00)\%$  de Au,  $(76,24 \pm 5,43)\%$  de Ag e  $(23,76 \pm 1,61)\%$  de Cu, confirmando a ausência do elemento Au, como era previsto pela análise em modo SE na distribuição cromática desse elemento. Sendo que o Cu não pode provir da Ag, conclui-se que esteja relacionado com a camada verde superior. Confirma-se, assim, a hipótese da existência de uma camada composta apenas por Ag.

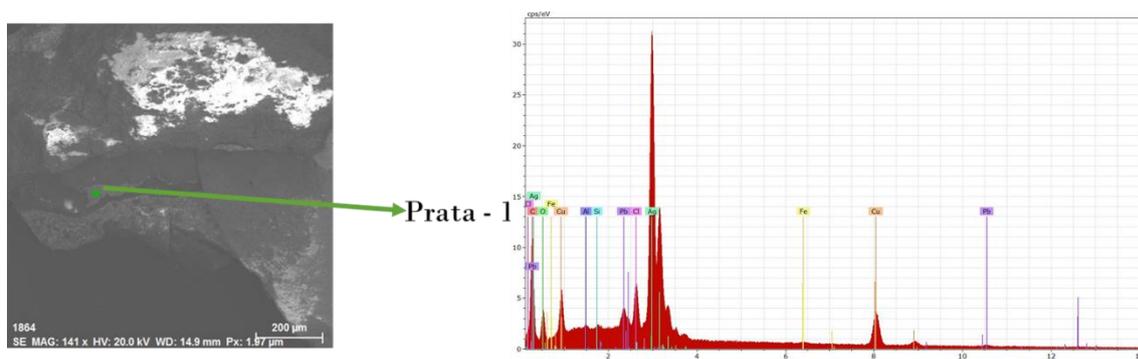


Fig. 3.3.5.7. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de prata numa zona mais clara, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

A análise obtida para a mesma camada, mas perto da camada de bólus, fornece a seguinte informação qualitativa relativa à composição elementar: C, O, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Pb, P e Ag, sendo notória a diminuição das bandas atribuídas aos elementos C e O. De forma análoga, também se realizou uma análise semi-quantitativa que indicou

possuir percentagem de Au ( $0,00\pm 0,00\%$ ), de Ag ( $57,74\pm 5,95\%$ ) e de Cu ( $42,26\pm 4,76\%$ ), reafirmando-se a ausência de uma liga metálica comum, dando fortes indícios de ser uma camada exclusivamente de Ag. Esta segunda análise da camada também serviu para verificar a existência do elemento Cu, que pode provir do pigmento verde superior e não da liga de Ag.

Assim, a liga prateada terá sido colocada em estado puro por cima da camada de bólus.

É de mencionar, a existência do elemento Cl na composição elementar desta camada, cuja deteção será comparada com a de outras amostras com camadas de Ag no subcapítulo 3.4.1. *Análise de Ligas Metálicas*.

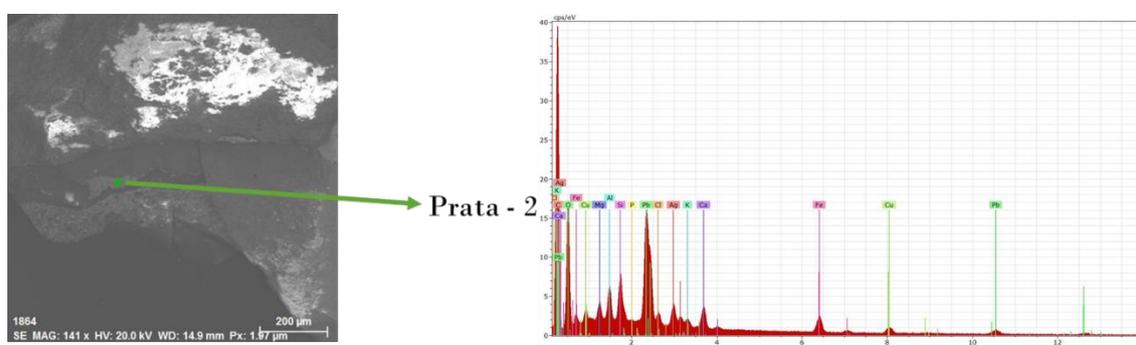


Fig. 3.3.5.8. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de prata numa zona mais escura, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

Para a camada vermelha que se segue à prateada, com textura gelatinosa, também se fez uma análise qualitativa, que mostrou a composição elementar: C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Cu e Pb.

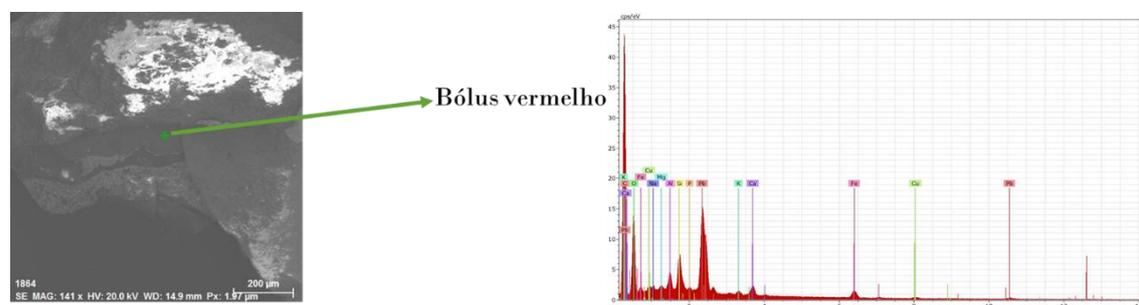


Fig. 3.3.5.9. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de bólus vermelho interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

A análise da composição elementar, indica que esta camada corresponde à camada de bólus para a aplicação da camada de Ag, concordante com resultado obtido anteriormente, pela identificação dos elementos Al e Si provenientes de argilas, e a sua coloração vermelha do elemento Fe, apontando para a utilização do pigmento óxidos de ferro [27].

Por fim, a camada castanha de textura mais compacta, inferior à anteriormente analisada, apresenta na sua composição: C, O, Na, Mg, Al, Si, Fe, Cu, K, Ca e Pb. Ao comparar os resultados da camada castanha escura com a camada de bólus, ocorre a diminuição das bandas características dos elementos Al, Si e Fe, podendo indicar que esta camada castanha terá sido aplicada intencionalmente, sendo típica de estratigrafia de proteção à camada de preparação (pigmento branco de chumbo) e ao suporte pétreo (calcite) [27].

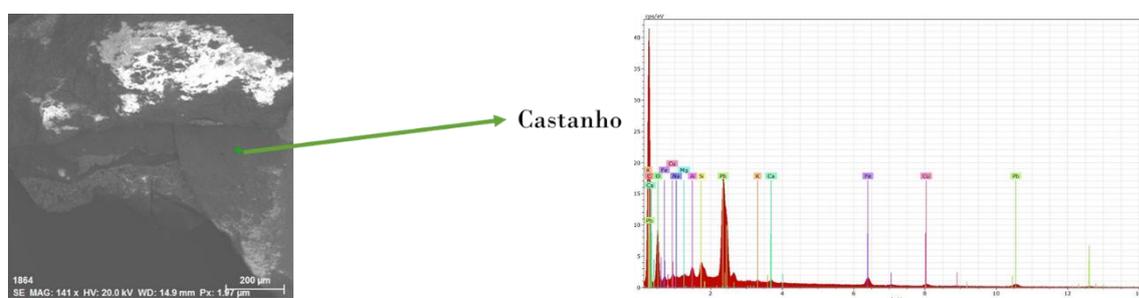


Fig. 3.3.5.10. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_4 na camada de castanho interior, imagem da análise em modo BSE com o respetivo espetro no ponto.

Outra amostra selecionada para ser analisada pela técnica de SEM-EDS foi um exemplar com coloração amarela (amostra TNRS\_90). Esta amostra também permitirá uma comparação com a única amostra amarela recolhida e analisada do TRS.

A análise topográfica adquirida pelo modo BSE da técnica analítica de SEM-EDS encontra-se representada na Fig. 3.3.5.11..

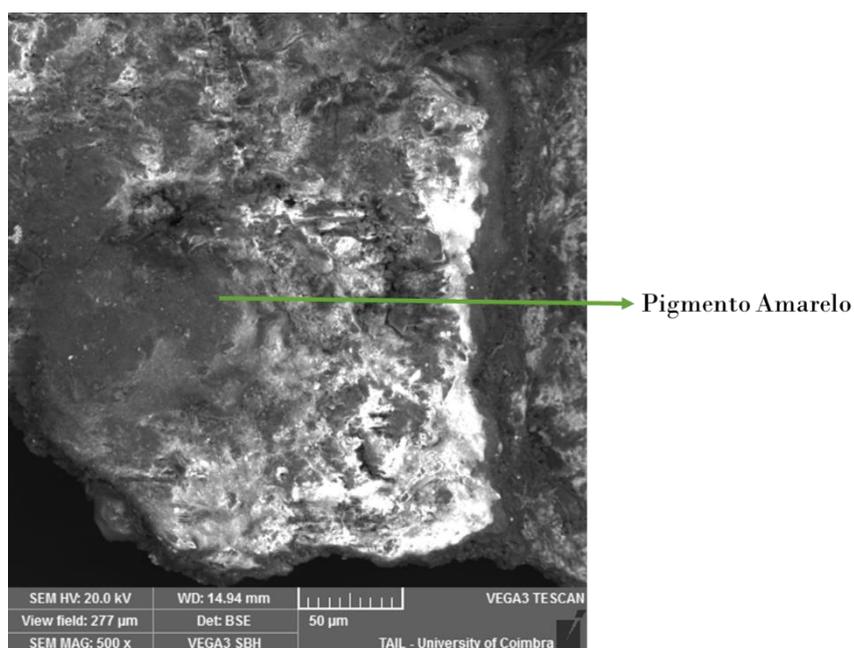


Fig. 3.3.5.11. - Análise de SEM para a amostra TNRS\_90, imagem da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica (escala 50 µm).

No modo BSE, foram recolhidas imagens com o objetivo de averiguar a distribuição dos elementos principais, que neste caso envolvem a distinção entre os pigmentos amarelos já analisados, isto é, pigmento amarelo de chumbo e estanho ou óxidos de ferro.

As distribuições elementares cromáticas adquiridas permitem concluir que o elemento Fe encontra-se muito concentrado na camada mais exterior, pelo que pode ser um principal constituinte do pigmento em análise; o elemento Pb apresenta maior densidade nas camadas mais interiores e não à superfície; e o elemento Sn encontra-se demasiado disperso para que seja possível confirmar a sua presença.

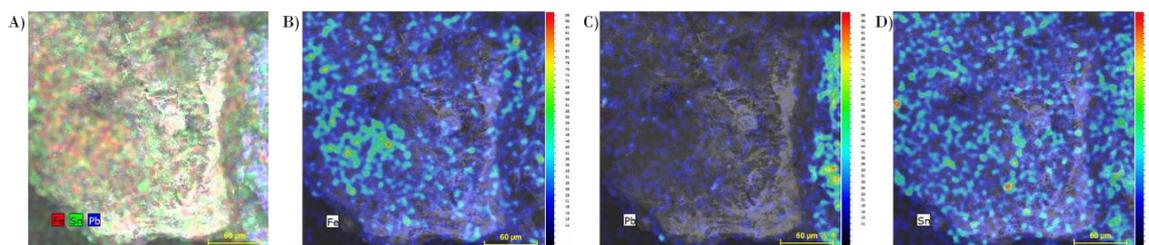


Fig. 3.3.5.12. - Análise de SEM para a amostra TNRS\_90, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (Fe, Sn e Pb) (A), cromática do elemento Fe (B), cromática do elemento Pb (C), e cromática do elemento Sn (D).

Assim, adquiriu-se o espetro, em modo BSE, pela técnica utilizada, apresentando, através de uma análise qualitativa, a composição elementar da camada externa: C O, Na,

Mg, Al, Si, Pb, Cl, K e Fe. Considerando a intensidade das bandas características do elemento Pb, não parece ser um pigmento amarelo derivado de óxido de chumbo, mas sim de um óxido de ferro, pigmento óxidos de ferro. Não obstante, a existência de Pb pode apontar para o aclaramento deste pigmento com o pigmento branco de chumbo [19,20,79]. Nas imagens recolhidas por esta técnica em modo BSE, existe uma acumulação de carga identificável nas zonas brancas, o que é justificável pela existência de aluminossilicatos na sua composição, esta observação permite questionar se a cor amarela não poderá ser proveniente de uma espécie de verniz que foi aplicado na camada mais exterior [20,95].

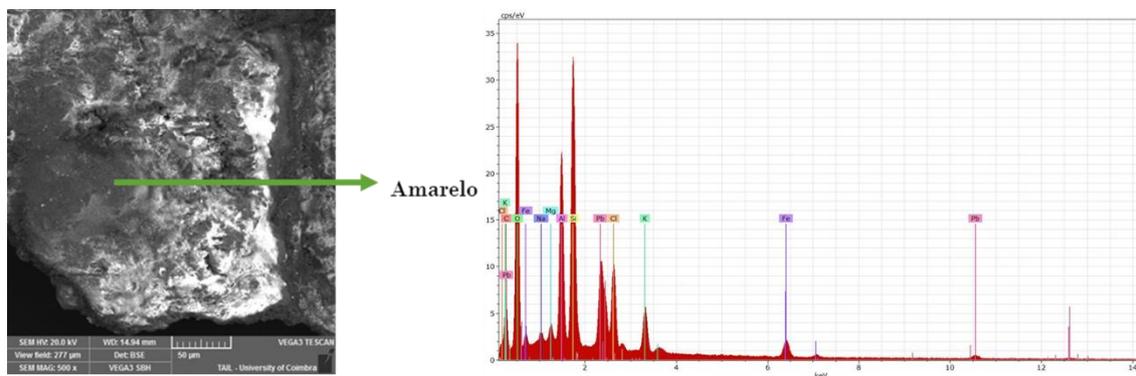


Fig. 3.3.5.13. - Análise de SEM-EDS para a amostra TNRS\_90 na camada de amarela exterior, imagem da análise em modo BSE.

A última amostra a ser analisada foi selecionada pela identificação de dois tipos de pigmentos vermelhos na mesma amostra (Muro\_050205). Esta foi recolhida no murete do altar-mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, e, a olho nu, é possível identificar duas tonalidades da cor vermelha, uma tonalidade vermelha escura na camada exterior e alaranjada na camada interior. A abordagem analítica foi semelhante à executada nas amostras anteriores. De seguida, alterando para o modo BSE, adquiriram-se imagens para se analisar a distribuição dos elementos chave destas camadas (Fig. 3.3.5.14.).

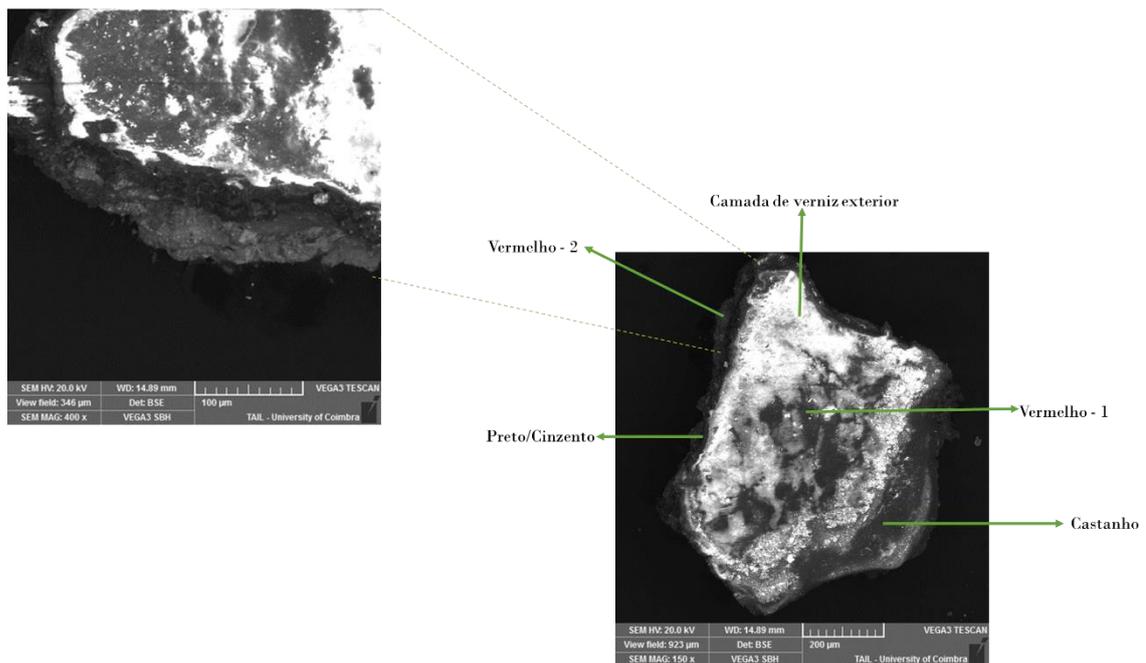


Fig. 3.3.5.14. - Análise de SEM para a amostra Muro\_050205, imagens da análise em modo BSE com a descrição estratigráfica, com menor e maior ampliação (escala 100 e 200 µm), respetivamente.

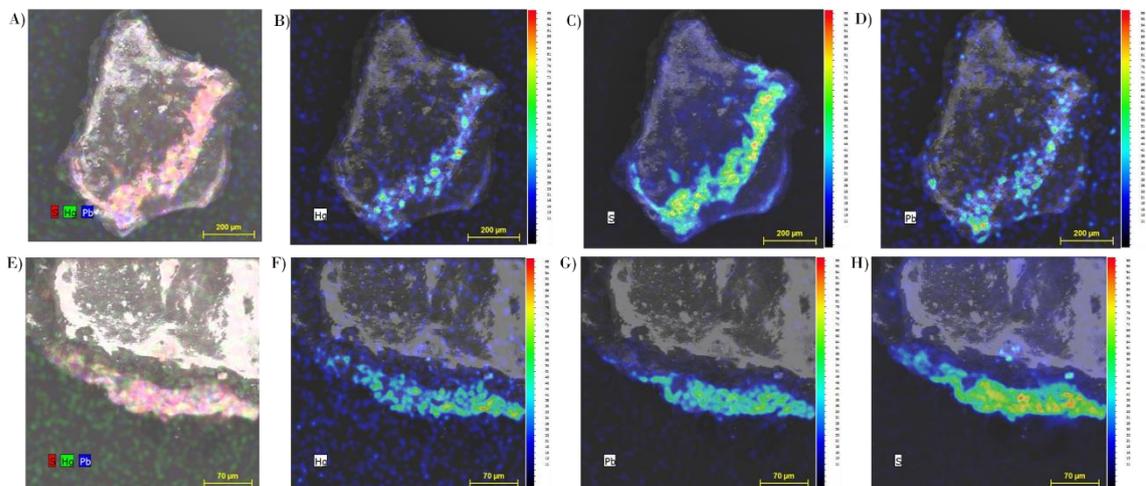


Fig. 3.3.5.15. - Análise de SEM para a amostra Muro\_050205 da camada vermelha exterior, imagens recolhidas em modo BSE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (S, Hg e Pb) (A), cromática do elemento Hg (B), cromática do elemento S (C), e cromática do elemento Pb (D). Análise de SEM-EDS para a amostra Muro\_050205 da camada vermelha interior, imagens recolhidas em modo SE contendo a distribuição elementar de todos os elementos chave analisados (S, Hg e Pb) (E), cromática do elemento Hg (F), cromática do elemento Pb (G), e cromática do elemento S (H).

Em seguida, adquiriram-se as imagens das distribuições elementares, considerando os elementos representativos para distinção dos possíveis pigmentos, vermelho de

chumbo (Pb) e vermelhão (HgS). Através da análise das distribuições consegue-se afirmar que: a detecção simultânea dos elementos S e Hg acumula-se mais na camada exterior da amostra analisada (Fig. 3.3.5.15.A, Fig. 3.3.5.15.B, Fig. 3.3.5.15.C); e o elemento Pb localiza-se com maior intensidade na camada estratigráfica mais interior, sendo que o elemento S é comum em ambas as camadas (Fig. 3.3.5.15.D, Fig. 3.3.5.15.G).

Por fim, analisou-se, através do modo BSE, ambas as camadas, obtendo para a camada mais externa (Fig. 3.3.5.16.) a informação elementar de C O, Na, Al, Si, S, K, Ca e Hg; e para a camada mais interior (Fig. 3.3.5.17.) a composição elementar de C O, Na, Al, Si, Pb, K e Ca.

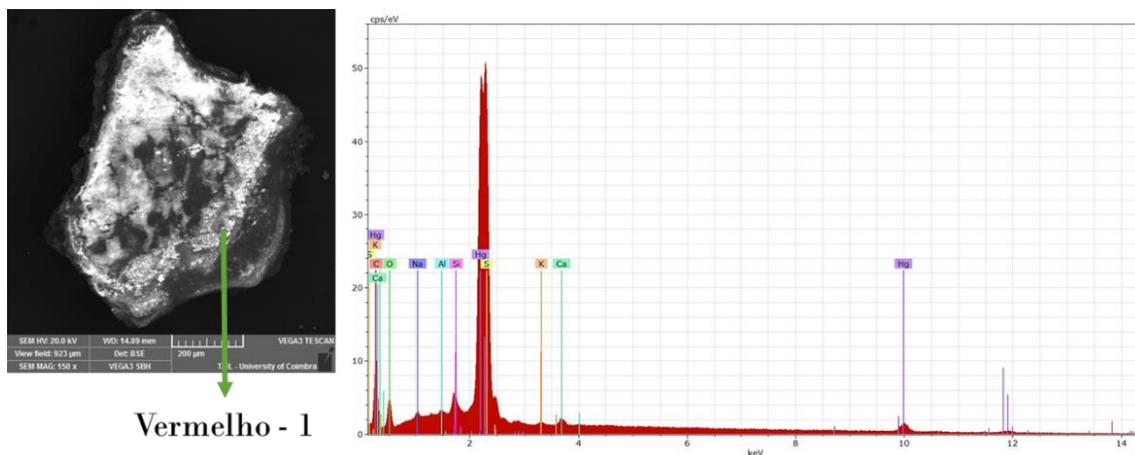


Fig. 3.3.5.16. - Análise de SEM-EDS para a amostra Muro\_050205 na camada de vermelha exterior, imagem da análise em modo BSE.

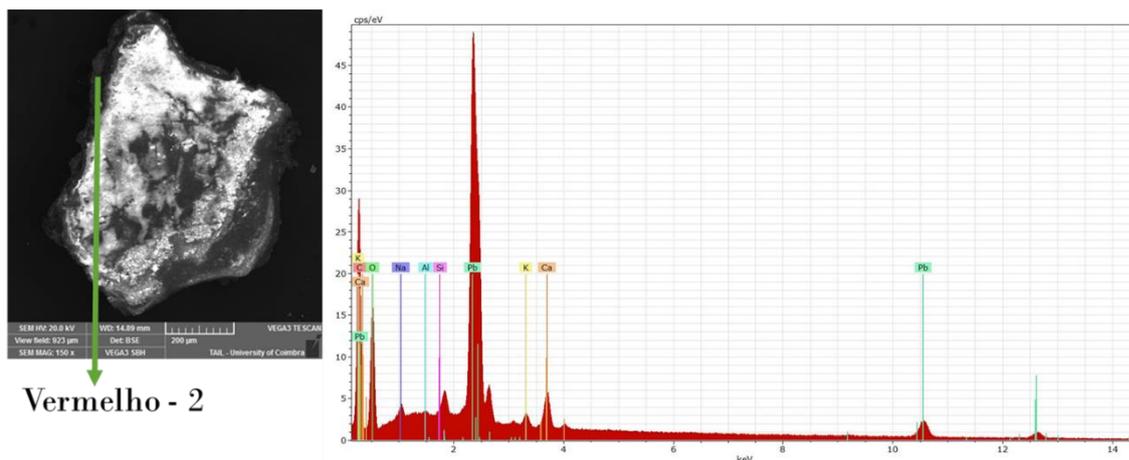


Fig. 3.3.5.17. - Análise de SEM-EDS para a amostra Muro\_050205 na camada de vermelha interior, imagem da análise em modo BSE.

