



Orientação: Doutora Vânia Solange Ferreira Muralha

Co-orientação: Dr. Matthias Tissot

Monte de Caparica - 2010



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Conservação e Restauro

Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro

Área de Especialização de Cerâmica e Vidro

Mapas por Microscopia de Raman

**Caso de estudo: cerâmicas arqueológicas portuguesas da Idade do Ferro
provenientes do Castro de Azougada**

Ana Marijke Alves Niessen

Orientação: Doutora Vânia Solange Ferreira Muralha

Co-orientação: Dr. Matthias Tissot

Monte da Caparica - 2010

Agradecimentos

Terminado este ano de trabalho, significando o fim do meu mestrado em conservação e restauro, queria agradecer a todos os que me permitiram realiza-lo. Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Doutora Solange Muralha, que ajudou a desenvolver todo o trabalho de investigação.

Ao meu co-orientador Matthias Tissot pelo apoio, pelos conhecimentos e boa vontade durante o trabalho desenvolvido no Museu Nacional de Arqueologia.

Ao professor João Coroado pela realização das análises de difracção de raios X e pela disponibilidade em esclarecer qualquer dúvida.

À professora Augusta Lima pelos ensinamentos transmitidos. Ao professor Nuno Leal pela disponibilidade e apoio sempre presentes. Ao professor Rui Silva, membro do CENIMAT, pelas análises de SEM-EDS.

À professora Maria João Melo e à professora Ana Isabel pela realização e interpretação das análises de μ -FTIR.

Ao Doutor Luís Raposo, pela oportunidade de trabalhar no Museu Nacional de Arqueologia, à Margarida Santos e à Rita pelos bons momentos passados no museu.

À Ana Maria, pela disponibilidade demonstrada ao longo destes meses. A todos do Departamento de Conservação e Restauro que de alguma forma me ajudaram e/ou esclareceram dúvidas.

A toda a minha família, principalmente aos meus pais, que me apoiaram incondicionalmente ao longo destes anos.

Aos amigos, Susana, João Barreto, Andreia, Nuno, João Simões e Rogério, que estiveram sempre por perto, dando a sua ajuda e apoio sempre que possível.

A todos, muito obrigada!

Mapas por Microscopia de Raman

Caso de estudo: cerâmicas arqueológicas portuguesas da Idade do Ferro provenientes do Castro de Azougada

Ana Marijke Alves Niessen

Resumo

A microscopia de Raman (μ -Raman) tem desempenhado um papel muito importante no estudo do património cultural, particularmente devido à sua índole não destrutiva. A aquisição de mapas de distribuição química por esta técnica espectroscópica apresenta escassos exemplos na área do património cultural. Neste sentido, o trabalho desenvolvido assentou na obtenção de mapas de exemplos de cerâmicas arqueológicas portuguesas da Idade do Ferro, que identificam a composição mineralógica das amostras e representam a distribuição dessa mesma composição. As cerâmicas arqueológicas portuguesas datadas da Idade do Ferro (início ca.600 a.C.), são provenientes da estação arqueológica de Castro da Azougada, e pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Arqueologia.

Como procedimento pouco usual compararam-se primeiro os resultados com a abordagem tradicional, por análises pontuais. Verificou-se que os mapas forneceram mais informação mineralógica do que a abordagem tradicional. Outro objectivo importante do trabalho desenvolvido foi pesquisar a hipótese de adquirir os mapas com as amostras *in situ*, ao invés de retirar micro-amostras. Esta situação seria deveras vantajosa no estudo do património cultural. No entanto, verificou-se que a informação obtida é menor devido à irregularidade das superfícies. Para complementar e validar os resultados obtidos com a microscopia de Raman recorreu-se à difracção de raios X (DRX), técnica que mais comumente se utiliza neste tipo de estudos. A informação obtida pelos mapas de μ -Raman foi superior à de DRX, com a vantagem de possibilitar a identificação de outras fases não cristalinas. No entanto com μ -Raman não foi possível detectar minerais argilosos e identificar minerais que permitem estimar a temperatura de cozedura. Com os dados obtidos por DRX inferiu-se que as temperaturas de cozimento situar-se-iam entre os 800 e os 1000°C. Para a análise elementar utilizou-se a micro-espectroscopia por fluorescência de raios X de energia dispersiva (μ -FRX), obtendo-se teores de óxido de Si e Al elevados para todas as cerâmicas. Nas cerâmicas de engobe vermelho o teor de CaO e Fe₂O₃ são superiores, o primeiro devido à elevada presença de actinolite, um mineral da família das anfíbolos, e o segundo devido à hematite presente no engobe.

Palavras-chave: mapas por microscopia de Raman, cerâmicas arqueológicas, difracção de raios X, Castro da Azougada, fluorescência de raios X

Raman Microscopy Mappings

Case study: Portuguese archaeological ceramics dated from Iron Age belonging to Castro de Azougada

Ana Marijke Alves Niessen

Abstract

Raman microscopy (μ -Raman) has played an important role in the cultural heritage field, particularly due to its non destructive nature. Nevertheless, Raman mapping acquisition of chemical distribution profiles presents few examples in the study of cultural heritage material. Thus, the work developed in this thesis consisted in acquiring mineralogical maps from samples of Portuguese Iron Age archaeological ceramics, identifying their mineralogical composition and representing its spatial distribution. The archaeological ceramics are Iron Age examples (beginning ca. 600 B.C.), found on the archaeological site of Castro da Azougada, and belong to Museu Nacional de Arqueologia.

As an unusual procedure in this field, the results were first compared with the traditional approach, point-to-point analysis. We verified that the mappings granted more mineralogical information than the traditional approach. Another important goal of the work developed was to check the hypothesis of acquiring the mappings *in situ*, instead of performing micro-sampling. This situation would be very advantageous when studying cultural heritage material. However, the mineralogical information was scarcer with this approach due to the surfaces irregularities. To complement and validate the Raman microscopy results X-ray diffraction (DRX) was applied, a technique commonly used in this kind of studies. The information obtained with μ -Raman mappings was superior to the XRD, with the advantage of identifying non-crystalline phases as well. Nonetheless, μ -Raman did not detect clay minerals and minerals that could allow estimating the firing temperatures. DRX data allowed estimating the firing temperatures as between 800 and 1000°C. For elemental analysis micro X-ray fluorescence spectroscopy (μ -FRX) was used, obtaining high contents of Si and Al oxides for all the samples as expected. The red slip ceramics present a higher content of CaO and Fe₂O₃ comparing with the painted ceramics. The presence of actinolite, an amphibole mineral, is responsible for the higher content of CaO, and the iron oxide hematite is the responsible for the high content of Fe₂O₃.

Key words: Raman microscopy mappings, archaeological ceramics, X-ray diffraction, Castro da Azougada, X-ray fluorescence

Acrónimos

μ-Raman – microscopia de Raman

μ-FRX – micro-espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias

DRX – difracção de raios X

MO – microscopia óptica

μ-FTIR – micro-espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier

MEV – microscópio electrónico de varrimento

EPMA – microssonda electrónica

Índice

1.Introdução	9
1.1. Microscopia de Raman.....	9
1.1.1. Mapas por microscopia de Raman	11
1.2. Cerâmicas do conjunto arqueológico de Castro da Azougada	13
1.2.1. Cerâmica de engobe vermelho	15
1.2.2. Cerâmica pintada	15
2.Procedimento experimental	16
3.Resultados e Discussão	18
3.1. Microscopia de Raman.....	18
3.2. Difracção de raios X.....	29
3.3. Micro-espectroscopia de fluorescência de raios X.....	31
Conclusão	33
Bibliografia	35
Anexos	37
Anexo I – Estatuetas de faiança egípcia	37
Resumo.....	37
1. Introdução.....	37
2. Descrição das estatuetas	38
3. Resultados e discussão.....	39
Conclusão.....	45
Bibliografia.....	46
Anexo II – Condições experimentais	47
Anexo III – Ficha explicativa para a realização de mapas de Raman (<i>Mapping</i>)	49
Anexo IV- Cerâmicas Idade do Ferro	51
Anexo V - Espectros de microscopia de Raman	53
Anexo VI – Mapas de microscopia de Raman	54
Secção	54
<i>In situ</i>	57
Anexo VII – Espectros de difracção de raios X	59
Anexo VIII – Composição das cerâmicas determinada por μ - espectroscopia de fluorescência de raios X	60
Anexo IX – Análises de EPMA para o fragmento da estatueta E556	62
Anexo X – Intervenção de conservação e restauro realizada em 3 peças pertencentes ao conjunto cerâmico de Castro da Azougada, Museu Nacional de Arqueologia	63