Ambas as composições confirmam as suposições colocadas aquando da análise dos resultados de micro-Raman, isto é, na parte mais exterior foi aplicado o pigmento

vermelhão e, na parte mais interior, o pigmento vermelho de chumbo [19,20,79]. Apesar de a coloração no local de recolha da camada mais exterior ser vermelho escuro, a cor por MO é rosada, sendo a cor observável no local devido ao aglutinante que cobre o pigmento, de acordo com os resultados obtidos em micro-Raman, o óleo de linhaça [18,20].

Através desta técnica foi possível confirmar os resultados já adquiridos em algumas camadas que aparentavam serem a mesma ou parecidas, através da obtenção de distintas composições elementares, comprovando hipótese colocadas aquando das análises anteriores. Esta técnica, tal como referido anteriormente, ainda irá ser utilizada para as análises executadas nas amostras que contêm ligas metálicas, inclusive as já mencionadas tanto para o TNRS como para o TRS.

## 3.4. Comparações TRS, TNRS e TCU

### 3.4.1. Análise de Ligas Metálicas

Para além das análises realizadas pela técnica de SEM-EDS às amostras apresentadas nos subcapítulos 3.2.5. *SEM-EDS* e 3.3.5. *SEM-EDS*, esta técnica analítica também foi utilizada para um estudo paralelo em que teve como objetivo a determinação da composição das ligas metálicas presentes nas amostras encontradas, com o objetivo de se conseguir identificar obras ou camadas de pintura contemporâneas. Neste subcapítulo, serão correlacionadas amostras analisadas pela Mestre Mariana Silva e resultados publicados na tese do Mestre Afonso Coxito [51].

Numa primeira abordagem, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as amostras que possuem ligas metálicas de tonalidade clara, esbranquiçada, que são os casos de aplicação apenas de Ag, observáveis nas amostras TRS\_186 (tampa do túmulo), TNRS\_4 (extremo da tampa do túmulo) e TRS-mf-11ca1 (lateral do túmulo), representadas na Fig. 3.4.1.1..

Das amostras referidas, a técnica de SEM-EDS permitiu uma análise qualitativa, composição elementar das mesmas, e uma análise semi-quantitativa, com exceção da amostra TRS-mf-11ca1, sendo a sua informação compilada na Tabela 3.4.1.1..

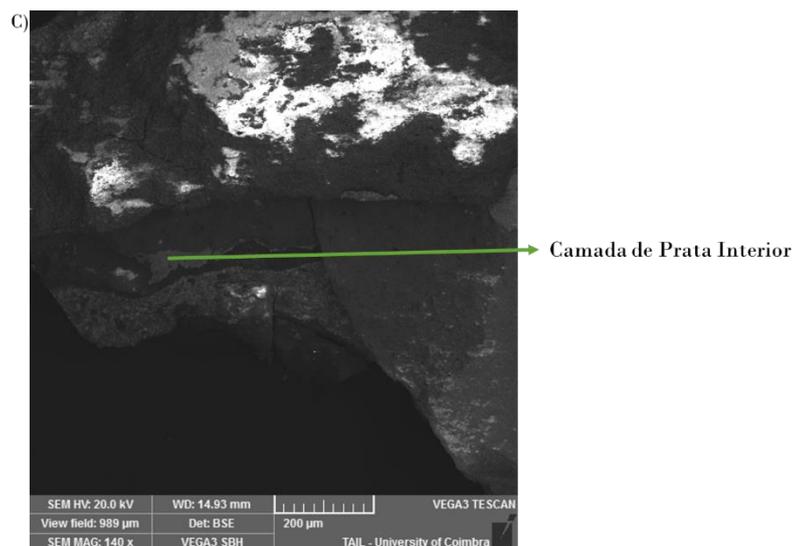
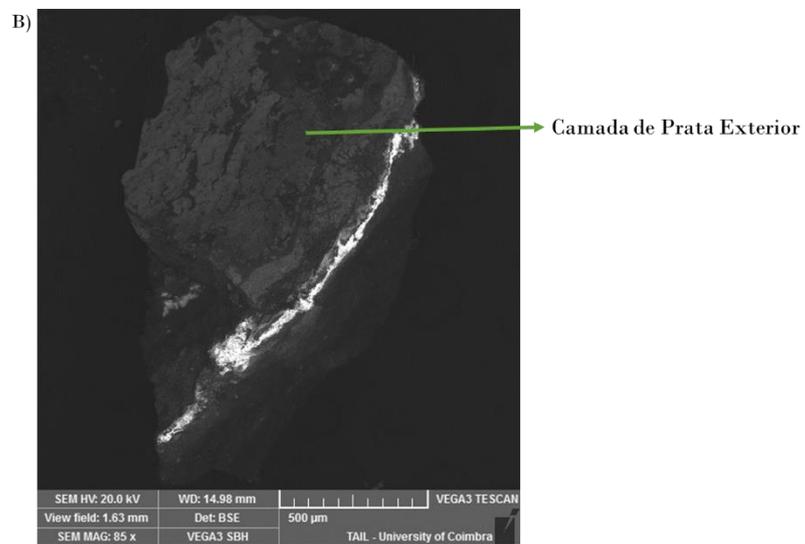
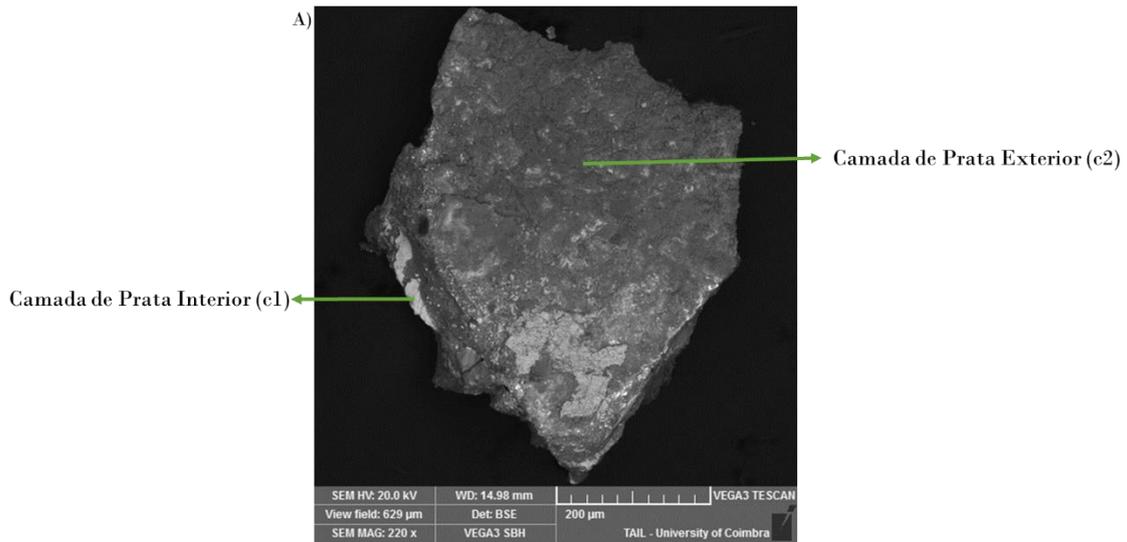


Fig. 3.4.1.1. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TRS\_186 (escala 200 µm) (A), TRS-mf-11ca1 (escala 500 µm) (B) e TNRS\_4 (escala 200 µm) (C). Imagens com identificação das camadas analisadas.

Tabela 3.4.1.1. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para as amostras do TRS e TNRS.

<b>Amostra</b>	<b>Composição Elementar</b>	<b>Au (% rel.)</b>	<b>Ag (% rel.)</b>	<b>Cu (% rel.)</b>
TRS_186 c2	C, O, Ag, Pb, Au, Si, Cu	(0,90±0,22)	(99,08±8,16)	(0,01±0,09)
TRS_186 c1	C, O, Al, Cu, Ag, Pb, Cl	(0,00±0,00)	(99,76±9,65)	(0,24±0,15)
TRS-mf-11ca1	C, O, Al, Si, Cu, Fe, Ag, Pb	-	-	-
TNRS_4	C, O, Ag, Al, Si, Cl, Fe, Cu, Pb	(0,00±0,00)	(76,24±5,43)	(23,76±1,61)

A um nível elementar, pode-se dizer que em todas as amostras foram obtidos os elementos C, O, Pb, Ag e Cu. Os elementos C, O e Pb encontram-se nos espectros recolhidos com baixa intensidade de banda, que é recorrente na análise em ligas metálicas. O elemento Ag é o principal componente da camada em análise, contendo sempre o elemento Cu de forma vestigial. No caso das amostras da TRS\_186 e TNRS\_4, o elemento Cu deve-se ao pigmento de coloração verde existente numa camada adjacente. Os elementos Al e Si são muito recorrentes na análise destas amostras, remetendo para as camadas de bólus da aplicação da liga.

No TNRS, apenas se encontrou a camada de Ag interior no extremo da tampa, perto da zona de abertura da mesma, amostra idêntica à já analisada do TRS.

Numa segunda abordagem, o foco foi as ligas metálicas douradas, começando pelas amostras para as quais foi aplicada uma única camada exterior, TRS\_171, TRS\_201 e TNRS\_191010, e analisadas pela Mestre Mariana Silva, TNRS-mf-2.2d e TCU-mf-2bd, representadas na Fig. 3.4.1.2..

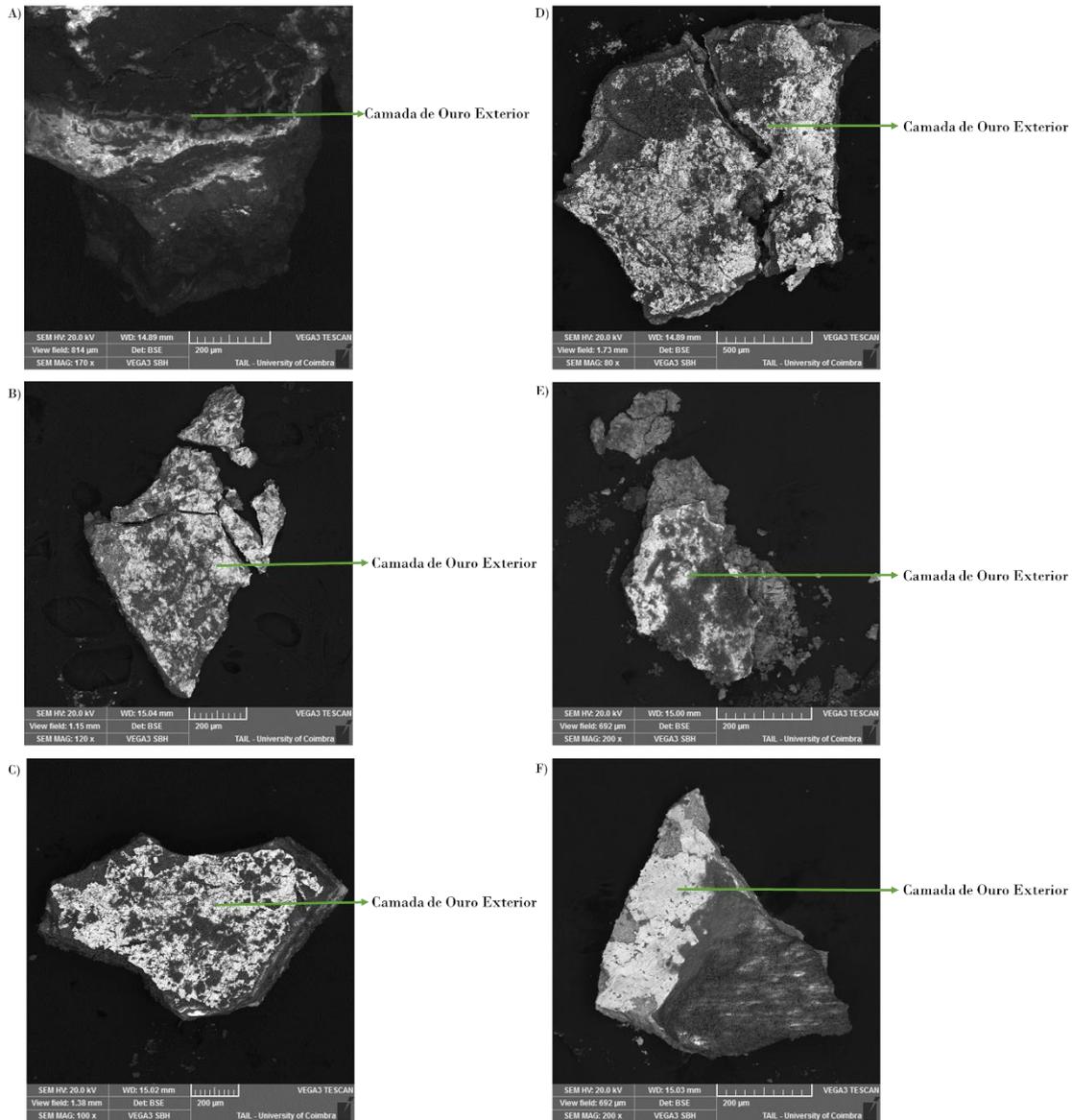


Fig. 3.4.1.2. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TRS\_171 (A), TRS\_201 (B), TNRS\_191010 (C), TNRS-mf-2.2d (D), BSC (E) e TCU-mf-2bd (F), (escala 200 μm), exceto a amostra TNRS-mf-2.2d (D) (escala 500 μm). Imagens com identificação da camada analisada.

Para este estudo foi incluída uma pequena escultura em pedra fragmentada, encontrada aquando das escavações na igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha (Busto de Santa Clara - BSC - Fig. 3.4.1.3.). Esta escultura tem sido identificada por historiadores de arte como obra do mesmo artista que executou os túmulos TRS e TNRS [105]. Esta escultura apresenta uma única camada de pintura em tudo semelhante à primeira camada do TNRS, com azuis, dourado, brancos e vermelhos.



Fig. 3.4.1.3. - Fragmentos do busto de Santa Clara, provenientes da igreja de Santa Clara-a-Velha (adaptado de [46]).

Pela utilização da técnica SEM-EDS, para além de uma análise qualitativa, onde se obteve a informação elementar, também foi possível obter análise semi-quantitativa para todas as amostras (Tabela 3.4.1.2.).

Tabela 3.4.1.2. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para as amostras do TRS, TNRS, BSC e TCU.

Amostra	Composição Elementar	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
TRS_171	C, O, Na, Al, Si, Ca, Fe, Cu, Ag, Au, Pb	(93,12±4,89)	(2,46±0,40)	(4,42±0,51)
TRS_201	Pb, C, Ca, O, Ag, Au, Fe, Cu, Mg, Al	(98,11±7,59)	(0,42±0,19)	(1,47±0,31)
TNRS_191010	Au, K, C, Ca, Pb, O, Fe, Cu, Na, Mg, Al, Si	(99,41±6,84)	(0,00±0,00)	(0,59±0,17)
TNRS-mf-2.2d	C, O, Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, Au	(99,33±7,56)	(0,00±0,00)	(0,67±0,16)
BSC	C, O, Al, Si, Ca, Fe, Cu, Au, Pb	(98,70±7,35)	(0,00±0,00)	(1,30±0,24)
TCU-mf-2bd	C, O, Cu, Ag, Au, Pb	(97,35±8,02)	(2,26±0,31)	(0,09±0,10)

É visível, pela composição elementar, que há pelo menos três amostras (TNRS\_191010, TNRS-mf-2.2d, BSC) que não apresentam sinais do elemento Ag, coincidindo com as que têm uma percentagem mais acentuada do elemento Au.

Comparando a amostra da lateral da Rainha (TRS\_201) com a da sua tampa (TRS\_171), verifica-se um decréscimo significativo da qualidade da liga, com a diminuição da percentagem de Au e com aumento das percentagens dos restantes elementos

principais da liga (Ag e Cu), apresentando ambas uma composição elementar muito semelhante.

Relativamente à comparação da lateral da Neta (TNRS-mf-2.2d) com a da sua tampa (TNRS\_191010), estas são muito semelhantes ao nível das percentagens dos elementos das ligas (no caso Au e Cu, Ag não foi detetado), com um ligeiro aumento da percentagem de Au na amostra da tampa. Porém, a composição elementar da amostra da lateral é muito mais simples que a da tampa.

Estes resultados serão novamente mencionados e discutidos mais à frente em conjunto com as duas amostras que apresentam mais camadas de liga metálica.

A amostra TNRS\_74 foi recolhida da lateral repintada da Neta, mas pertence à tampa (zona da abertura da pedra superior). Por baixo da coloração exterior vermelha, foi possível identificar três camadas de aplicação da liga metálica, discriminadas na Fig. 3.4.1.4..

Mais uma vez, após a recolha das informações qualitativas e semi-quantitativas, compilou-se a informação na seguinte tabela (Tabela 3.4.1.3.).

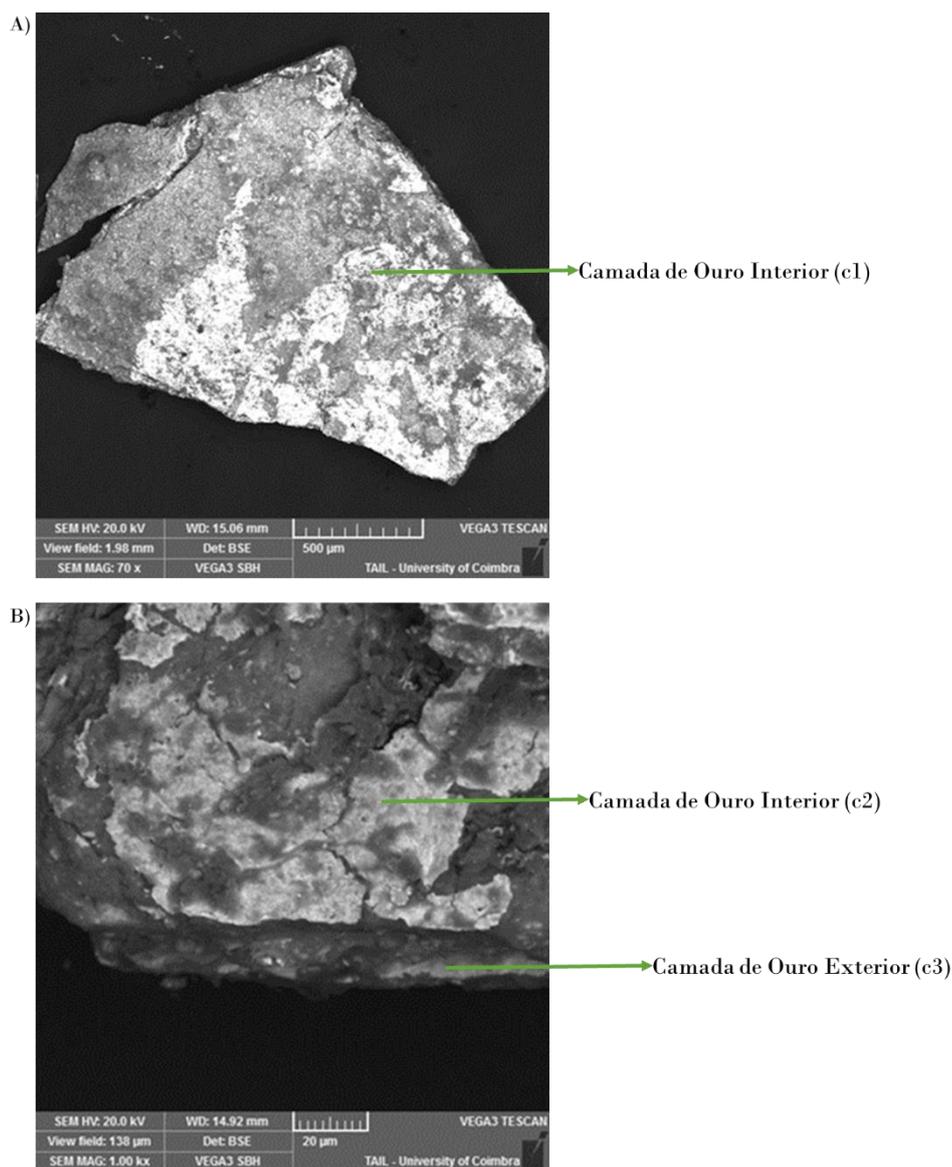


Fig. 3.4.1.4. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TNRS\_74 na camada interior c1 (escala 500 μm) (A), na camada interior (c2) e camada exterior (c3) (escala 20 μm) (B). Imagens com identificação das camadas analisadas.

Tabela 3.4.1.3. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para a amostra TNRS\_74.

Amostra	Composição Elementar	Au (% rel.)	Ag (% rel.)	Cu (% rel.)
TNRS_74 c3	C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Au, Pb, Ag	(94,12±7,63)	(5,65±0,76)	(0,23±0,30)
TNRS_74 c2	C, O, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, Au, Pb, Ag, Cu	(97,79±6,82)	(1,96±0,34)	(0,25±0,23)
TNRS_74 c1	C, O, Al, Si, K, Ca, Cu, Au, Pb, Ag	(95,53±7,67)	(2,72±0,35)	(1,75±0,25)

Tendo em consideração as duas amostras do mesmo túmulo anteriormente analisadas, estas apresentam uma composição elementar que inclui sempre o elemento Ag, sendo ligas de qualidade inferior às anteriores, devido às percentagens mais baixas de Au.

Por fim, a amostra com mais camadas de aplicação da liga metálica, sete, pertence à coroa da Rainha. Em trabalhos anteriores foi erroneamente afirmado que a amostra de TRS com mais camadas teria quatro (Fig. 3.4.1.5.) [51].

De seguida, na Tabela 3.4.1.4., estão reunidas informações das análises qualitativa e semi-quantitativa para cada camada de liga analisada.

Tabela 3.4.1.4. - Análise qualitativa e semi-quantitativa obtida pela técnica de SEM-EDS para a amostra TRS\_191003.

<b>Amostra</b>	<b>Composição Elementar</b>	<b>Au (% rel.)</b>	<b>Ag (% rel.)</b>	<b>Cu (% rel.)</b>
TRS_191003 c7	Pb, Ca, C, O, Ag, Au, Fe, Cu, Mg, Al	(96,28±7,57)	(1,74±0,29)	(1,98±0,33)
TRS_191003 c6	Pb, Ca, C, O, Ag, Au, Fe, Cu, Al, Si	(95,50±8,36)	(1,74±0,29)	(2,76±0,36)
TRS_191003 c5	Pb, Ca, C, O, Ag, Au, Fe, Cu, Al, Si	(93,54±7,48)	(5,58±0,60)	(0,88±0,20)
TRS_191003 c4	Pb, Ca, C, O, Ag, Au, Fe, Cu, Al, Si	(92,03±7,46)	(7,88±0,82)	(0,09±0,14)
TRS_191003 c3	Pb, Ca, C, O, Ag, Au, Fe, Cu, Al, Si	(98,34±8,07)	(0,72±0,19)	(0,94±0,22)
TRS_191003 c2	Pb, Ca, C, O, K, Au, Na, Mg, Al, Si	(98,84±9,09)	(0,00±0,00)	(1,16±1,49)
TRS_191003 c1	Pb, Ca, C, O, Au, Al, Cu	(99,89±7,88)	(0,00±0,00)	(0,11±0,14)

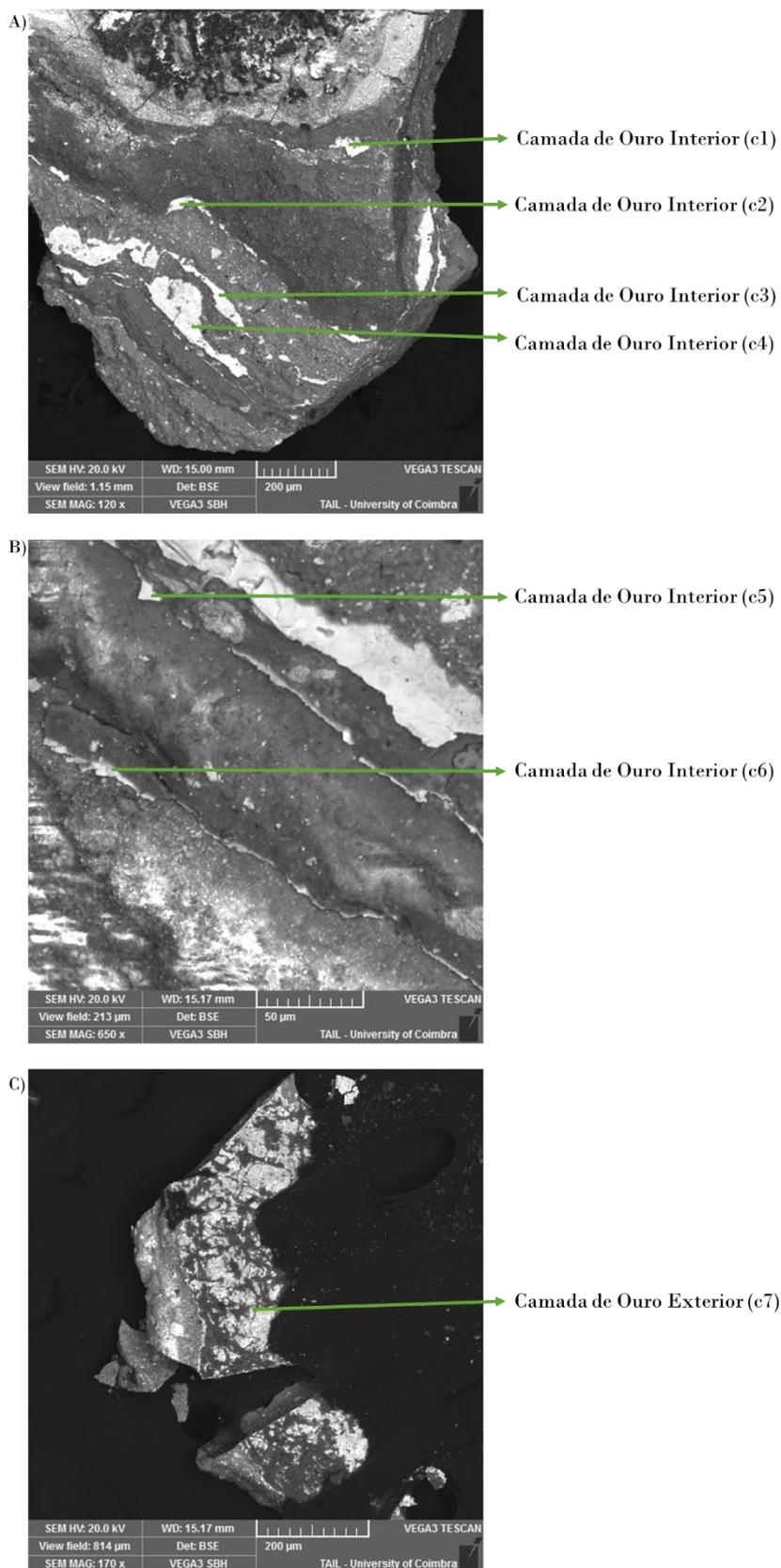


Fig. 3.4.1.5. - Análises de SEM em modo BSE para as amostras TRS\_191003 nas camadas interiores c1, c2, c3 e c4 (escala 200 µm) (A), nas camadas interiores c5 e c6 (escala 50 µm) (B) e camada exterior (c7) (escala 200 µm) (C). Imagens com identificação das camadas analisadas.

Ao nível elementar, a camada mais interior (c1) é a que apresenta uma composição mais simples e uma liga mais rica em Au; as camadas interiores c3, c4, c5 e c6 apresentam uma composição elementar igual, no entanto a qualidade da liga é muito diversificada, a percentagem em Au tanto aumenta como diminui entre camadas.

Até à quarta camada de liga metálica observa-se um padrão, isto é, com a adição de camadas de liga metálica a sua qualidade, relativa à percentagem de Au, tende a diminuir a as percentagens dos restantes elementos, Ag e Cu, tendem a aumentar, o que dá uma tonalidade mais clara à liga. No entanto, a partir da quinta camada, a percentagem de Au na liga volta a aumentar, porém nunca atingindo os valores das ligas iniciais.

Uma hipótese para o crescimento da qualidade do douramento pode ser o interesse especial a partir de certa altura pelo início do processo de canonização, mais precisamente na governação de D. Filipe II e D. Filipe III (em Espanha, D. Filipe III e D. Filipe IV, respetivamente). Segundo José Gimenez, uma das estratégias políticas dos monarcas espanhóis envolvia a conclusão do processo de canonização da Rainha Santa, que tinha sido abandonado aquando do desaparecimento de D. Sebastião. Outro fator que contribuiu para esta dedução é o início da devoção à Rainha com início em 1615, mesmo em terras de Aragão, sendo que em Portugal já a consideravam santa antes de ser reconhecida oficialmente pela igreja <sup>[44,106]</sup>. Assim, não seria de estranhar, como forma de ressalvar a importância do culto, o início do restauro do túmulo pétreo após a sua primeira abertura, datada de 1612, com foco no douramento com ligas de melhor qualidade.

Como forma de facilitar as comparações entre amostras, agruparam-se as quatro obras analisadas segundo camadas e respetiva composição das ligas de Au aplicadas nas mesmas, tendo-se elaborado um gráfico com os dados analisados (Fig. 3.4.1.6.).

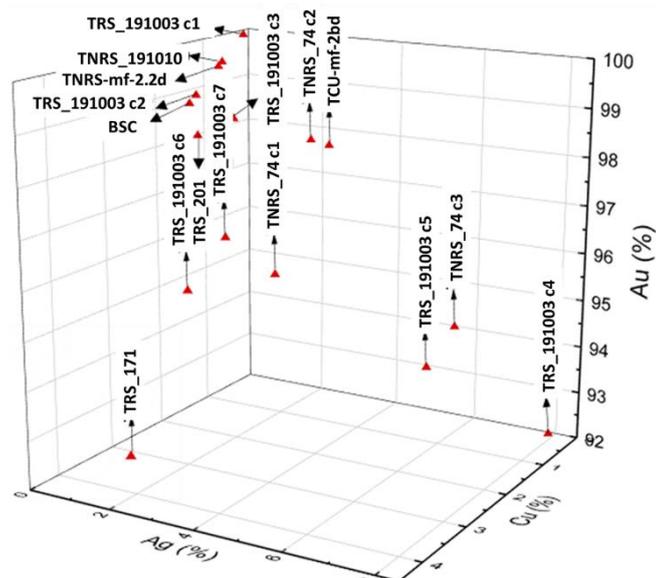


Fig. 3.4.1.6. - Composição em Au, Ag e Cu das amostras de liga metálica de ouro dos túmulos TRS, TNRS, TCU e BSC.

O gráfico obtido, Fig. 3.4.1.6., permite estabelecer relações entre os resultados analisados anteriormente, tendo em consideração que a semelhança na composição da liga metálica não confirma datação próxima, apenas associa que a fonte de Au poderá ser a mesma.

A amostra com a camada de liga de maior qualidade (maior percentagem do elemento Au), encontra-se isolada das restantes amostras (amostra TRS\_191003 c1). Nas suas proximidades localizam-se duas amostras de composição/qualidade semelhante, em termos de percentagem de Au, pertencentes ao TNRS, sendo uma da parte superior da tampa - interior do caracol (TNRS\_191010) e outra da lateral parte superior do nicho (TNRS-mf-2.2d), podendo indicar que as primeiras pinturas no TNRS são contemporâneas das primeiras no TRS, fazendo uma extrapolação de uma possível datação. Numa fase mais avançada do trabalho, foi também encontrada uma camada com brilho Au na boca de um leão. No futuro, será importante recolher amostra dessa região e analisá-la., No entanto, prevê-se que a sua liga metálica apresente uma composição semi-quantitativa semelhante à das amostras TNRS\_191010 e TNRS-mf-2.2d.

De seguida, forma-se um grupo de quatro amostras com uma composição de Au compreendida entre 98-99%, são elas TRS\_191003 c2, BSC, TRS\_201 e TRS\_191003 c3, estando a amostra BSC próxima de amostras do TRS, duas camadas da coroa e uma da coluna. Este resultado contradiz o trabalho publicado pelo Mestre Afonso Coxito, que enquadra esta amostra entre as camadas analisadas do TNRS e do TCU [51]. Após

identificação deste grupo, pode-se afirmar que, se se considerar que a semelhança de composição da liga pode dar indicações sobre a datação relativa, a estátua e os douramentos da tampa do TRS foram os primeiros a acontecer, visto a segunda e terceira camada de liga proveniente da coroa ser contemporânea das colunas laterais do mesmo túmulo, não apresentando semelhanças com a primeira camada da coroa do mesmo. Esta hipótese está de acordo com o descrito por Vasconcelos [47].

As duas últimas amostras com elevada percentagem de Au foram TNRS\_74 c2 e TCU-mf-2bd, dando indícios que o Au do TCU é contemporâneo ao dos bordos da tampa do TNRS, mas não havendo relação com a amostra da parte superior da tampa. Estes dados podem apontar para a hipótese de a primeira pintura do TCU ter coincido com um primeiro retoque nos bordos da tampa do TNRS. Neste contexto, surge a questão sobre quando este retoque foi executado.

Enquanto que a última camada de pintura do TCU terá sido executada no Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, a primeira camada ainda suscita algumas dúvidas quanto ao local de execução. Apenas se pode propor a hipótese desta camada de pintura do TCU e a segunda camada de pintura do bordo do TNRS terem sido executadas ainda no Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, nos finais do século XV, altura em que se pensa ser costume a pintura de túmulos de grande importância [105].

Por fim, restam três grupos discriminativos que variam principalmente pela existência dos elementos minoritários pertencentes à liga, Ag e Cu: o primeiro agrupa as amostras TRS\_191003 c6, TRS\_191003 c7 e TNRS\_74 c1 (todas apresentando baixo teor em Ag, tendo a amostra TRS\_191003 c6 maior teor Cu do que as amostras TRS\_191003 c7 e TNRS74 c1); o segundo grupo junta TRS\_191003 c5 e TNRS\_74 c3 (ambas as amostras apresentando um menor teor de Cu e maior teor de Ag); e o último grupo engloba as amostras TRS\_191003 c4 e TRS\_171 (a primeira apresenta uma elevada percentagem de Ag e uma baixa de Cu, a segunda amostra apresenta o padrão contrário). Assim sendo, as três camadas douradas da borda da tampa do TNRS não são contemporâneas, com a primeira pintura do mesmo túmulo.

As conclusões retiradas da interpretação do gráfico construído a partir das percentagens adquiridas na análise semi-quantitativa de SEM-EDS apenas remete para possíveis hipóteses, não são conclusivos. Isto porque nem todas as camadas das amostras foram analisadas com a mesma ampliação, diferentes áreas de análise, o que pode afetar as percentagens determinadas. Logo, o que se obteve foram apenas tendências de percentagens, como se pode observar nos gráficos representados na Fig. 3.4.7., com as

análises das camadas da amostra TRS\_191003, porque é a amostra que irá permitir um maior enquadramento temporal dos douramento, e todas do TNRS.

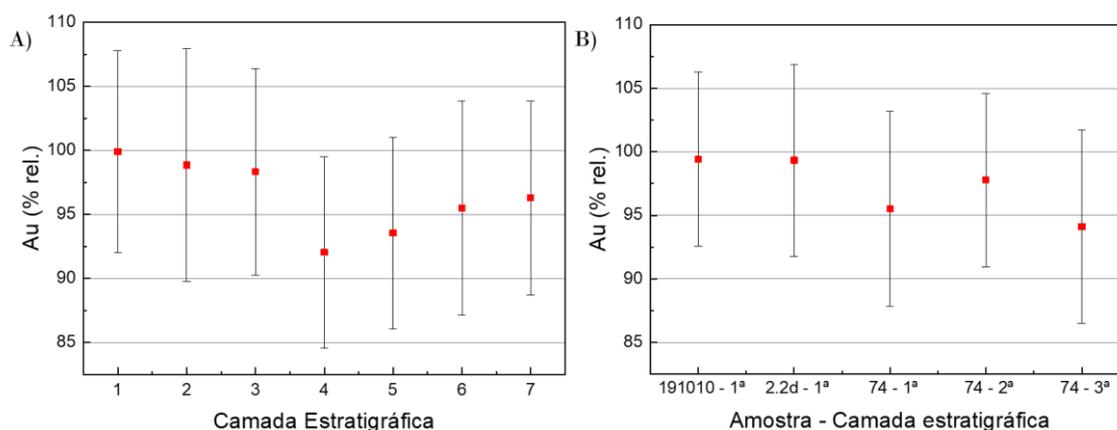


Fig. 3.4.1.7. - Gráfico de tendências de percentagem do elemento Au em função das camadas estratigráficas correspondentes, para a amostra TRS\_191003 (A) e de todas as amostras do TNRS onde se analisou camadas de ligas metálicas (B), nomeadamente TNRS\_191010, TNRS-mf-2.2d e TNRS\_74.

Numa interpretação dos gráficos apresentados na Fig. 3.4.1.7., verifica-se uma concordância com a informação fornecida pelo gráfico representado na Fig. 3.4.1.6..

Da interpretação do gráfico de Fig. 3.4.1.7.A, pode-se constatar que até à terceira camada estratigráfica há uma tendência de manter a qualidade da liga dourada aplicada no TRS, porém na quarta camada ocorre uma redução drástica da qualidade da liga, que a partir da quinta camada tende novamente a aumentar, não atingindo os valores iniciais. Se esta tendência de valores se mantiver após novas análises mais rigorosas, com uma diminuição dos erros associados, a aplicação da liga metálica pode estar associada a períodos de crises políticas, entre a sua feitura e a data da última repintura. De entre as diversas crises que Portugal foi vivenciando ao longo do enquadramento temporal pré-definido, pode-se ressaltar a falta de herdeiro aquando da morte de D. Fernando I (1383), o desaparecimento de D. Sebastião (1578) e a consequente subida ao trono por parte de Espanha (1581-1640). Nesta altura, D. Filipe I (em Espanha, D. Filipe II) subiu ao trono com o objetivo de restaurar a sociedade e as finanças portuguesas, visto que sempre quis manter a autonomia entre os reinos que governava. Devido à situação económica do país durante este período, verificou-se uma redução na produção artística. Porém, os reinos da Inglaterra e da Holanda começaram a atacar as colónias e rotas comerciais portuguesas mais rentáveis dos produtos que vinham do Oriente, sendo algumas delas Cabo Verde, Açores, Índia, e, principalmente, a ocuparem as minas em S. Jorge da Mina (Guiné) e o

entrepasto comercial de Antuérpia [106-109]. Estes acontecimentos históricos podem justificar a diminuição da qualidade da liga metálica até à quarta camada.

Em relação ao gráfico da Fig. 3.4.1.7.B, as duas primeiras amostras da Neta (TNRS\_191010 e TNRS-mf-2.2.d) enquadram-se nas camadas estratigráficas da Rainha, entre a primeira e a segunda camada, indiciando que são pinturas contemporâneas e correspondem à primeira camada de pintura do túmulo. As repinturas apresentadas pelas três camadas de liga presentes em TNRS\_74 são aparentemente diferentes, com uma composição mais pobre, facto que apoia a não contemporaneidade das amostras provenientes da primeira pintura do túmulo, nomeadamente TNRS\_191010 e TNRS-mf-2.2d, sendo a sua época de execução coincidente com a das últimas camadas de liga detetáveis na Rainha, embora os valores obtidos na análise não coincidam. Devido à qualidade de liga inferior indicar aplicação posterior, será necessário procurar mais amostras noutros locais do bordo da tampa do TNRS para confirmar tal hipótese.

Com todas as questões apresentadas, como trabalho futuro, aconselha-se uma revisão amostral, por forma a seleccionar amostras em que o feixe de eletrões cubra a mesma área, de modo a reduzir o erro na análise semi-quantitativa das ligas para ser possível estabelecer uma datação relativa.

### 3.4.2. Análise de Pigmentação

Neste subcapítulo, não foram consideradas todas as amostras observadas por MO, mas apenas as que foram seleccionadas após realização desta técnica, pois permitiu reunir informação sobre as camadas estratigráficas presentes nas amostras.

Começando a análise pelas amostras do TNRS, a tampa e a lateral não repintada apresentam muitas diferenças comparativamente às laterais repintadas, o capitel e alguns pormenores pontuais colocados na tampa (Fig. 3.4.2.1.), nomeadamente no respeitante à coloração das peças e número de camadas estratigráficas, sendo observado duas camadas estratigráficas nos locais de repintura.

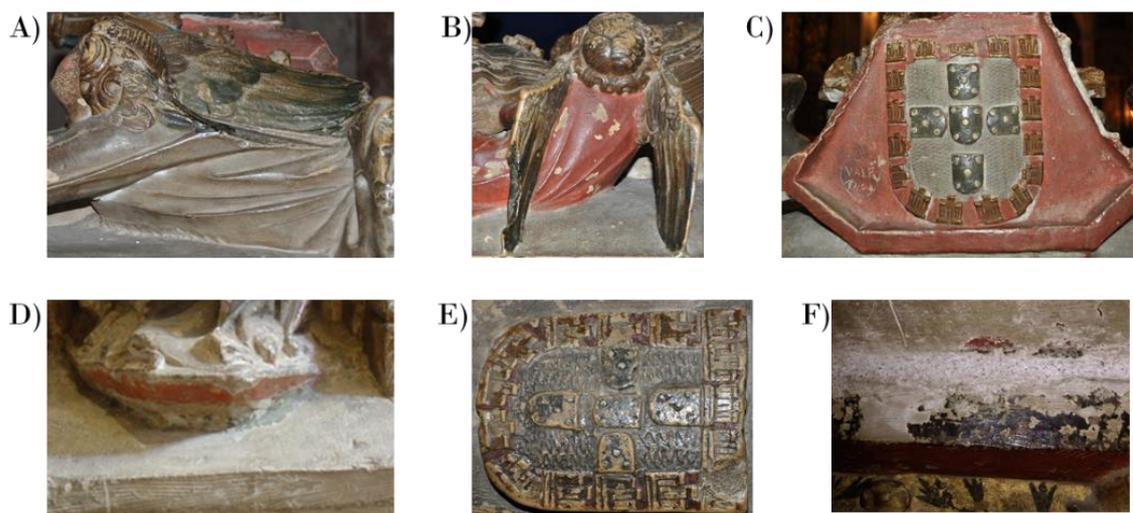


Fig. 3.4.2.1. - Locais de repintura na parte superior da tampa (A, B e C) e locais de não repintura na parte lateral (D), na parte superior da tampa (E) e na parte do bordo da tampa (F).

Focando a atenção nas estratigrafias dos bordos da tampa, a última camada do bordo da tampa na lateral não repintada (amostra TNRS\_3 - Fig. 3.4.2.2.A), apresenta apenas uma camada estratigráfica, que coincide com o observado para os nichos da mesma lateral, isto é, corresponde à pintura original do túmulo nesta região.

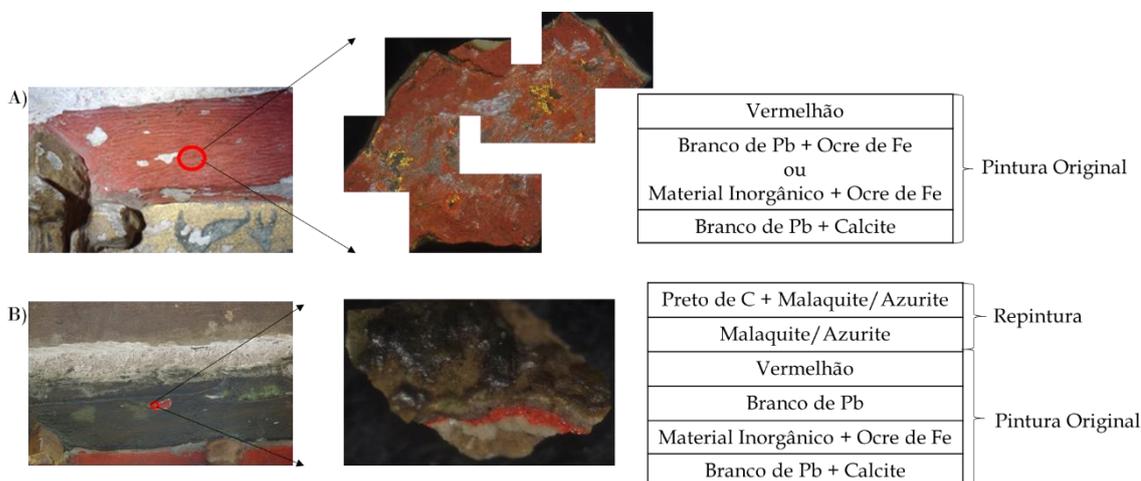


Fig. 3.4.2.2. - Amostra TNRS\_3 (A) e amostra TNRS\_45 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

A camada intermédia do bordo da tampa do lado não repintado (TNRS\_4 - Fig. 3.4.2.3.A) apresenta uma estratigrafia igual à da camada equivalente no lado repintado

(TNRS\_050206 - Fig. 3.4.2.3.B), indicando que esta camada também foi repintada, muito provavelmente devido ao facto de ser mais acessível.