Índice de figuras

Figura 1.1	Esquemática dos três processos através dos quais os fótons interagem com a matéria: fenómeno Stokes, fenómeno Rayleigh e fenómeno anti-Stokes.....	10
Figura 1.2	Esquema exemplificativo da formação dos mapas.....	12
Figura 1.3	Mapa geológico de Portugal e implantação do Castro da Azougada.....	13
Figura 1.4	Fragmentos cerâmicos pertencentes ao grupo das cerâmicas de engobe vermelho.....	15
Figura 1.5	Fragmentos cerâmicos pertencentes ao grupo das cerâmicas pintadas.....	16
Figura 3.1	Espectro de microscopia de Raman do quartzo (SiO_4)	18
Figura 3.2	Espectro de microscopia de Raman de albite e oligoclase (plagioclases)	19
Figura 3.3	Espectro de microscopia de Raman de ortoclase e microclina (feldspatos K)	19
Figura 3.4	Espectro de microscopia de Raman de alumina (Al_2O_3)	19
Figura 3.5	Espectro de microscopia de Raman de anatase (TiO_2) e rútilo (TiO_2)	20
Figura 3.6	Espectro de microscopia de Raman da actinolite, mineral preto da família das anfíbolos	21
Figura 3.7	Espectro de microscopia de Raman de hematite (Fe_2O_3)	21
Figura 3.8	Espectro de microscopia de Raman de goetite ($\text{FeO}(\text{OH})$)	22
Figura 3.9	Espectro de microscopia de Raman de Jacobsite (MnFe_2O_4)	22
Figura 3.10	Espectro de microscopia de Raman de carbono	23
Figura 3.11	Espectro de microscopia de Raman de grafite	23
Figura 3.12	Mapa de microscopia de Raman da secção da amostra 2003.16.45 - distribuição das principais fases cristalinas constituintes das cerâmicas	26
Figura 3.13	Mapa de microscopia de Raman da secção da amostra 2002.185.74 - distribuição das principais fases cristalinas constituintes das cerâmicas já com uma variação	26
Figura 3.14	Mapa de microscopia de Raman da secção da amostra 2002.185.74 – associações de minerais	27
Figura 3.15	Mapa de microscopia de Raman da secção da amostra 2003.16.75 – variações nas fases cristalinas presentes nos mapas	27
Figura 3.16	Mapa de microscopia de Raman <i>in situ</i> da amostra 2003.16.45 – distribuição das principais fases constituintes das cerâmicas	28
Figura 3.17	Mapa de microscopia de Raman <i>in situ</i> da amostra 2003.16.75 – análise da decoração vermelha das cerâmicas pintadas	28
Figura 3.18	Mapa de microscopia de Raman <i>in situ</i> da amostra 2003.21.2 – análise da decoração preta das cerâmicas de engobe vermelho	28
Figura 3.19	Diagramas binários relacionando as coordenadas de CaO/SiO_2 e de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de todas as amostras	32

Índice de tabelas

Tabela 1.1	Descrição resumida das principais características referentes às amostras estudadas.....	14
Tabela 3.1	Minerais e espécies amorfas identificadas por μ -Raman em análise pontual e em mapas.....	24
Tabela 3.2	Minerais identificados através dos mapas de μ -Raman, em secção e <i>in situ</i>	25
Tabela 3.3	Minerais detectados por mapas de μ -Raman em secção e por difracção de raios X	29
Tabela 3.4	Minerais detectados por mapas de μ -Raman <i>in situ</i> e por difracção de raios X.....	30
Tabela 3.5	Limites máximos e mínimos calculados na quantificação dos óxidos maioritários constituintes das cerâmicas.....	31