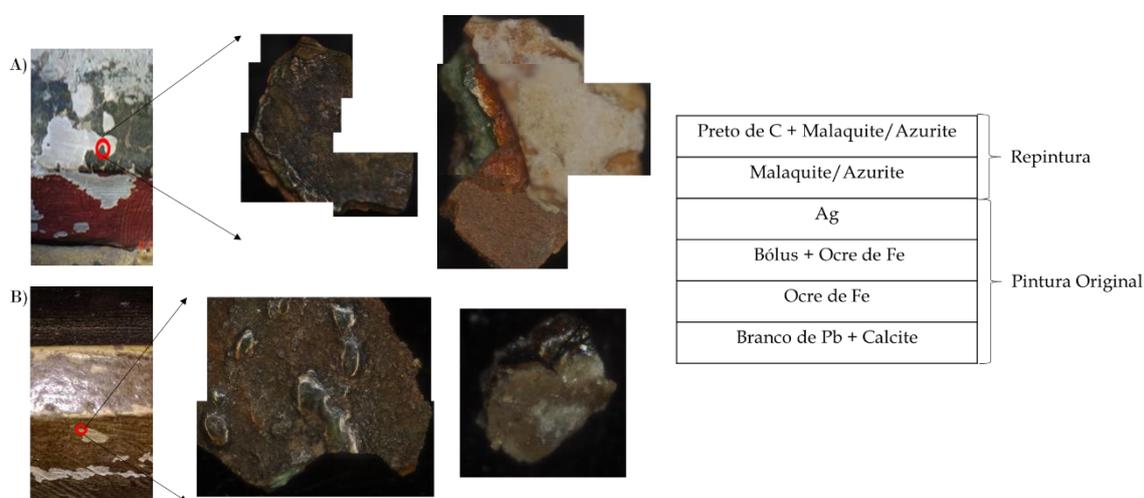


Fig. 3.4.2.3. - Amostra TNRS\_4 (A) e amostra TNRS\_050206 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Esta repintura eliminou os vestígios da pintura original de prata, fazendo contraste com os dourados do túmulo. Com a aplicação do pigmento preto e verde, foram eliminados os vestígios de estragos ou danos, ou por razões estéticas, por necessidade de um restauro imediato. O pigmento verde auxiliou a repintura na medida em que, possivelmente, serviu para eliminar o brilho inerente do material com prata.

A primeira camada do bordo da tampa na lateral não repintada (amostra TNRS\_050202 - Fig. 3.4.2.3.A), tal como a última camada do bordo do mesmo lado, também apresentam apenas uma camada estratigráfica, a pintura original. Comparando com os bordos da tampa da lateral repintada, dá ideia que a repintura ocorreu sobre a amostra TNRS\_73 (Fig. 3.4.2.3.B), apresentando esta também a camada primária, e a amostra TNRS\_74 (Fig. 3.4.2.3.C), que apresenta uma estratigrafia mais complexa idêntica à das camadas de repintura. Esta repintura poderia ter sido aplicada após a reposição da tampa do túmulo pois só aparece em uma das laterais.

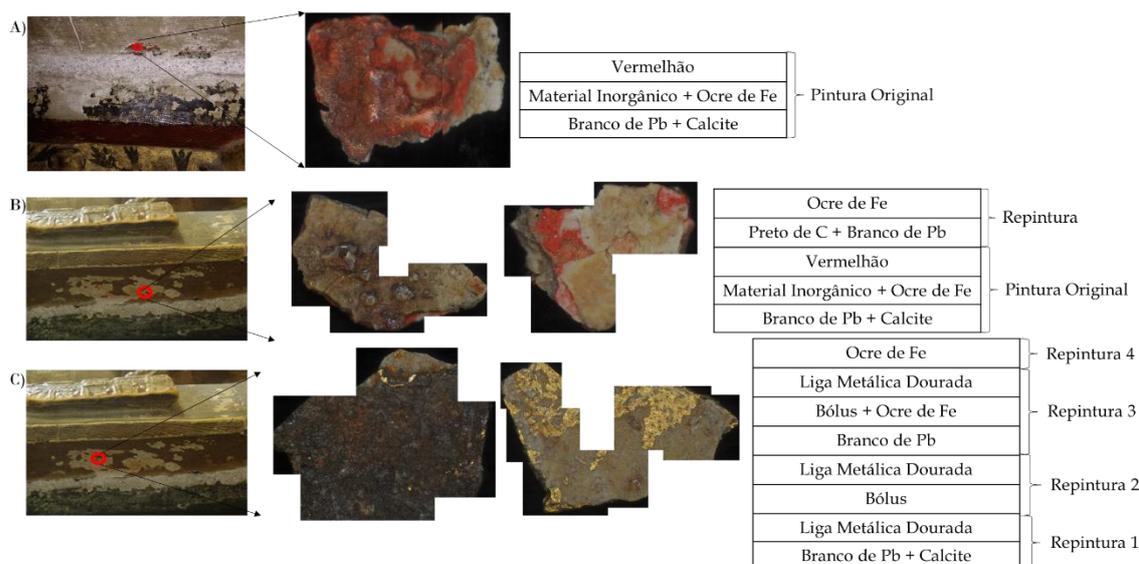


Fig. 3.4.2.4. - Amostra TNRS\_050202 (A), amostra TNRS\_73 (B) e amostra TNRS\_74 (C): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

A dúvida que permanece, mesmo após esta análise, é o porquê de a repintura dos bordos laterais não ter sido feita a toda a volta, visto que se o restauro fosse realizado sem a tampa teriam acesso fácil a todas as camadas dos bordos nas quatro laterais (é de lembrar que esta última pintura terá sido feita com o túmulo encostado a uma parede).

As últimas repinturas correspondem a cores de nível estético pobre, isto é, cores mais apagadas atribuídas à aplicação de aglutinantes. É exemplo o castanho exterior, apresentado pela amostra TNRS\_74 que se enquadra neste tipo de cor e que deverá ter sido aplicado numa época diferente à da camada intermédia. Isto porque a pigmentação encontrada na amostra TNRS\_4 mantém-se na mesma posição em todas as laterais, o que encaixa na teoria da repintura ter sido executada com a tampa colocada e encostado a uma parede, que apenas permitiria acesso ao bordo lateral que se encontra repintado.

Em relação à aplicação das ligas metálicas douradas, estas poderão ter sido aplicadas durante uma fase intermédia de restauração, encontrando-se já o túmulo encostado à parede e com a tampa colocada. Verificaram-se danos na tampa, que foram retocados posteriormente, facto que ainda se tem de apurar devido às amostras seleccionadas que continham ligas, já analisadas e referidas em 3.4.1. *Análise de Ligas Metálicas*, não apresentarem semelhanças, podendo ser justificado por um espaçamento temporal sem explicação aparente.

Continuando a análise da pintura original do TNRS, os nichos das laterais seriam azuis, tal como no seu interior, debruados com apontamentos vermelhos e dourados, tendo a zona circundante pintada de branco para dar maior realce. O douramento das colunas, no capitel e partes superiores dos nichos, inclusive na zona dos motivos florais, é idêntico aos vestígios de douramentos ainda existentes na tampa, no interior do caracol do leão. Na base dos nichos aparece o pigmento vermelho de chumbo, porque essa área é menos nobre, o que permite a utilização de tons mais terra e mais baços para fornecer a sensação de mais térreo, sendo que o bordo vermelho nos nichos e na tampa é o pigmento vermelhão, por forma a dar maior destaque aos elementos.

O TRS, ao contrário do túmulo da neta, apresenta uma pintura mais uniforme, havendo vestígios de repinturas pontuais (Fig. 3.4.2.5.), como é o caso dos anjos em cima do túmulo que apresentam uma última camada muito colorida. Seria interessante, como trabalho futuro, proceder à comparação destes anjos com os que se encontram no Museu Nacional Machado de Castro, em Coimbra, atribuídos ao mesmo artista.

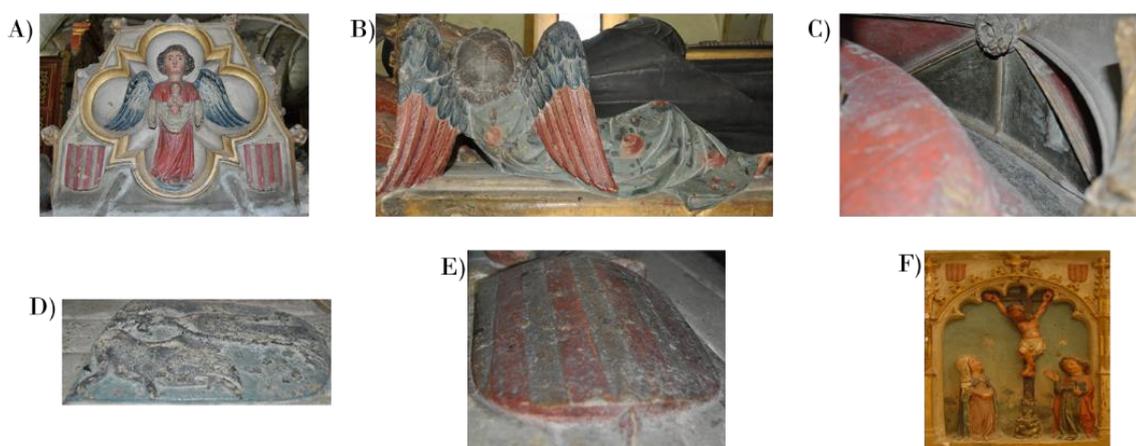


Fig. 3.4.2.5. - Locais de repintura pontuais (A, B e C) e locais onde se conserva a pintura original (D, E e F) no TRS.

Nas colunas e nos bordos dourados apresentados no TRS, dependendo do sítio, há várias camadas de repintura do douramento (Fig. 3.4.2.6.): por exemplo na coroa da Rainha (7 camadas), na coluna da face lateral (5 camadas), no rebordo exterior (3 camadas) e no interior do capitel (2 camadas). Adicionalmente, a análise destas amostras evidencia que as escolhas cromáticas não foram sempre as mesmas para os mesmo motivos.

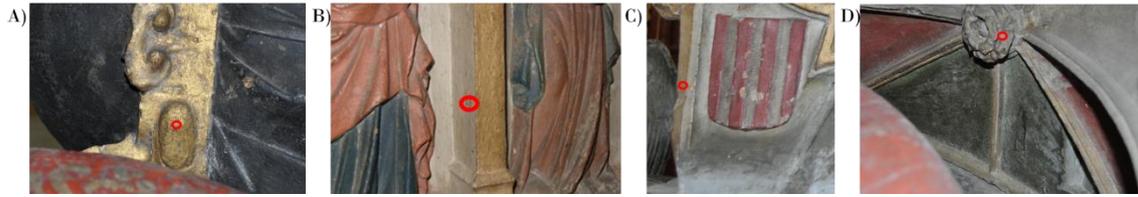


Fig. 3.4.2.6. – Locais onde se analisou a existência diversas de camadas de douramentos no TRS, como na coroa (A), na coluna da lateral (B), no rebordo exterior (C) e no interior do capitel (D).

Para além de douramento, verificou-se a existência de prateamentos nos turíbulo (amostra TRS\_186), coincidindo com informação similar, obtida pela Mestre Mariana Silva, que indicou a presença de prata nas áreas laterais por cima dos nichos principais que continham motivos florais (amostra TRS-mf-11ca1), para além de uma variedade de cores atualmente ocultadas pela aplicação do pigmento branco de chumbo. O prateamento encontrado nos motivos florais corresponde a uma camada interior, remetendo para uma primeira pintura, supostamente com o objetivo de contrastar com os douramentos generalizados em outros motivos do mesmo túmulo.

Ao ter sido encontrada prata em locais do TRS (na parte superior dos nichos e no turíbulo), verifica-se a mesma estratégia de contraste entre Ag e Au utilizada também na primeira camada de pintura da neta (amostra TNRS\_4).

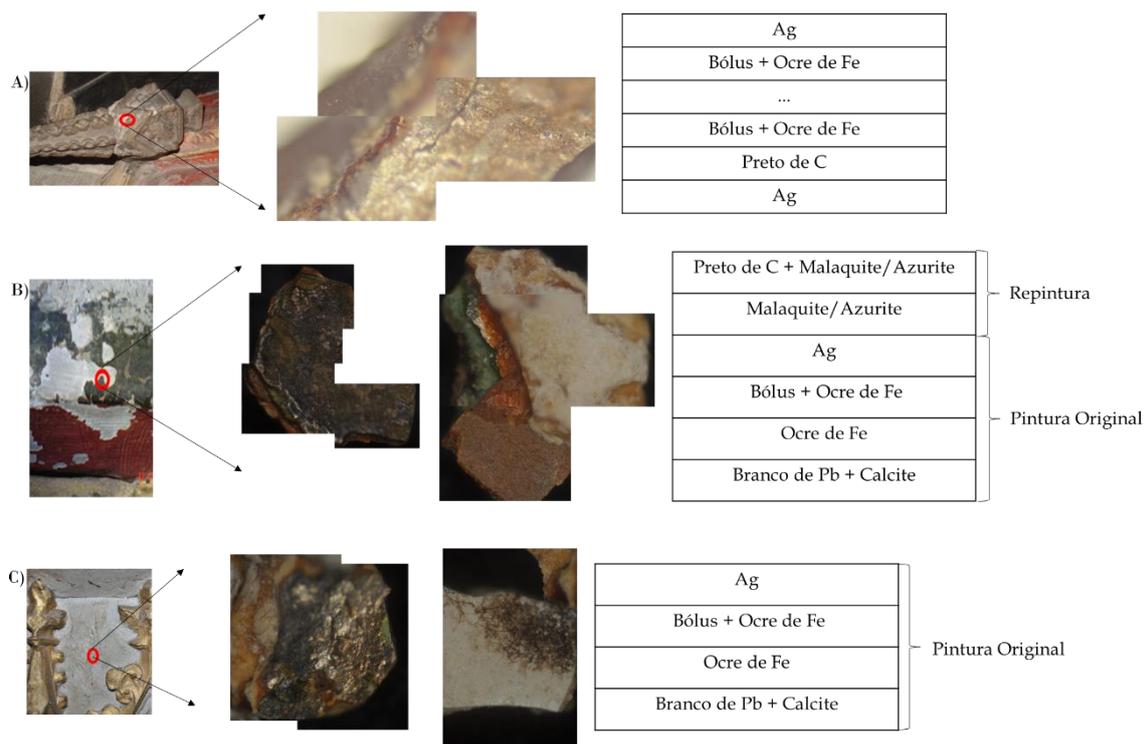


Fig. 3.4.2.7. - Amostra TRS\_186 (A), amostra TNRS\_4 (B) e amostra TRS-mf-11ca1 (C): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia). É de referir que na amostra TRS\_186 não tem referência de qual a camada mais interior ou vice-versa devido a ambas as camadas apresentarem a mesma composição e aparência.

Devido ao enquadramento das primeiras ligas douradas do TNRS entre a primeira e a segunda camadas douradas da coroa do TRS, e por também se verificar semelhança com a primeira camada de Ag, colocou-se a hipótese de ambas primeiras pinturas dos túmulos serem contemporâneas.

Para além dos douramentos com composição semelhante e prateamentos (3.5.1. *Análise de Ligas Metálicas*), nas primeiras camadas de pinturas de ambos os túmulos, verificou-se que os interiores dos nichos laterais eram originalmente azuis.

A primeira camada de azul do interior dos nichos nas laterais de ambos os túmulos (no TNRS encontra-se na lateral não repintada), confirma-se a semelhança entre os pigmentos, através da tonalidade do grão do pigmento. Por sua vez, o último azul do calvário, na face da cabeceira, já apresenta grão mais fino, devido a um restauro posterior. Devido a esta semelhança de pigmentação azul, pode-se dizer que os primeiros brancos de preparação (depois da pedra branca) são brancos semelhantes, sendo os brancos originais, uma vez que antecedem uma mesma camada azul de composição semelhante.

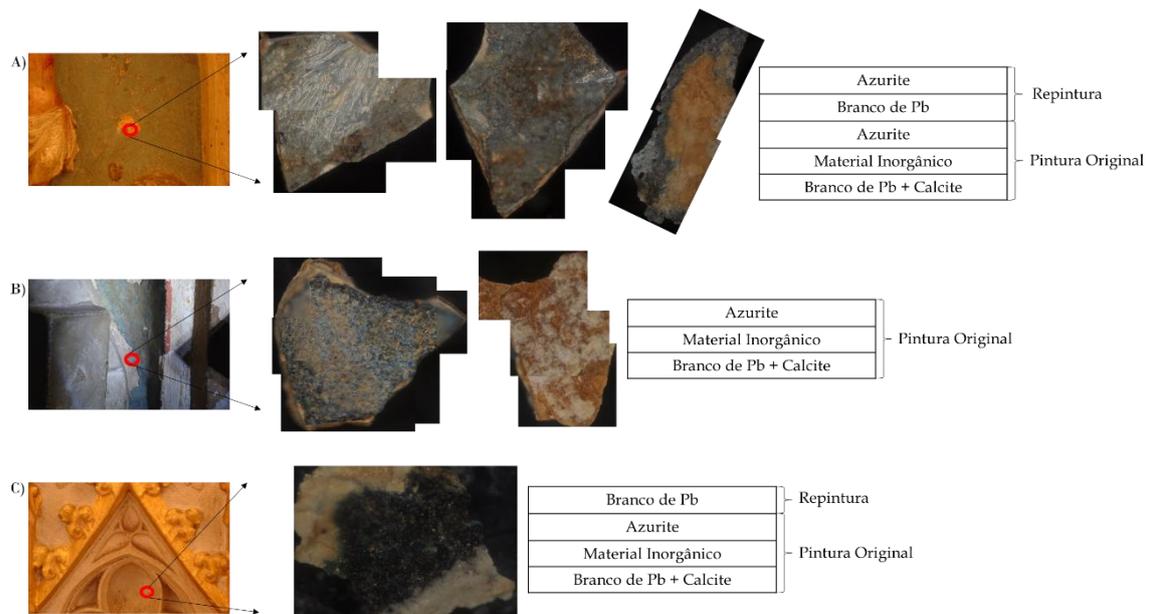


Fig. 3.4.2.8. - Amostra TRS\_30 (A), amostra TNRS\_8 (B) e amostra TRS\_205 (C): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Assim, pode-se afirmar que a primeira pintura da TNRS enquadra-se entre a primeira e segunda da TRS.

Os pormenores de repintura mais contemporâneas em ambos os túmulos encontram-se nas zonas de aplicação dos pigmentos vermelhos (Fig. 3.4.2.9.).



Fig. 3.4.2.9. - Locais onde se analisou a existência de camada vermelha exteriores coincidente entre túmulos. Em TNRS, como na veste do anjo (A) e no capitel (C). Em TRS, como na asa do anjo (B) e em pormenores do capitel (D).

Outra pigmentação de interesse é a pigmentação castanha, encontrada maioritariamente na camada mais externa do TNRS, com o objetivo de reproduzir os douramentos exteriores no TRS (Fig. 3.4.2.10.). É difícil atestar a contemporaneidade da última camada de pintura do TNRS com o TRS pois, apesar da semelhança, a estratigrafia da TNRS é muito pobre. Também é de salientar a técnica de pintura dos brasões, apresentada na amostra TRS\_142 (Fig. 3.4.2.10.A), em que a pintura dos pormenores do

brasão foi feita por cima da pintura integral da região, sendo possível observar o pigmento vermelho do rebordo do Brasão da Casa Portuguesa.

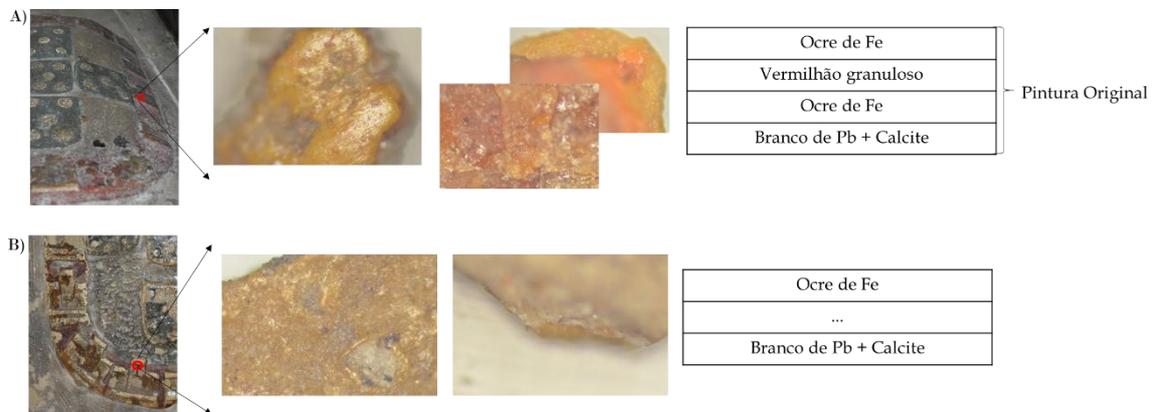


Fig. 3.4.2.10. - Amostra TRS\_142 (A) e amostra TNRS\_90 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Apesar das similaridades, há diferenças notórias, começando pela forma de ocultamento de camadas mais interiores. No TNRS (Fig. 3.4.2.11.A), como se verificou anteriormente, utilizavam muito o pigmento verde com o preto para ocultação de pinturas originais, com exceção da região superior dos nichos com os motivos florais em que recorreram à pigmentação vermelha. Por sua vez, no TRS (Fig. 3.4.2.11.B), as pinturas originais foram na sua maioria cobertas por pigmento branco, com exceção do nicho do calvário, que foi repintado com um azul mais esbranquiçado de grão mais fino.

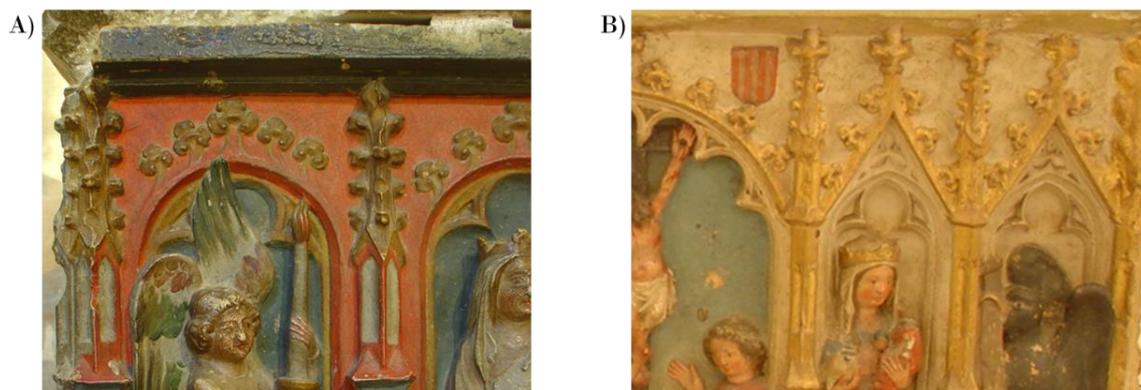
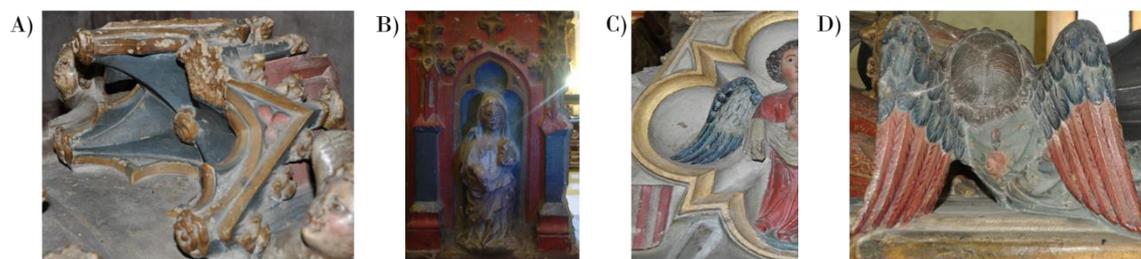


Fig. 3.4.2.11. - Locais de que se salienta ocultações das pinturas originais, em TNRS (A) e em TRS (B).

Os azuis encontrados dentro dos nichos e colunas das laterais repintadas, assim como no capitel do TNRS, apenas podem ser comparados com os azuis das asas dos anjos do

TRS e não com, por exemplo, os azuis do nicho do calvário, tendo em conta o número de camadas e o tipo de grão.



Por fim, estabelece-se relação entre o TNRS e o TCU. As ligas metálicas douradas, já analisadas, no subcapítulo 3.4.1. *Análise de Ligas Metálicas*, apresentam diferenças entre o primeiro douramento do TCU e a mesma camada no TNRS, porém verificam-se semelhanças entre os túmulos nos retoques posteriores apresentados na amostra TNRS\_74.

Apesar desta diferença, a aplicação dos bólus em ambos os túmulos seria uma questão interessante de análise futura, pois a técnica de aplicação apresenta similaridades, sendo colocada sobre as zonas pigmentadas de branco (Fig. 3.4.2.13.).

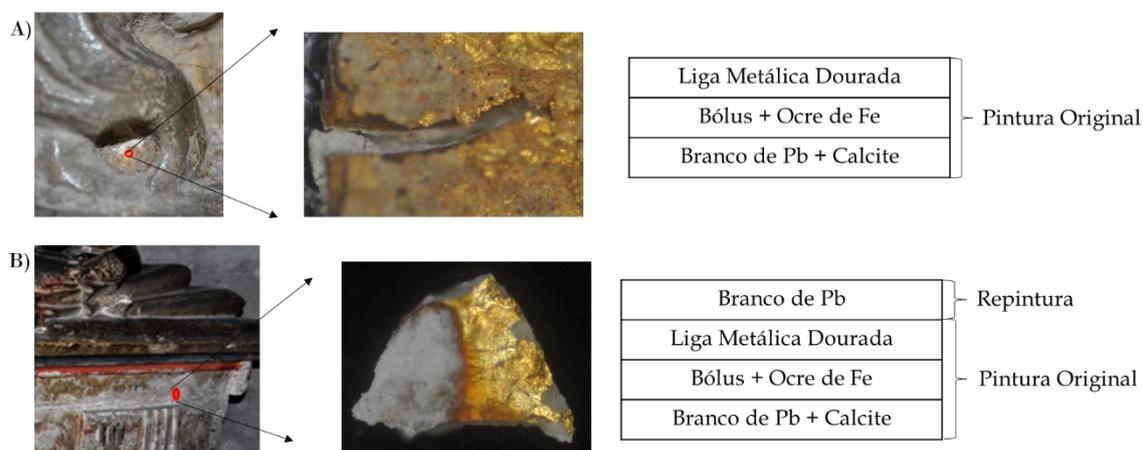


Fig. 3.4.2.13. - Amostra TNRS\_191010 (A) e amostra TCU-mf-2d (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).

Este facto coopera com a construção posterior do TCU, mais do que um século após o TNRS. Para atestar esta hipótese seria de valor, também como trabalho futuro, proceder-

se à comparação de outros pigmentos existentes na camada mais externa de pintura, como as cores azuis, vermelhos, brancos e pretos, em ambos os túmulos.

Tendo-se verificado, por observação direta, a existência de várias semelhanças na camada mais recente de TNRS, TCU e elementos do altar-mor da capela do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova (muretes, credências e laterais das escadas). De referir, a não existência de douramentos e a existência de dois tons vermelhos (um escuro e outro alaranjado), azul e castanho claro (pensa-se que se encontra nas zonas onde anteriormente existiu uma primeira camada dourada).



Fig. 3.4.2.14. - Zonas de última pintura semelhantes do TCU (A), TNRS (B) e murete (C).

Das análises efetuadas como ponto de partida para este estudo, apesar de não terem sido observadas semelhanças imediatas, verificou-se que o vermelho mais escuro no TCU, vestes do anjo no TNRS e na parte superior do murete, correspondem ao mesmo pigmento, o vermelhão (Fig. 3.4.2.15.A), enquanto que na parte lateral do murete foi utilizado o pigmento vermelho de chumbo (Fig. 3.4.2.15.B), faltando analisar os vermelhos das repinturas dos túmulos, os azuis dos três objetos (visto que azul analisado da parte interior do murete não foi conclusivo) e os castanhos dos túmulos em questão.

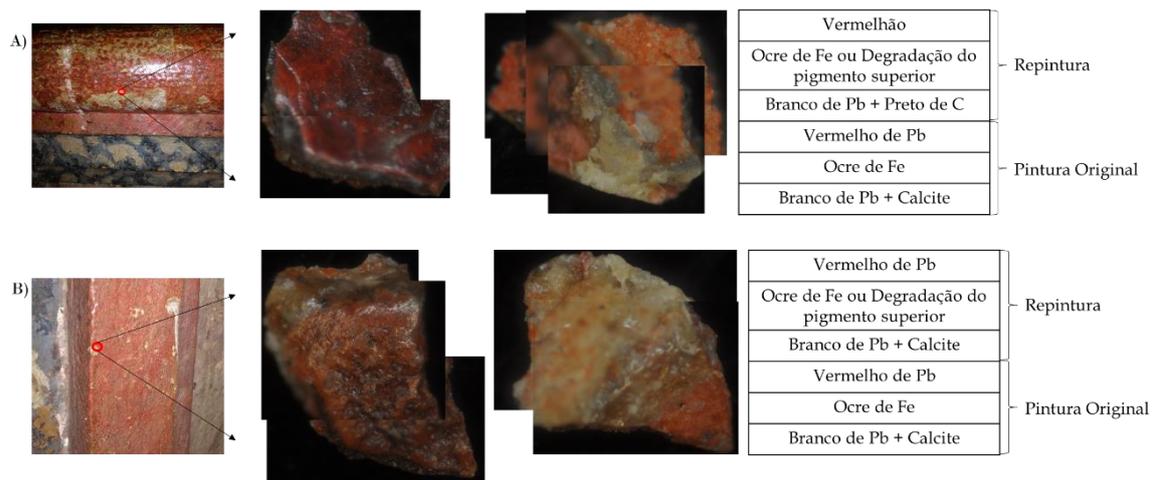


Fig. 3.4.2.15. - Amostra Muro\_050205 (A) e amostra Muro\_050210 (B): Locais de recolha, montagens fotográficas das imagens por MO (com ampliação de 10X x 10X) e as estratigrafias observadas da camada mais exterior (topo da estratigrafia) até à camada mais interior (fundo da estratigrafia).



# Capítulo 4

## 4. Conclusões e Perspetivas Futuras

Esta dissertação tinha como objetivo o estudo e análise do conteúdo material e histórica do túmulo da Rainha Santa e sua neta, tendo em conta uma janela temporal desde o termino da realização da obra, em 1330; a morte da Rainha, em 1336; beatificação, em 1516; a abertura do TRS, por forma a dar início ao processo de canonização (primeiro registo de abertura), em 1612; confirmação da canonização, em 1625; relatos descritivos da obra pictográfica do túmulo por Frei Manuel da Esperança e Frei António de Escobar, em 1666; transladação do túmulo pétreo para o túmulo de cristal e prata, em 1677; e, a data da última repintura do TRS, em 1782. Por forma a conseguir obter uma datação relativas das obras estudadas foram utilizadas diferentes técnicas analíticas, de referir MO, p-XRF, b-XRF, micro-Raman e SEM, para a identificação dos materiais utilizados na decoração dos túmulos em análise.

No TRS, foi possível identificar diferentes estratigrafias, consoante o local de recolha da amostra, nomeadamente nas zonas douradas o número de camadas de douramento variou entre duas e sete, em locais onde a coloração e a estratigrafia se mantiveram intactas. Noutras zonas, como é o caso dos motivos florais, figuras humanas, fundos e adereços (anjos, cães, leões, escudos), consoante o tipo de motivo verifica-se que a estratigrafia tem características diferentes, umas com várias cores outras monocromáticas, como na coroa e nas colunas das laterais que sempre foram douradas. No TNRS, apenas foi possível identificar claramente uma primeira (face direita) e uma última (face lateral esquerda, face dos pés, face da cabeceira e tampa) pintura. No entanto, no bordo da tampa foi possível identificar três camadas douradas intermédias.

Dos materiais identificados, destaca-se no TRS, que a pigmentação vermelha é, na sua maioria, composta por vermelhão, com exceção das camadas interiores da amostra recolhida do bordão (TRS\_160) que é um camada de vermelho de chumbo; a pigmentação branca exterior corresponde a branco de chumbo, também utilizado em camadas interiores como preparação do suporte pétreo; a pigmentação castanha, camadas de preparação para a aplicação de ligas metálicas (douramentos e prateamentos), é à base de ocre de ferro; a pigmentação azul é associada ao pigmento azurite; a pigmentação amarela surge em locais de aplicação de douramento, com as exceções verificadas nos castelos do brasão português na tampa (TRS\_142) em que foi aplicado óxidos de ferro

amarelo, e na amostra da almofada da Rainha (TRS\_171) em que o verde interior é composto pela combinação do pigmento amarelo de chumbo e estanho com o pigmento azurite; por último, a pigmentação preta com o subtom azulado provém da mistura de preto de carbono com um pigmento azul ou verde contendo cobre (azurite ou malaquite), com exceção do preto do bordão (TRS\_160) que resulta da degradação de óxido de ferro, e da amostra recolhida da concha de Santiago (TRS\_191004) em que o preto é composto por um óxido de manganês.

No TNRS, os materiais apresentaram as seguintes características: a pigmentação vermelha existente neste túmulo é composta por vermelhão (mais comum nas repinturas) e vermelho de chumbo, variando com posição do adereço no túmulo; tal como ocorre na TRS, a pigmentação branca exterior é devida à aplicação de branco de chumbo, também utilizado em camadas interiores como preparação do suporte pétreo; a pigmentação castanha e amarela são na sua maioria compostas por ocres de ferro, com exceção das amostras do alfinete de peito (TNRS\_103) e do rebordo do manto (TNRS\_105) que apontam para a aplicação do pigmento amarelo de chumbo e estanho; a pigmentação azul corresponde à azurite; e, também como no TRS, a pigmentação preta com subtom azulado ou esverdeado é obtida pela mistura de preto de carbono com um pigmento azul ou verde contendo cobre (azurite ou malaquite).

No que diz respeito às ligas metálicas, identificou-se Au em muitas das camadas da TRS, como é o caso da coroa (com sete camadas) e colunas das laterais (com cinco camadas), e prata em alguns dos motivos, como o turíbulo referenciado na literatura e confirmado, e por cima dos nichos na zona dos motivos florais. Na TNRS, encontra-se ouro na primeira camada das zonas mais antigas, que não foram alvo de restauros, e no bordo da tampa (três repinturas douradas intermédias). Foi também encontrada prata na pintura original no bordo da tampa.

Por comparação dos materiais encontrados em ambos os túmulos, os pigmentos brancos, azuis, castanhos e vermelhos apresentam o mesmo tamanho de grão, douramentos e prateamento de qualidade idêntica, o que indica que a primeira camada de pintura dos túmulos é contemporânea, ou que a primeira do TNRS se situa entre a primeira e segunda camadas de pintura do TRS. Pode-se afirmar que ambas pinturas são anteriores a 1612. As primeiras camadas de prata, tanto da tampa como das laterais, já se encontravam pintadas em 1612, como é referido na ata de abertura do túmulo.

Das amostras analisadas, detetou-se um maior número de camadas estratigráficas na tampa do TRS do que na sua lateral, o que pode indicar que, assim como Frei Manuel da

Esperança referia, que as faces laterais teriam sido pintadas posteriormente à tampa. Um estudo mais detalhado e comparativo da composição do ouro destas amostras poderá vir a esclarecer este aspeto, por comparação da composição das camadas, e permitir confirmar o que foi dito por Frei Manuel da Esperança.

Adicionalmente, tanto a tampa como a lateral do TNRS apresentam Au de composição semelhante, enquadrado entre a primeira e a segunda camada da coroa da Rainha. No entanto, caso as faces laterais do TRS não tivessem sido pintadas juntamente com a tampa, outra possibilidade é a tampa ter sido pintada numa fase inicial, de acordo com o escrito por Frei Manuel da Esperança, como era costume na época. É, portanto, de interesse proceder-se a um trabalho futuro mais pormenorizado nas amostras que contêm ouro e prata. No entanto, tendo em conta toda a informação recolhida, é muito provável que o túmulo já tivesse recebido a segunda camada de pintura aquando da abertura em 1612.

Em escavações recentes no Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, nas quais foi posto a descoberto a igreja e os claustros, foi encontrado, de entre outras peças, um busto humano que se suspeita ser do mesmo autor dos túmulos, devido aos recursos estilísticos (cabelos, vestes, fecho da capa). Este busto apresenta apenas uma camada de pintura com pigmentos azuis, vermelhos, dourados e brancos, em tudo idênticos aos da primeira camada de pintura do TNRS. Esta informação permite concluir que a primeira pintura ainda foi executada em Santa Clara-a-Velha e a última já em Santa Clara-a-Nova. A última camada de pintura do TRS está datada de 1782 e é de crer que essa última camada e, eventualmente, algumas camadas anteriores tenham sido executadas no novo mosteiro.

Neste trabalho teve-se em conta a existência de um terceiro túmulo, também proveniente do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, que deve ter pertencido à casa ducal de Coimbra, destinado à filha de D. Isabel de Urgel, D. Catarina de Urgel, tendo sido construído na segunda metade do séc. XV. Este túmulo apresenta, pelo menos quanto se consegue observar, duas camadas de pintura, sendo a mais recente muito semelhante, não só na variedade de cor como na sua constituição (vermelho, azul, castanho), à camada mais recente do TNRS. Esta última, não parece ter equivalência com a última camada do TRS, mas sim com as pinturas existentes na capela mor da igreja do Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, nomeadamente nos muros de separação da zona alta e duas credências. Tais indícios levam a crer que estes dois túmulos, aquando da sua última pintura, estavam encostados às paredes laterais da capela mor (simetricamente dispostos), uma vez que a pintura não abrangeu uma das laterais em cada um dos túmulos.

Devido ao volume de trabalho executado, não foi possível realizar no âmbito deste estudo uma análise comparativa com outras obras atribuídas ao mesmo artista existentes no Museu Nacional Machado de Castro, como estava planeado. Espera-se, num futuro próximo, avançar com esse estudo.

# Capítulo 5

## 5. Referências Bibliográficas

- [1] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, *Dyes and Pigments*, Switzerland: Springer Nature, pp. 1–12, 2016.
- [2] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, *Dyes and Pigments*, Switzerland: Springer Nature, pp. 13–29, 2016.
- [3] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, and P. Bezdička, “Clay and iron oxide pigments in the history of painting,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 223–236, 2003.
- [4] L. Catarino and F. P. S. C. Gil, “Pigmentos de origem mineral : caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra,” em *Proveniência Mater. Geológicos, abordagens sobre o quaternário Port. Pedro Dinis, Alberto Gomes, Sérgio Monteiro-Rodrigues (coordinators), APEQ (Associação Port. para o Estud. do Quaternário)*, 2014.
- [5] F. de Holanda, *Diálogos em Roma (introdução, notas e comentários de José da Felicidade Alves)*. Lisboa, Livros Horizonte, 1984.
- [6] I. R. Dias, “O túmulo da rainha Santa Isabel,” em *Cores, Actas do VII Colóquio da Secção Port. da Assoc. Hispânica Lit. Mediev.*, Universidade Aberta de Lisboa, pp. 291–348, 2008.
- [7] A. J. Cruz, “A matéria de que é feita a cor - Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização,” em *1os Encontros Conserv. e Restauro - Tecnol. Inst. Politécnico Tomar*, pp. 1–25, 2000.
- [8] A. A. C. Ribeiro, “O Retrato Feminino na Escultura Portuguesa dos Séculos XIX e XX - Um percurso escultórico,” Tese de Mestrado em Escultura da Universidade de Lisboa Faculdade de Belas-Artes, 2017.
- [9] J. C. V. da Silva, “Memória e Imagem - Reflexões sobre Escultura Tumular Portuguesa (Séculos XIII e XIV),” *Rev. História da Arte*, no. 7, pp. 47–81, 2009.
- [10] A. de Vasconcelos, *Dona Isabel de Aragão (A Rainha Santa)*, vol. II, pp. 113. Coimbra: Arquivo da Universidade de Coimbra, 1993.
- [11] I. S. de O. Ferreira and L. F. de Oliveira, “ARTE : Conceito , Origem e Função,” *Univ. Fed. Rural do Semi-Árido – UFERSA*, 2007.
- [12] J. Violante; and N. Cunha, “Análise de Documentos Contestados: Breve Abordagem sobre Falsificação de Documentos,” em *Ciências Forenses ao Serviço da Justiça*, Pactor-E., Lisboa, pp. 371–392, 2013.

- [13] Hilton, O., *Scientific Examination of Questioned Documents. Revised Edition*. New York: Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., 1982.
- [14] Código Civil. Última redação atualizada com o diploma Decreto-Lei n.º 47344/66, de 25 de novembro, com a última alteração pela Lei n.º 31/2012, de 14 de agosto, retificada pela Declaração de Retificação n.º 59-A/2012, de 12 de outubro. 2012.
- [15] C. Weyermann, B. Schiffer, and P. Margot, "A logical framework to ballpoint ink dating interpretation," *Sci. Justice*, vol. 28, no. 3, pp. 118–125, 2008.
- [16] CPMA, "Pigments FAQs," 2018. [Online]. Disponível em: <https://www.pigments.org/news-resources/pigment-faqs/>. [Consultado: 17-Oct-2018].
- [17] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, *Dyes and Pigments*, Switzerland: Springer Nature, pp. 31–46, 2016.
- [18] L. Guilarducci, "Cozinha da Pintura - Ateliê de Arte Clássica e Contemporânea - Pigmentos parte II: Idade Média," 2011. [Online]. Disponível em: <http://www.cozinhadapintura.com/2011/01/pigmentos-parte-ii-idade-media.html>. [Consultado: 17-Oct-2018]
- [19] M. Bouchard and D. C. Smith, "Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, pp. 2247–2266, 2003.
- [20] L. Burgio and R. J. H. Clark, "Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 57, pp. 1491–1521, 2001.
- [21] "Pigmento em pó de azurita natural para pintura," *Alibaba.com*. [Online]. Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/natural-azurite-powder-pigment-for-painting-60634303546.html>. [Consultado: 16-Mar-2019].
- [22] "Massicote, Litargirio," *Kremer pigmente*. [Online]. Disponível em: <https://www.kremer-pigmente.com/es/pigmentos/pigmentos-propios-e-historicos/1393/massicote-litargirio>. [Consultado: 16-Mar-2019].
- [23] "pigmento vermelho 104 (PR104) / Pigmento vermelho 104 / Molibdato Vermelho 104 / Molibdato laranja 104," *Alibaba.com*. [Online]. Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/pigment-red-104-pr104-pigment-red-104-molybdate-red-104-molybdate-orange-104-515875145.html>. [Consultado:

- 16-Mar-2019].
- [24] “Sy-23 pigmento fluorescente Vermelha Chinesa em pó fluorescente para tintas de impressão,” *Made-in-China.com*. [Online]. Disponível em: [https://pt.made-in-china.com/tag\\_search\\_product/Pigment-Powder-Red\\_yisgegn\\_1.html](https://pt.made-in-china.com/tag_search_product/Pigment-Powder-Red_yisgegn_1.html). [Consultado: 16-Mar-2019].
- [25] D. V. Pedro, “A Policromia do Arco da Capela da Universidade,” Tese de Mestrado em Conservação e Restauro Universidade de Coimbra Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2015.
- [26] J. Ramôa, “O Património Tumular Medieval Português,” *Pedra Cal*, GECORPA, no. 40, pp. 14–16, 2008.
- [27] P. Queimado and N. Gomes, “Conservação e Restauro de Arte Sacra, Escultura e Talha em Suporte de Madeira: Manual Técnico [S.I.:s.n.]”, CEARTE, 2007.
- [28] H. Gomes, P. Rosina, and L. Oosterbeek, “Natureza e processamento de pigmentos de pinturas rupestres,” em *Proveniência Mater. Geológicos, abordagens sobre o quaternário Port. Pedro Dinis, Alberto Gomes, Sérgio Monteiro-Rodrigues (coordinators), APEQ (Associação Port. para o Estud. do Quaternário)*, pp. 193–212, 2014.
- [29] M. E. M. de Araújo, “Óleos, pintura e química,” *Conserv. Património*, no. 2, pp. 3–12, 2005.
- [30] J. D. C. da Silva, “Estudo de Tintas Autolimpantes e Purificadoras Estudo de Tintas Autolimpantes e Purificadoras,” Tese de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade do Minho Escola de Engenharia, 2013.
- [31] M. F. Guerra and T. Calligaro, “Gold traces to trace gold,” *J. Archaeol. Sci.*, vol. 31, no. 9, pp. 1199–1208, 2004.
- [32] C. Barata, A. J. Cruz, and F. T. Rocha, “Sobre os materiais utilizados na talha da época barroca do noroeste de Portugal - primeiros resultados,” *Actas do I Encontro Luso-Brasileiro Conserv. e Restauro*, pp. 40–50, 2012.
- [33] O. Coimbra, “Pedra de Ançã.” [Online]. Disponível em: <https://www.on-coimbra.pt/index.php/pt/made-in/item/20-pedra-de-anca>. [Consultado: 12-Nov-2018].
- [34] L. A. Casimiro, “Pintura e Escultura do Renascimento no Norte de Portugal,” *Rev. da Fac. Let. Ciências e Técnicas do Património*, vol. V–VI, pp. 87–114, 2006.
- [35] M. J. A. Santos, “Confraria da Rainha Santa Isabel- Biografia.” [Online]. Disponível em: [https://www.rainhasantaisabel.org/index.php?option=com\\_content&view=articl](https://www.rainhasantaisabel.org/index.php?option=com_content&view=articl)

- e&id=124&Itemid=108. [Consultado: 20-Nov-2018].
- [36] Autor anónimo, “Isabel d’Aragão a Rainha Santa Historia sucinta da sua vida, morte e excelsas virtudes,” *Project Gutenberg. e-book.*, pp. 1–35, 2011.
- [37] F. da F. Benevides, *Rainhas de Portugal*, Presença. Lisboa, 2000.
- [38] J. Ramôa, “Isabel de Aragão, rainha e santa de Portugal o seu jacente medieval como imagem excelsa de santidade,” *Rev. História e Teor. das ideias*, vol. 27, pp. 63–81, 2010.
- [39] M. H. da C. Coelho, “Confraria da Rainha Santa Isabel - Milagres e Lendas.” [Online]. Disponível em: [http://www.rainhasantaisabel.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=162&Itemid=125](http://www.rainhasantaisabel.org/index.php?option=com_content&view=article&id=162&Itemid=125). [Consultado: 11-Jan-2019].
- [40] G. R. Vairo, “O túmulo de Isabel de Aragão , rainha de Portugal : propostas para uma cronologia antecipada. In J. R. D. Melo, & L. U. Afonso (Eds.),” em *O fascínio do Gótico. Um Tribut. a José Custódio Vieira da Silva Lisboa Artis - Inst. História da Arte Fac. Let. da Univ. Lisboa.*, pp. 17–32, 2016.
- [41] C. A. Gonçalves, “Repercussões de Mestre Pêro na escultura posterior de Coimbra,” *Colóquio A Escult. patrocinada pela Rainha St. uma Perspect. Interdiscip. Mus. Nac. Machado Castro*, no. Junho, 2010.
- [42] A. de Vasconcelos, *Dona Isabel de Aragão (A Rainha Santa)*, vol. II, pp 12. Coimbra: Arquivo da Universidade de Coimbra, 1993.
- [43] P. L. A. Pessoa, “Ubi corpus meum sepelire iubeo : o culto dos mortos nos mosteiros cistercienses (1185-1367),” Tese de Mestrado em História da Arte Universidade de Coimbra Faculdade de Letras, 2016.
- [44] C. G. S. Barreira, “A Procissão da Rainha Santa Isabel no século XX : contextos e influências da Câmara Municipal de Coimbra nas Festas da Rainha Santa,” Tese de Mestrado em História (Política Cultural Autárquica) Universidade de Coimbra Faculdade de Letras, 2014.
- [45] N. C. Borges, “Confraria da Rainha Santa - O Túmulo de Prata da Rainha Santa Isabel.” [Online]. Disponível em: [https://www.rainhasantaisabel.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=137&Itemid=165](https://www.rainhasantaisabel.org/index.php?option=com_content&view=article&id=137&Itemid=165). [Consultado: 20-Nov-2018].
- [46] Francisco Pato de Macedo, “A Capela Funerária da Rainha D. Isabel de Aragão. Santa Clara-a-Velha de Coimbra,” Universidade de Coimbra (policopiada), 2006.
- [47] A. de Vasconcelos, *Dona Isabel de Aragão (A Rainha Santa)*, vol. I, pp. 59. Coimbra: Arquivo da Universidade de Coimbra, 1993.

- [48] E. Esperança, Manuel da, 1586-1670, O.F.M.; Soledade, Fernando da, 1673-1737, O.F.M., co-autor; Baptista, João, fl. 1628-1680, grav.; Ferreira, Manuel Lopes, fl. 1675-1742, impr.; Ferreira, José Lopes, fl. 1706-1771, impr.; Galvão, António Pedroso, 169--173-, *Historia Serafica da Ordem dos Frades Menores de S. Francisco na Provincia de Portugal. Primeira parte, que contem seu principio, & augmentos no estado primeiro de Custodia / por Frei Manoel da Esperança, natural da cidade do Porto, filho da mesma Provinc.* Lisboa.
- [49] F. A. de O. C. . ESCOBAR, *A Fenix de Portugal, a flor transformada em Estrella, a estrella transferida a Sol: a idea moral, politica, historica de tres estados discursada a vida da Raynha Santa Izabel Infanta de Aragão.* Coimbra, 1680.
- [50] A. de Vasconcelos, *Dona Isabel de Aragão (A Rainha Santa)*, vol. I, pp. 66. Coimbra: Arquivo da Universidade de Coimbra, 1993.
- [51] A. M. T. Coxito, "Análise de ligas de ouro por XRF e SEM-EDS," Tese de Mestrado em Engenharia Física Universidade de Coimbra Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2016.
- [52] T. de Carvalho, "História de uma arca de pedra e de uma madeixa de cabelos loiros," *Atlântida, mensário artístico, literário e social para Portugal e Brazil, nº18*, Lisboa, pp. 419-433, 1916.
- [53] F. M. da Esperança, "De duas Infantas sepultadas nesta Casa.," em *Histórias Seráfica da Ordem dos Frades menores de S. Francisco na Província de Portugal (seg. parte, pag. 47)*, 1630.
- [54] H. Goldenstein, "Microscopia Ótica," 2010. [Online]. Disponível em: [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_6\\_Microscopia\\_otica.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_6_Microscopia_otica.pdf). [Consultado: 11-Mar-2019].
- [55] M. Ferretti, "Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais," *Rev. CPC, São Paulo*, vol. 7, pp. 74-98, 2008.
- [56] L. Horiba, "Introduction to XRF Spectroscopy," *Horiba Scientific*. [Online]. Disponível em: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/introduction-to-xrf-spectroscopy/>. [Consultado: 20-Mar-2019].
- [57] L. Horiba, "Interaction of X-Rays with Matter." [Online]. Disponível em: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/interaction-of-x-rays-with-matter/>. [Consultado: 20-Mar-2019].

- [58] L. Horiba, "X-Ray Fluorescence - The Basic Process." [Online]. Disponível em: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/>. [Consultado: 20-Mar-2019].
- [59] L. Horiba, "X-Ray Fluorescence - Multiple Transitions." [Online]. Disponível em: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-multiple-transitions/>. [Consultado: 20-Mar-2019].
- [60] L. Horiba, "Energy Dispersive XRF." [Online]. Disponível em: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/energy-dispersive-xrf/>. [Consultado: 21-Mar-2019].
- [61] L. XOS, "Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED XRF)." [Online]. Disponível em: <https://www.xos.com/EDXRF>. [Consultado: 20-Mar-2019].
- [62] T. Scientific™, "Niton™ XL3t GOLDD+ XRF Analyzer," *Thermo Scientific™*. [Online]. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/XL3TGOLDDPLUS>. [Consultado: 28-Apr-2019].
- [63] S. Schlücker, "Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 19, pp. 4756–4795, 2014.
- [64] T. Y. Olson, A. M. Schwartzberg, J. L. Liu, and J. Z. Zhang, "Raman and surface-enhanced Raman detection of domoic acid and saxitoxin," *Appl. Spectrosc.*, vol. 65, no. 2, pp. 159–164, 2011.
- [65] D. Cialla *et al.*, "Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and trends," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 403, no. 1, pp. 27–54, 2012.
- [66] R. Hinrichs, *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Geociências (UFRGS Gráfica), 2014.
- [67] T. Vankeirsbilck, A. Vercauteren, W. Baeyens, and G. Van Der Weken, "Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 21, no. 12, pp. 869–877, 2002.
- [68] S. Siddhanta and C. Narayana, "Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Proteins : Implications for Drug Designing," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 1–13, 2012.
- [69] Wit. Ltd, *Catalogue WITec alpha300 Series - Modular Confocal Raman Microscopy*

- Systems*. 2019.
- [70] A. M. Maliska, "Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura," 2012. [Online]. Disponível em: [https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf). [Consultado: 11-Mar-2019].
- [71] NanoScience Instruments, "Scanning Electron Microscopy." [Online]. Disponível em: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. [Consultado: 23-Mar-2019].
- [72] T. F. S. Ldt, "EDX analysis with a scanning electron microscope (SEM): how does it work?," 2019. [Online]. Disponível em: <https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-scanning-electron-microscope-sem>. [Consultado: 28-Mar-2019].
- [73] U. de Coimbra, "CFisUC Equipment TESCAN Vega3 SBH SEM (Scanning electron microscope)," 2013. [Online]. Disponível em: <https://cfisuc.fis.uc.pt/equipment.php?oid=79882>. [Consultado: 30-Mar-2019].
- [74] K. Castro, A. Sarmiento, I. Martí, and J. M. Madariaga, "Green Copper Pigments Biodegradation in Cultural Heritage: From Malachite to Moolooite , Thermodynamic Modeling , X-ray Fluorescence , and Raman Evidence," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 11, pp. 4103–4110, 2008.
- [75] N. King, "Malachite," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-2550.html>. [Consultado: 30-Apr-2019].
- [76] D. D. and E. F. Luigi Dei , Andreas Ahle , Piero Baglioni, "Green Degradation Products of Azurite in Wall Paintings: Identification and Conservation Treatment," *Stud. Conserv.*, vol. 43, no. March 1997, pp. 80–88, 1998.
- [77] Rochelle M. Cornell; Udo Schwertmann, "Introduction to the iron oxides," em *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH pp. 1–8, 2013.
- [78] R. Rothenberg, "Anatase," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-213.html>. [Consultado: 03-Apr-2019].
- [79] I. M. Bell, R. J. H. Clark, and P. J. Gibbs, "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~ 1850 AD)," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 53A, pp. 2159–2179, 1997.
- [80] R. J. H. Clark, "Raman Microscopy: Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 24, pp. 187–196, 1995.
- [81] M. Oleszczuk, "Azurite," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-447.html>. [Consultado: 30-Apr-2019].

- [82] B. Dameron, "Barite," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-549.html>. [Consultado: 05-Apr-2019].
- [83] P. de M. Branco, "Pigmentos Mineraiis," *Serviço Geológico do Brasil CPRM*, 2015. [Online]. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Pigmentos-Mineraiis-1263.html>. [Consultado: 09-Apr-2019].
- [84] L. M. Smieska, R. Mullett, L. Ferri, and A. R. Woll, "Trace elements in natural azurite pigments found in illuminated manuscript leaves investigated by synchrotron x-ray fluorescence and diffraction mapping," *Appl. Phys. A*, vol. 123, no. 7, pp. 1–12, 2017.
- [85] Y. Zhao *et al.*, "Red lead degradation: monitoring of color change over time," *New J. Chem.*, vol. 40, pp. 3686–3692, 2016.
- [86] B. Cordua, "Galena," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-1641.html>. [Consultado: 08-Apr-2019].
- [87] "Plattnerite," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-3237.html>. [Consultado: 08-Apr-2019].
- [88] H. M. King, "Realgar and Orpiment Arsenic Sulfide Minerals," *Geology.com*. [Online]. Disponível em: <https://geology.com/minerals/realgar-orpiment.shtml>. [Consultado: 08-Apr-2019].
- [89] M. Aru and M. S. Rumsey, "Mineral impurities in azurite pigments : artistic or natural selection ?," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. June, pp. 1013–1018, 2014.
- [90] A. C. F. da Silva and P. M. Homem, *Ligas Metálicas Investigação e Conservação*, Secção de. Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto Via Panorâmica, 2008.
- [91] G. M. Tomás, *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. Castellon, 2003.
- [92] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments - Second, Completely Revised Edition*, vol. 1994, no. 1. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
- [93] "Massicot," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-2587.html>. [Consultado: 25-Apr-2019].
- [94] R. J. H. Clark, "Pigment identification by spectroscopic means : an arts / science interface," *C. R. Chim.*, vol. 5, pp. 7–20, 2002.
- [95] P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, and G. Van Hooydonk, "Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding

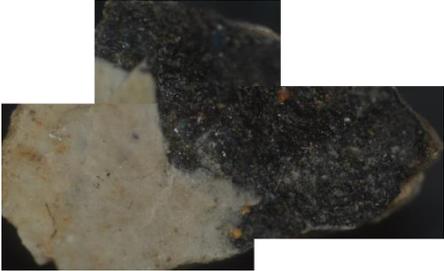
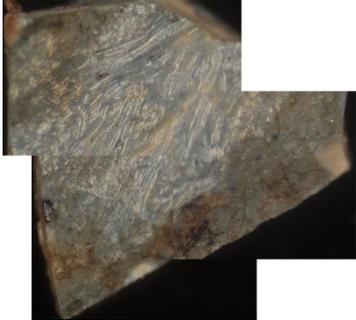
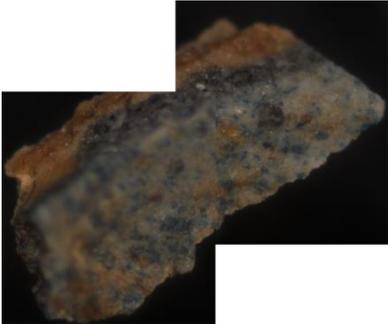
- media and varnishes used in art," *Anal. Chim. Acta*, vol. 407, pp. 261–274, 2000.
- [96] A. Coccato, J. Jehlicka, and P. Vandenabeele, "Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments," *J. Raman Spectrosc*, vol. 46, no. September 2014, pp. 1003–1015, 2015.
- [97] G. Marucci, A. Beeby, A. W. Parker, and C. E. Nicholson, "Analytical Methods Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts," *Anal. Methods*, vol. 10, pp. 1219–1236, 2018.
- [98] C. Aibéo, "A degradação do branco de chumbo," *Pedra Cal*, GECO RPA, vol. 42, pp. 23–24, 2009.
- [99] "Cerussite," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-934.html>. [Consultado: 14-Apr-2019].
- [100] C. Iacobuzio-Donahue, "Linarite," *Mindat*. [Online]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-2403.html>. [Consultado: 14-Apr-2019].
- [101] A. de Vasconcelos, *Dona Isabel de Aragão (A Rainha Santa)*, vol. I, pp.509. Coimbra: Arquivo da Universidade de Coimbra, 1993.
- [102] J. N. Liles, *The Art and Craft of Natural Dyeing - Traditional Recipes for Modern Use*. Tennessee: The University of Tennessee Press, 1990.
- [103] L. Meijer, *Indirubin, the red shade of indigo*, Editions France, 2006.
- [104] M. C. Caggiani, A. Cosentino, and A. Mangone, "Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database," *Microchem. J.*, vol. 129, pp. 123–132, 2016.
- [105] F. P. de Macedo, "Santa Clara-a-Velha de Coimbra. Singular Mosteiro Mendicante.," Tese de Doutoramento em História da Arte Universidade de Coimbra Faculdade de Letras, 2006.
- [106] J. C. Gimenez, "Santificação: O Religioso e o Político no Processo de Canonização da Rainha Santa Isabel de Portugal.," *Rev. Bras. História das Reli.*, vol. 1, no. 1, pp. 76–83, 2008.
- [107] F. A. Bouza, *D. Filipe I: de cognome "O Pio."* Lisboa: Círculo de Leitores, 2005.
- [108] J. B. Banllong-Wen-Mewuda, *São Jorge da Mina - 1482-1637*. Lisboa/Paris: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993.
- [109] J. C. Pereira, "Resgate do ouro na Costa da Mina nos reinados de D. João III e D. Sebastião," *Sep. Stud.*, no. 50, pp. 5–48, 1991.

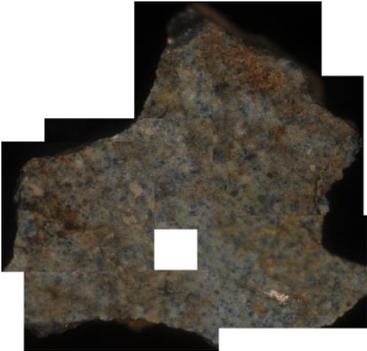
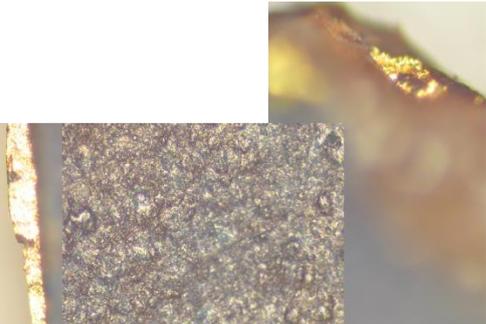
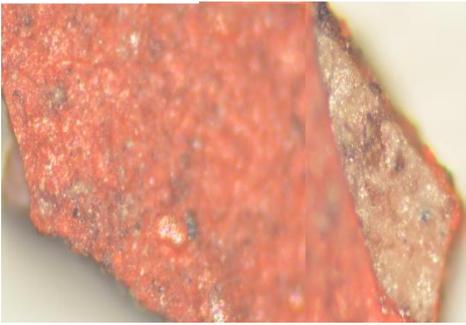
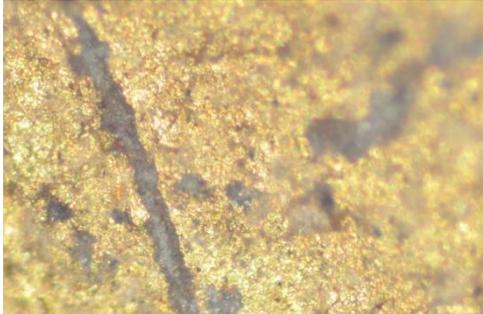


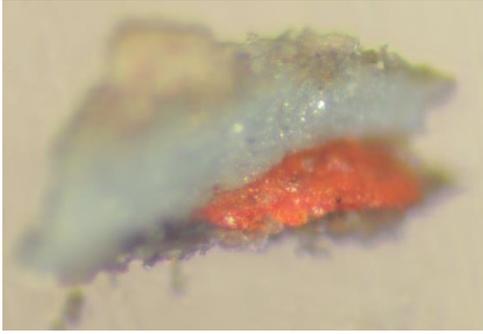
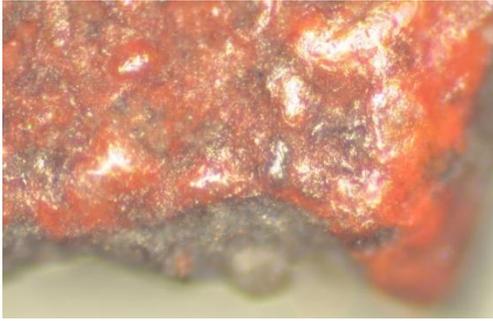
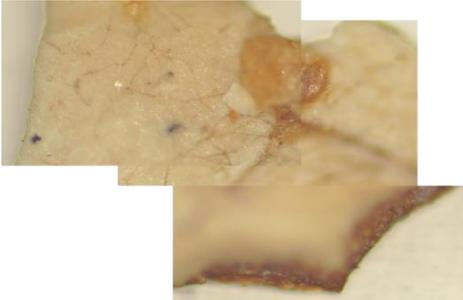
# Apêndice

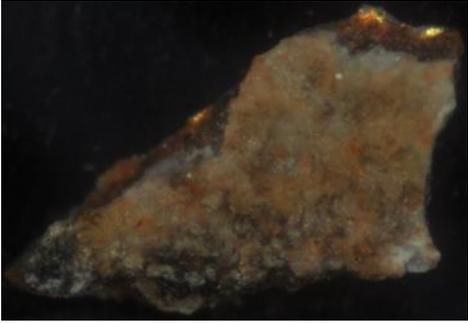
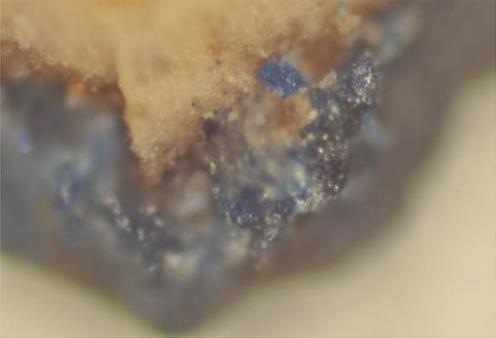
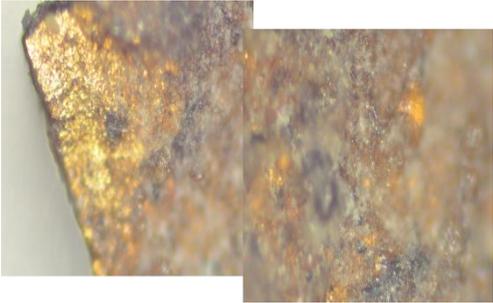
## I. Arca Tumular da Rainha Santa Isabel

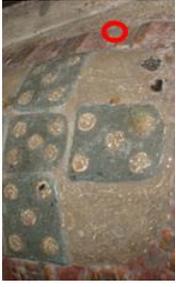
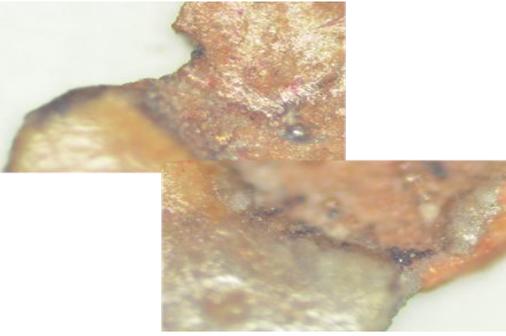
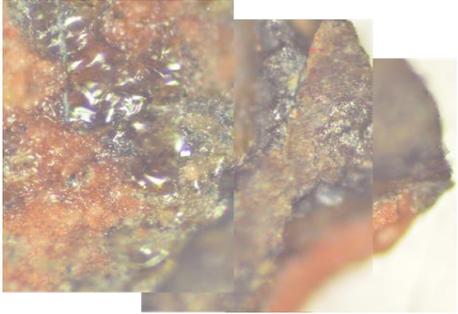
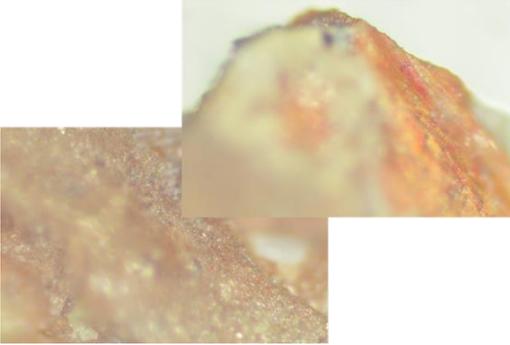
Tabela AI1 – Tabela referente a todas as amostras do TRS analisadas por MO no decorrer deste trabalho, nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.

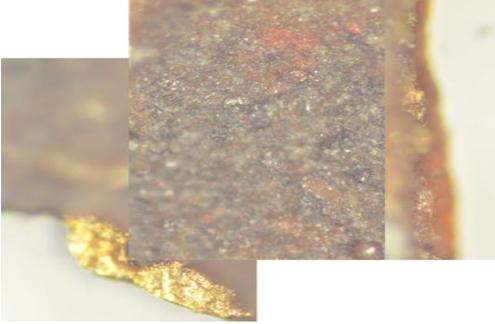
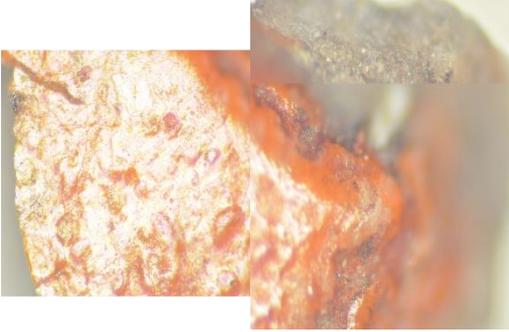
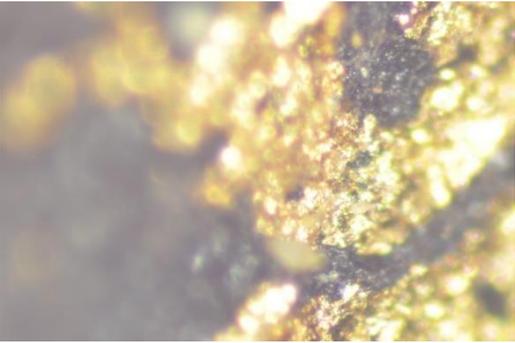
<b>Número de Amostra</b>	<b>Local de Recolha</b>	<b>Amostra por MO</b>	<b>Elementos de Interesse</b>
TRS_22			<ul style="list-style-type: none"><li>• Pigmento azul</li><li>• Pigmento branco</li></ul>
TRS_28			<ul style="list-style-type: none"><li>• Pigmento azul</li></ul>
TRS_29			<ul style="list-style-type: none"><li>• Pigmento azul</li></ul>

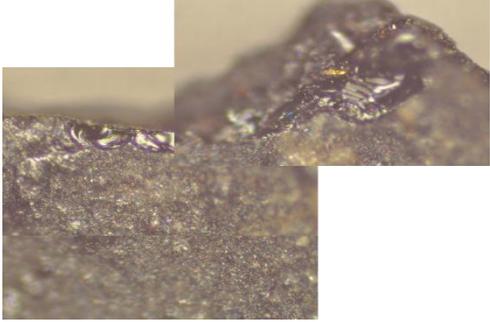
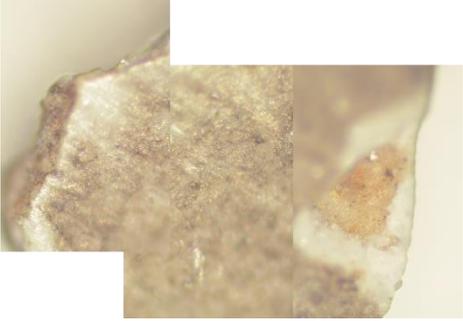
<p>TRS_30</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
<p>TRS_65</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TRS_66</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_67</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_68</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

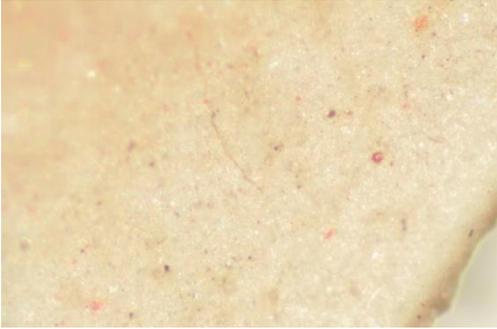
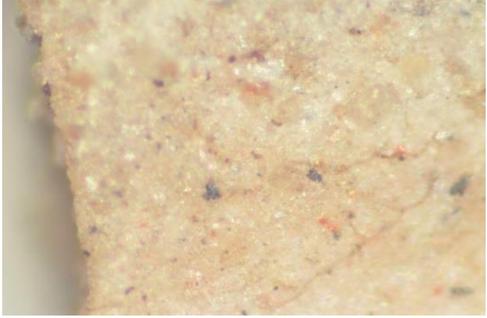
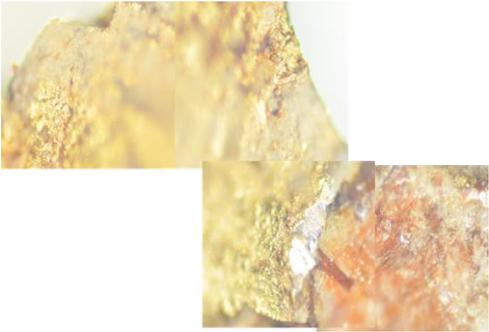
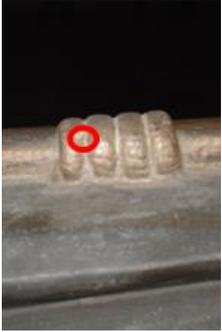
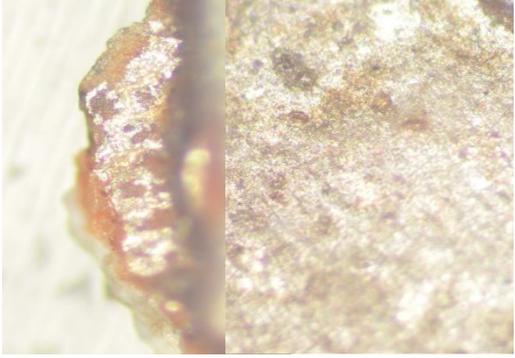
<p>TRS_69</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_70</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>
<p>TRS_71</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_72</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> </ul>

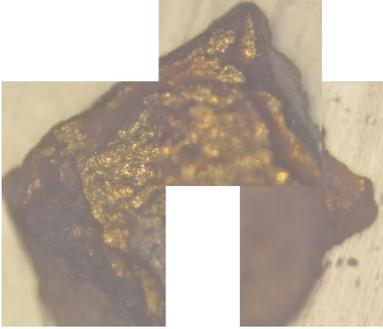
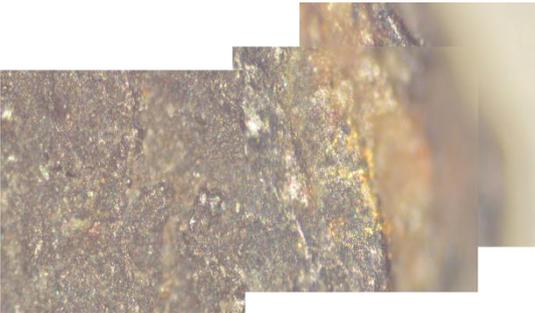
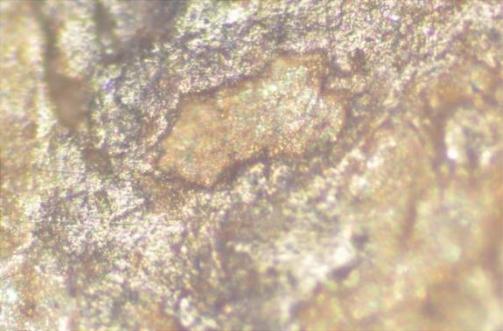
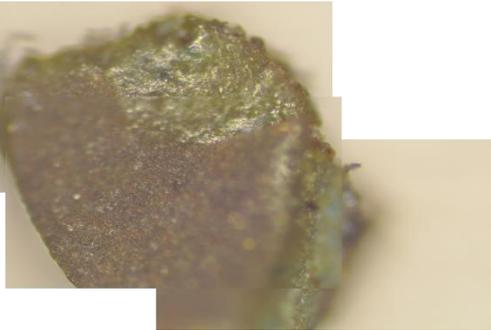
<p>TRS_75</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
<p>TRS_76</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>
<p>TRS_140</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
<p>TRS_141</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>

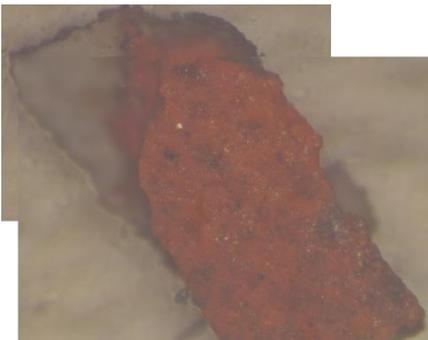
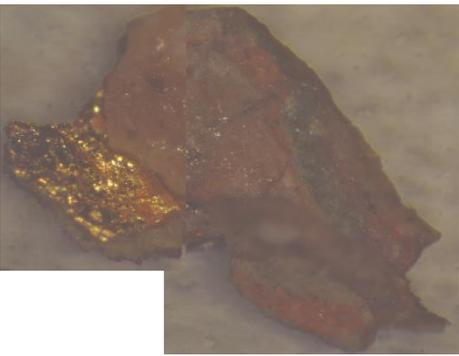
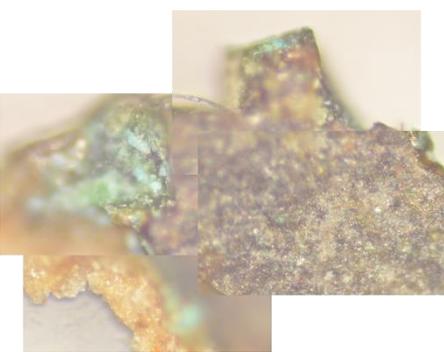
<p>TRS_142</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
<p>TRS_143</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
<p>TRS_144</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_145</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>

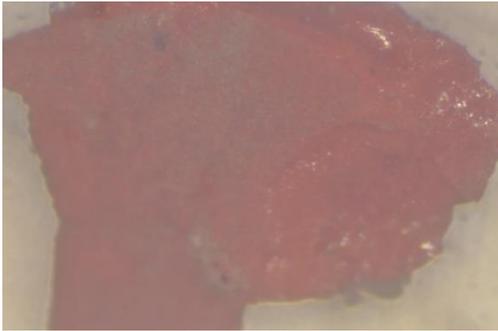
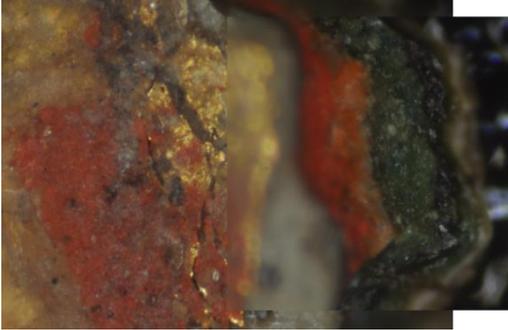
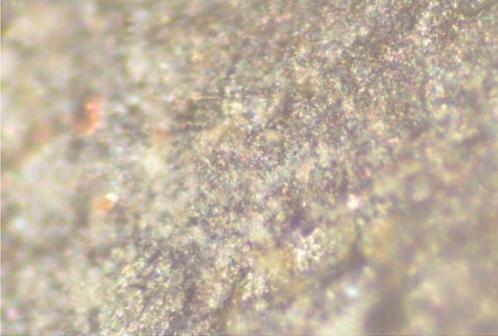
<p>TRS_150</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_151</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_152</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_153</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

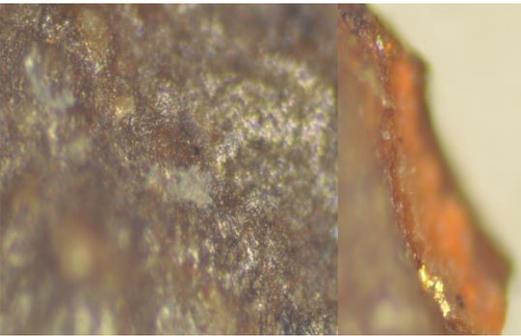
<p>TRS_154</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>
<p>TRS_155</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_156</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
<p>TRS_157</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> </ul>

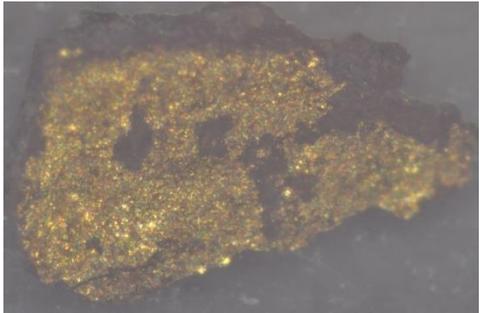
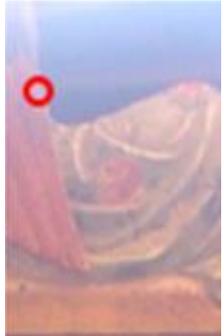
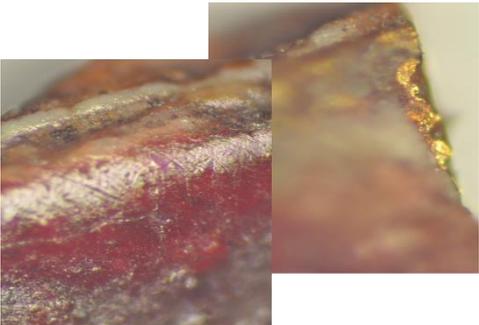
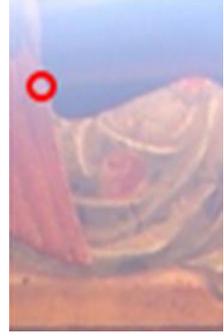
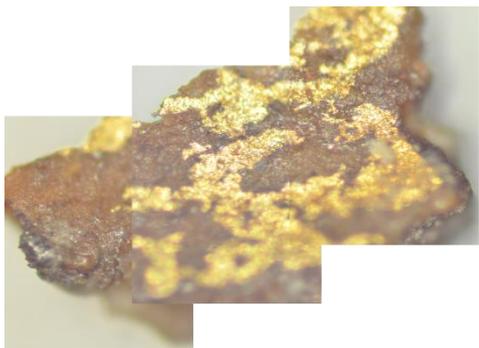
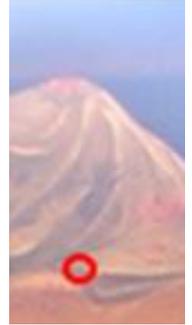
<p>TRS_158</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carnação</li> </ul>
<p>TRS_159</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carnação</li> </ul>
<p>TRS_160</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_161</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

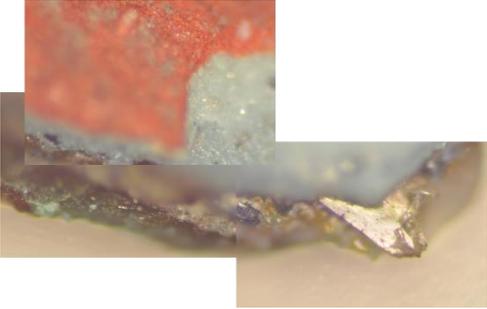
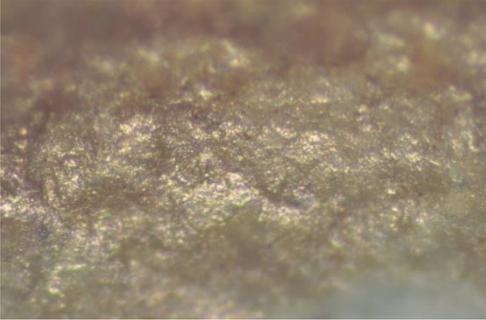
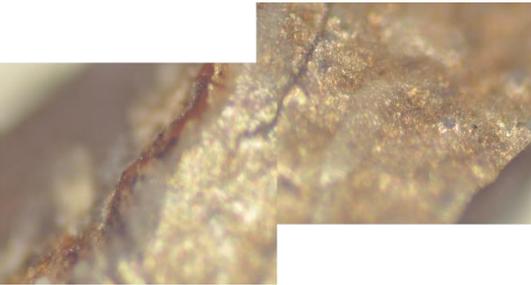
<p>TRS_162</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_163</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "oscuro"</li> </ul>
<p>TRS_164</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento azul "oscuro"</li> </ul>
<p>TRS_165</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> </ul>

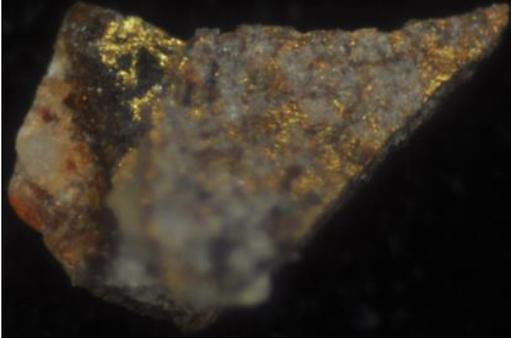
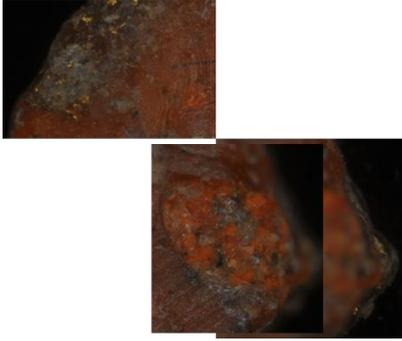
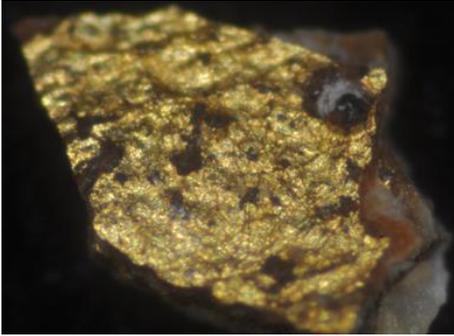
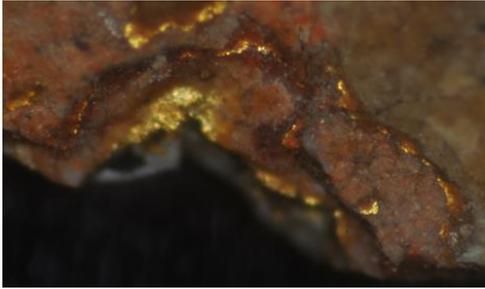
<p>TRS_166</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
<p>TRS_167</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_168</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_169</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>

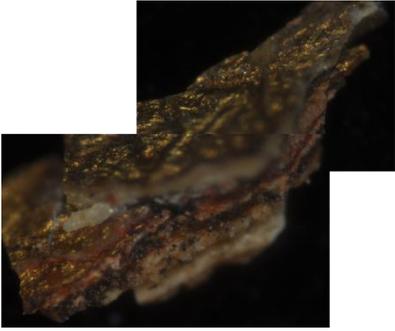
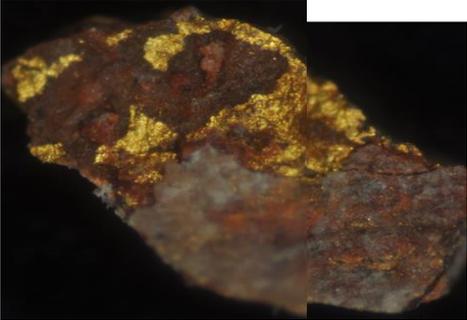
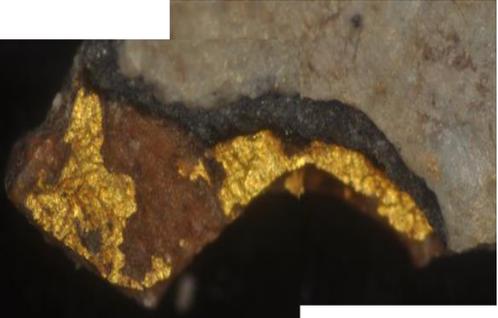
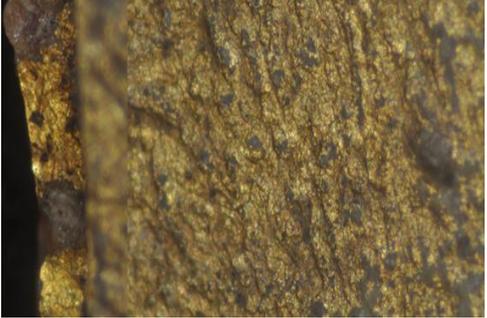
<p>TRS_170</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_171</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento verde</li> </ul>
<p>TRS_172</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_173</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>

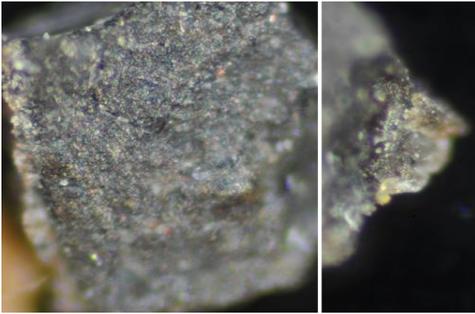
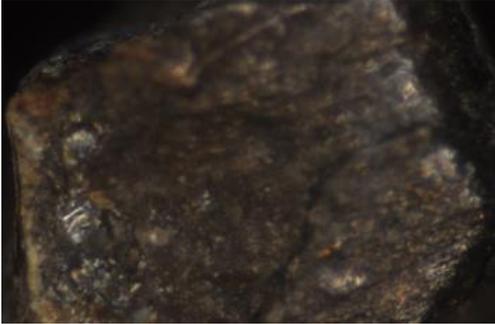
<p>TRS_174</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carnação</li> </ul>
<p>TRS_175</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carnação</li> </ul>
<p>TRS_176</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
<p>TRS_177</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>

<p>TRS_179</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_180</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_181</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_182</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>

<p>TRS_183</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_184</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> </ul>
<p>TRS_185</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TRS_186</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

<p>TRS_194</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TRS_196</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_197</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_198</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

<p>TRS_199</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_200</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_201</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> <li>• Pigmento "azul escuro"</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TRS_202</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

<p>TRS_205</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>
<p>TRS_191001A</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>
<p>TRS_191001B</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>
<p>TRS_191002</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> </ul>

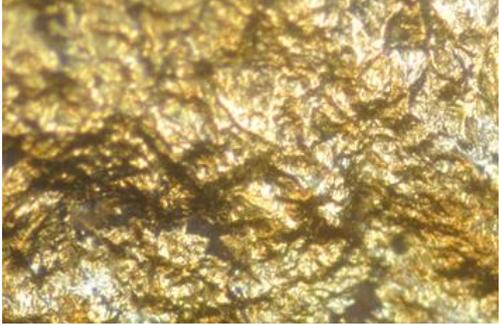
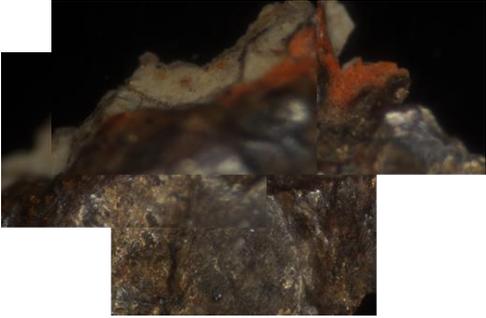
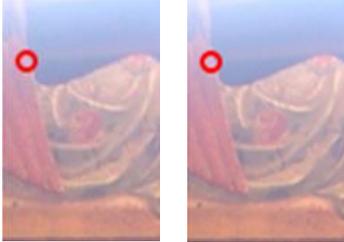
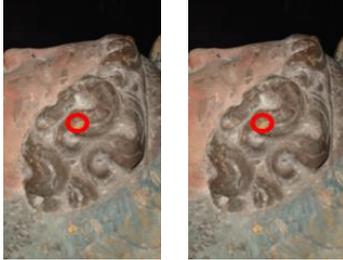
<p>TRS_ 191003</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TRS_ 191004</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TRS_ 191005</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul "escuro"</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

Tabela AI2. - Correspondência entre os locais de aplicação da técnica de p-XRF e de recolha de amostras de pintura. O código utilizado na legenda dos locais onde se executou p-XRF teve em consideração a cor apresentada a olho nu: az (azul), d (dourado), vm (vermelho), vr (verde), pt (preto), cas (castelos-amarelo escurecido), c (castanho) e pd (aparência de pedra).

Local de Análise	Amostra Recolhida	Análise em p-XRF
 Veste do anjo do capitel	TRS_67	1vm
 Asa do anjo do capitel	TRS_66	2az
 Rebordo do capitel	TRS_68 e TRS_70	3d
 Nuvem do anjo do capitel	TRS_69	4az

 <p>Escudo da Casa de Aragão</p>	<p>TRS_151</p>	<p>5vm</p>
 <p>Escudo da Casa de Aragão</p>	<p>TRS_150</p>	<p>6c</p>
 <p>Escudo da Casa Austro-Húngara</p>	<p>TRS_156</p>	<p>7az</p>
 <p>Escudo da Casa Austro-Húngara</p>	<p>TRS_155</p>	<p>8pd</p>
 <p>Escudo da Casa de Aragão</p>	<p>TRS_151</p>	<p>9vm</p>
 <p>Escudo da Casa de Aragão</p>	<p>TRS_150</p>	<p>10d</p>
 <p>Escudo da Casa de Portugal</p>	<p>TRS_140</p>	<p>12az</p>

 <p>Escudo da Casa de Portugal</p>	<p>TRS_142</p>	<p>15cas</p>
 <p>Corpo do cão</p>	<p>TRS_145</p>	<p>16c</p>
 <p>Asa do anjo lateral</p>	<p>TRS_180 e TRS_181</p>	<p>18vm</p>
 <p>Cabelo do anjo lateral</p>	<p>TRS_176 e TRS_177</p>	<p>20c</p>
 <p>Sapato da Rainha</p>	<p>TRS_144</p>	<p>22vm</p>
 <p>Bordado do manto da Rainha</p>	<p>TRS_141</p>	<p>23d</p>

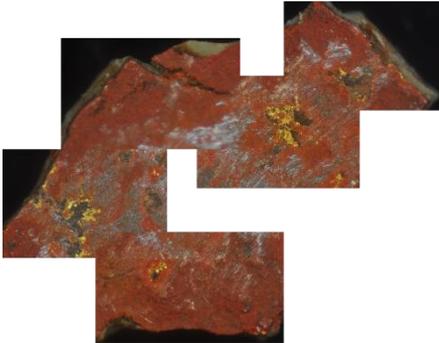
 <p>Manto da Rainha</p>	<p>TRS_191001A, TRS_191001B e TRS_191002</p>	<p>24pt</p>
 <p>Moedas da sacola da Rainha</p>	<p>TRS_191005</p>	<p>25d</p>
 <p>Sacola da Rainha</p>	<p>TRS_163</p>	<p>26pt</p>
 <p>Concha de Santiago</p>	<p>TRS_164 e TRS_191004</p>	<p>27c</p>
 <p>Veste do anjo lateral</p>	<p>TRS_178, TRS_179, TRS_182, TRS_183, TRS_184 e TRS_185</p>	<p>28vm (rosa)</p>
 <p>Veste do anjo lateral</p>	<p>TRS_178, TRS_179, TRS_182, TRS_183, TRS_184 e TRS_185</p>	<p>29vr</p>

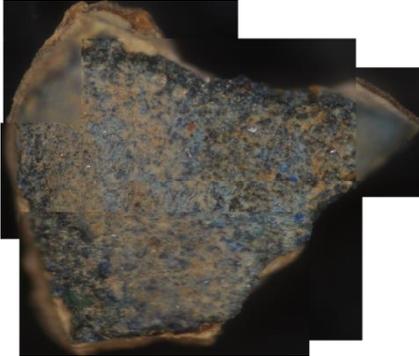
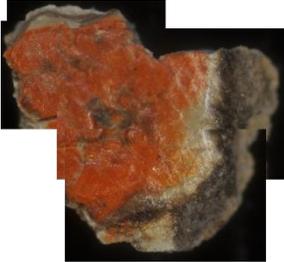
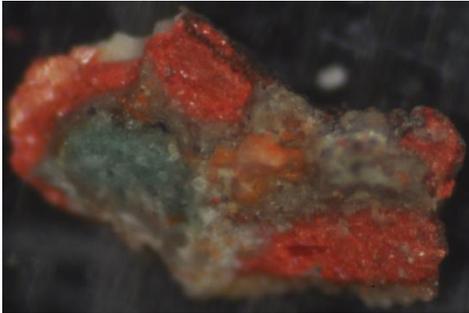
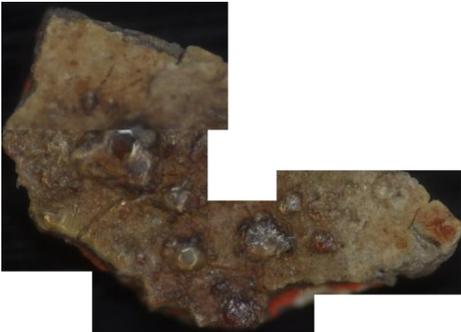
 <p>Veste do anjo lateral</p>	<p>TRS_178, TRS_179, TRS_182, TRS_183, TRS_184 e TRS_185</p>	<p>30vr</p>
 <p>Turíbulo do anjo</p>	<p>TRS_186</p>	<p>31pt</p>
 <p>Véu da Rainha</p>	<p>TRS_157</p>	<p>32brm</p>
 <p>Almofada</p>	<p>TRS_171 e TRS_172</p>	<p>33d</p>
 <p>Almofada</p>	<p>TRS_171 e TRS_172</p>	<p>34vm</p>
 <p>Coroa da Rainha</p>	<p>TRS_152, TRS_153 e TRS_191003</p>	<p>35d</p>

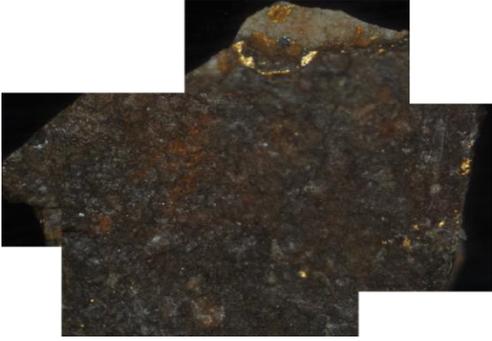
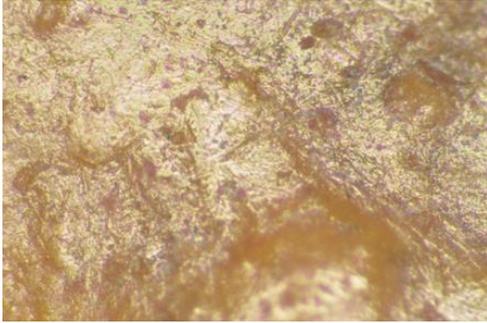
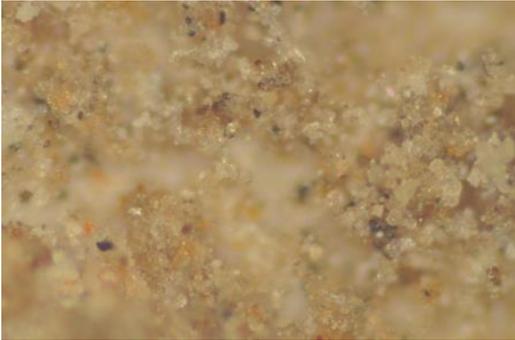
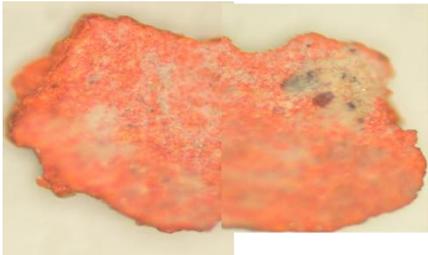


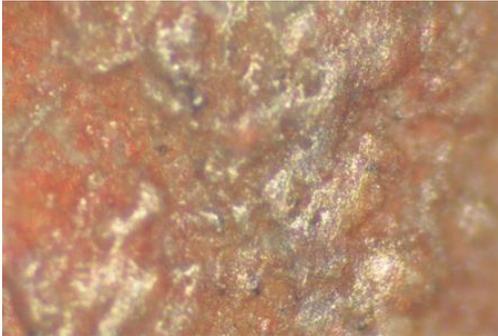
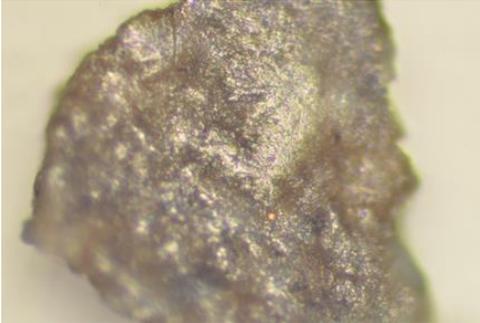
## II. Arca Tumular da Neta da Rainha Santa

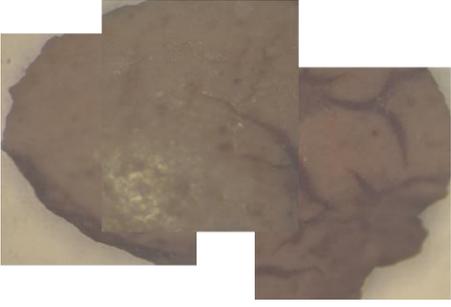
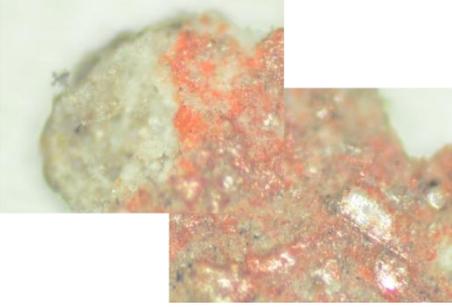
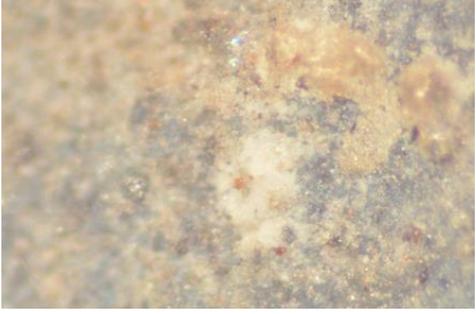
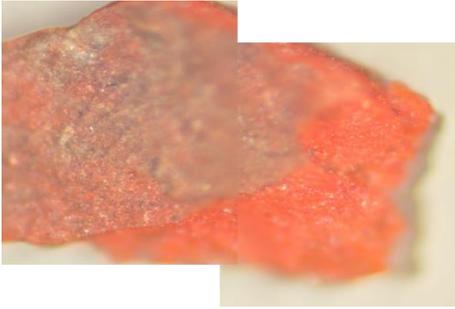
Tabela AIII.1. - Tabela referente a todas as amostras do TNRS analisadas por MO no decorrer deste trabalho, com nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.

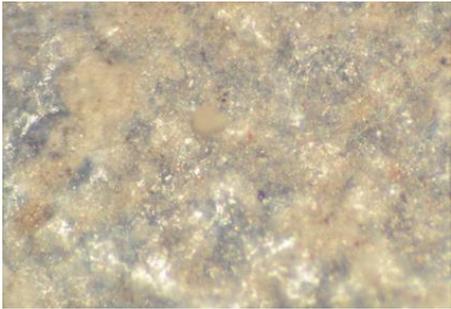
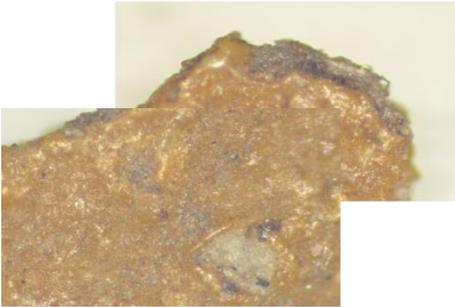
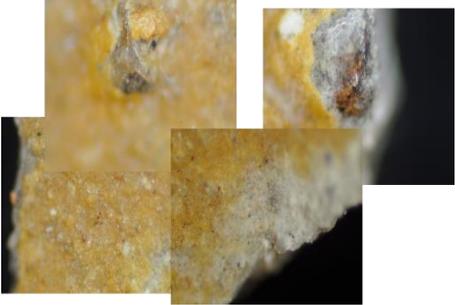
Número de Amostra	Local de Recolha	Amostra por MO	Elementos de Interesse
TNRS_3			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
TNRS_4			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento preto</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
TNRS_6			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

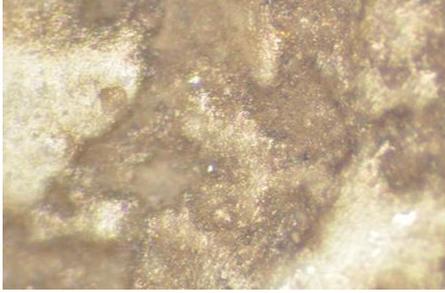
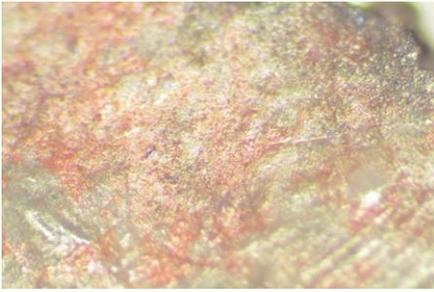
TNRS_8			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
TNRS_27			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
TNRS_45			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_46			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_73			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> <li>• Pigmento laranja</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

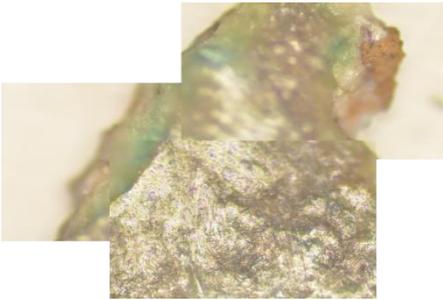
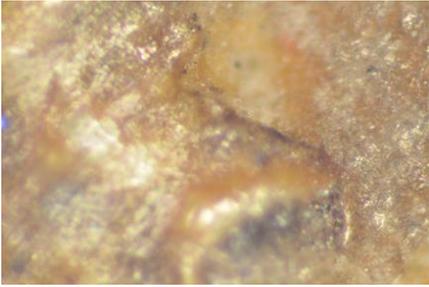
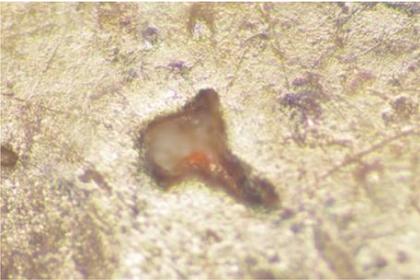
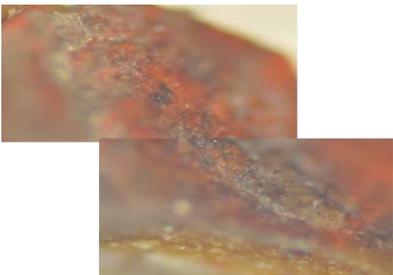
<p>TNRS_74</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento preto</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TNRS_76</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
<p>TNRS_77</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
<p>TNRS_78</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
<p>TNRS_79</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

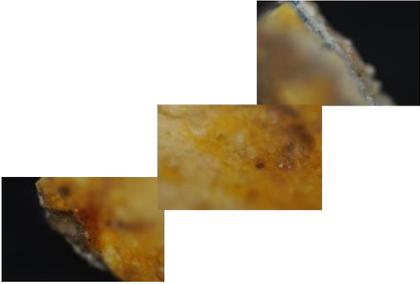
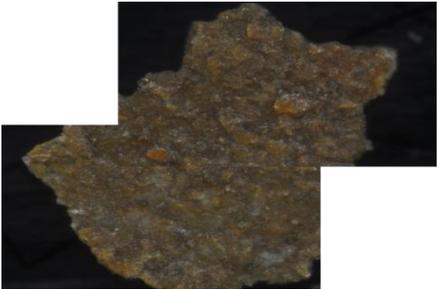
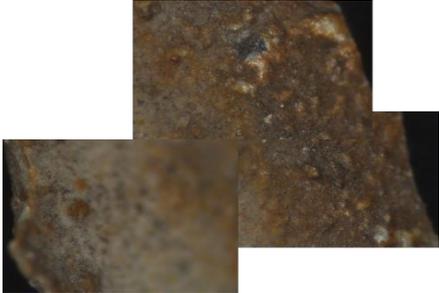
TNRS_80			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
TNRS_81			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
TNRS_82			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_83			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>

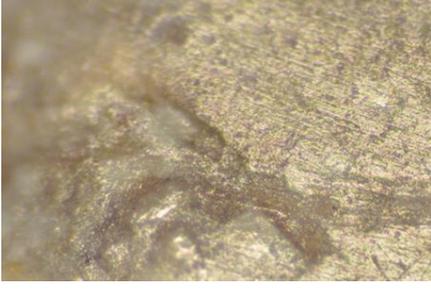
<p>TNRS_84</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TNRS_85</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TNRS_86</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
<p>TNRS_87</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
<p>TNRS_88</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

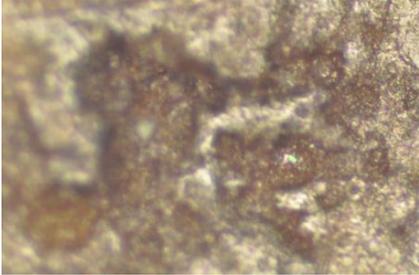
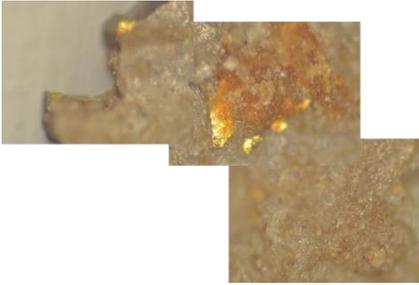
TNRS_89			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_90			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
TNRS_91			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_92			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_93			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carnação</li> </ul>

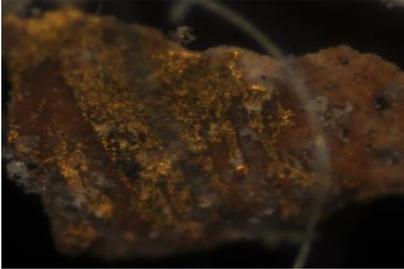
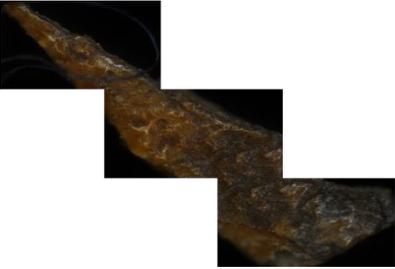
<p>TNRS_94</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento cinzento</li> </ul>
<p>TNRS_95</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carnação</li> </ul>
<p>TNRS_96</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TNRS_97</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
<p>TNRS_98</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>

TNRS_99			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
TNRS_100			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
TNRS_101			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
TNRS_102			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_103			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>

TNRS_104			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> </ul>
TNRS_105			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
TNRS_106			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_107			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento cinzento</li> </ul>
TNRS_108			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>

TNRS_109			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> </ul>
TNRS_110			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
TNRS_111			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento preto</li> </ul>
TNRS_112			
TNRS_113			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> </ul>

TNRS_114			
TNRS_115			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
TNRS_116			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
TNRS_117			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
TNRS_118			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>

<p>TNRS_191006</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>
<p>TNRS_191007</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>
<p>TNRS_191008</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TNRS_191009</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento castanho</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TNRS_191010</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liga metálica</li> </ul>

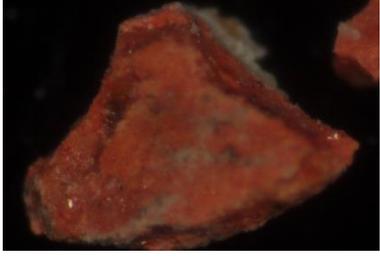
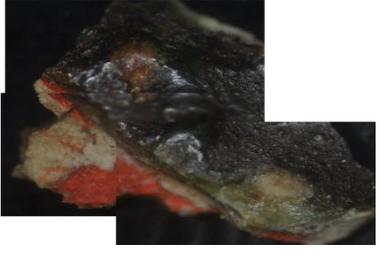
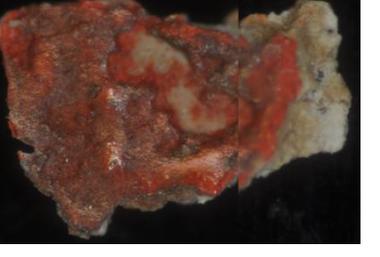
<p>TNRS_ 191011</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TNRS_ 050201</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
<p>TNRS_ 050202</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> <li>• Pigmento branco</li> </ul>
<p>TNRS_ 050206</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento verde "escuro"</li> <li>• Liga metálica</li> </ul>

Tabela AII2. - Tabela referente às amostras do TCU analisadas por MO no decorrer deste trabalho, com nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.

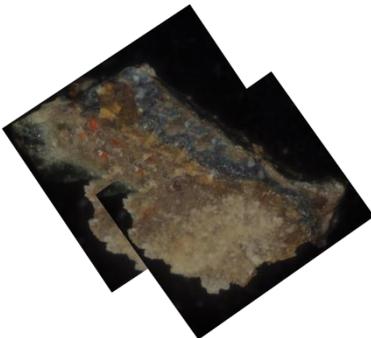
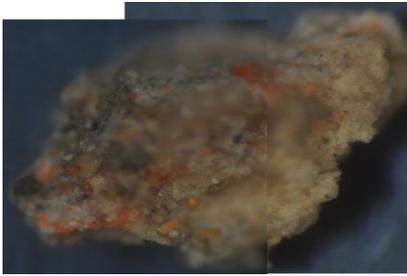
Número de Amostra	Local de Recolha	Amostra por MO	Elementos de Interesse
TCU_050207			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
TCU_050209			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento amarelo</li> </ul>

Tabela AII3 - Tabela referente às amostras do murete analisadas por MO no decorrer deste trabalho, com nome, localização na obra, imagem/montagem de imagens de MO (com ampliações de 10X x 5X ou 10X x 10X) e os elementos de interesse detetados aquando da sua análise.

Número de Amostra	Local de Recolha	Amostra por MO	Elementos de Interesse
Muro_050204	 		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento azul</li> <li>• Pigmento branco</li> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

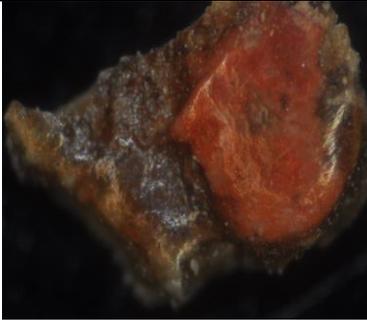
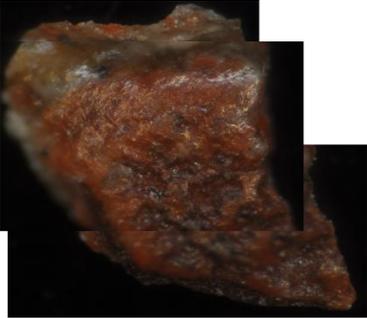
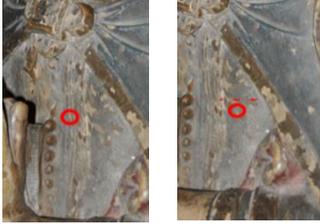
Muro_050205			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>
Muro_050210			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pigmento vermelho</li> </ul>

Tabela AII4 - Correspondência entre locais de aplicação da técnica de p-XRF e de recolha de amostras de pintura.

Local de Análise	Amostra Recolhida	Análise em p-XRF
 Escudo da Casa de Portugal	TNRS_79 e TNRS_80	nr1
 Escudo da Casa de Portugal	TNRS_82	nr2
	TNRS_84	nr3

Escudo da Casa de Portugal		
 Escudo da Casa de Portugal	TNRS_81	nr4
 Escudo da Casa de Aragão	TNRS_111	nr5
 Capitel Interior	TNRS_89	nr7
 Capitel Interior	TNRS_90	nr8
 Asa do anjo lateral	TNRS_99	nr9 e nr16
 Veste do anjo lateral	TNRS_101	nr11 e nr12

 <p>Escudo da Casa de Portugal</p>	<p>TNRS_102</p>	<p>nr14</p>
 <p>Veste do anjo lateral</p>	<p>TNRS_96</p>	<p>nr17</p>
 <p>Leão</p>	<p>TNRS_112, TNRS_113, TNRS_114, TNRS_115, TNRS_116, TNRS_117, TNRS_118</p>	<p>nr18</p>
 <p>Capa da Princesa</p>	<p>TNRS_104 e TNRS_110</p>	<p>nr19</p>
 <p>Veste da Princesa</p>	<p>TNRS_108</p>	<p>nr20</p>
 <p>Veste da Princesa</p>	<p>TNRS_106 e TNRS_107</p>	<p>nr21</p>
 <p>Cinto da Princesa</p>	<p>TNRS_109</p>	<p>nr22</p>

 <p data-bbox="240 427 531 533">Alfinete de peito e Rebordo do manto da Princesa</p>	<p data-bbox="612 338 917 371">TNRS_103 e TNRS_105</p>	<p data-bbox="1110 338 1174 371">nr23</p>
 <p data-bbox="256 719 517 752">Cabelo da Princesa</p>	<p data-bbox="596 607 938 680">TNRS_98, TNRS_191008 e TNRS_191009</p>	<p data-bbox="1110 607 1174 640">nr25</p>
 <p data-bbox="264 1003 512 1037">Coroa da Princesa</p>	<p data-bbox="596 869 933 902">TNRS_92 e TNRS_191007</p>	<p data-bbox="1110 869 1174 902">nr26</p>
 <p data-bbox="316 1294 456 1328">Almofada</p>	<p data-bbox="628 1151 903 1184">TNRS_94 e TNRS_97</p>	<p data-bbox="1110 1151 1174 1184">nr27</p>