LISTA DOS MINERAIS IDENTIFICADOS NAS CERÂMICAS E SUA COMPOSIÇÃO

Nome	Composição
Anatase	TiO_2
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Anortite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Actinolite	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
Calcite	CaCO_3
Diópsido	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Enstatite	MgSiO_3
Gelenite	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$
Gesso	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Goetite	$\text{FeO}(\text{OH})$
Grafite	C
Hematite	Fe_2O_3
Ilite	$\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Jacobsite	MnFe_2O_4
Magnetite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$
Microclina	KAlSi_3O_8
Montemorilonite	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Monticelite	CaMgSiO_4
Moscovite	$\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Oligoclase	$(\text{Na}, \text{Ca})[\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8]$
Ortoclase	KAlSi_3O_8
Quartzo	SiO_2
Rútilo	TiO_2
Tremolite	$[\text{Ca}_2][\text{Mg}_5][(\text{OH})_2 \text{Si}_8\text{O}_{22}]$

1. Introdução

A aplicação da microscopia de Raman ao estudo do património cultural é relativamente recente. No caso específico das cerâmicas arqueológicas, a técnica tem sido utilizada na caracterização dos minerais constituintes das peças, que pode ser realizada em amostras ou *in situ*. Além da análise pontual, mais comumente utilizada, a microscopia de Raman possibilita ainda a análise por mapas, permitindo obter informação não só acerca da natureza química dos constituintes da peça cerâmica, como ainda da sua distribuição espacial na área analisada. Sendo uma técnica recente, os mapas de Raman não foram ainda adoptados na generalidade dos estudos referentes à caracterização de peças de valor cultural, arqueológico e artístico, pelo que se pretende aqui fazer uma comparação entre as potencialidades desta técnica relativamente à análise pontual, também por Raman, e ainda relativamente a outras técnicas analíticas geralmente utilizadas em estudos deste tipo, como a difracção de raios X e a fluorescência de raios X.

A análise de cerâmicas utilizando mapas de Raman foi já experimentada por (Tanevska, Colombam, et al, 2009) [1], recorrendo à recolha de amostras e sua preparação em pastilha com o objectivo de fazer a identificação dos constituintes do corpo cerâmico. Desta forma, a microscopia de Raman foi utilizada numa vertente micro destrutiva, à semelhança da maioria das técnicas analíticas utilizadas para aceder à constituição mineralógica e química de cerâmicas, assim como à sua tecnologia de fabrico.

A amostragem, ainda que de dimensões mínimas, é algo que se pretende evitar sempre que possível, uma vez que leva a uma perda insubstituível de material da peça arqueológica [2]. Neste sentido, privilegiou-se neste trabalho a utilização da microscopia de Raman *in situ*. Os mapas foram adquiridos em secção transversal e na secção dos próprios fragmentos, comparando-se os resultados obtidos nos dois casos, com o intuito de perceber se esta técnica pode ser considerada como uma hipótese na análise não destrutiva de objectos cerâmicos em lugar das técnicas mais comuns. A escolha de cerâmicas da estação arqueológica do Castro da Azougada para este estudo prendeu-se em grande parte com a intenção de explorar esta técnica aplicada ao estudo de um tipo de material que constitui parte dos objectos da nossa herança cultural.

1.1. Microscopia de Raman

A microscopia de Raman tem sido muito aplicada no estudo do património artístico nos últimos 30 anos principalmente devido à sua índole não destrutiva. Outras vantagens apresentadas incluem a sua grande especificidade, a possibilidade de realizar as análises *in situ*, sem preparação inicial da amostra, a sua elevada resolução espacial (≥ 1 nm) e espectral (≥ 1 cm^{-1}), bem como a sua transportabilidade (ou em alguns casos, portabilidade). Embora seja uma técnica com vantagens aliantes no que toca ao estudo de objectos em que a amostragem por vezes se torna impossível, apresenta alguns problemas tais como: 1) fluorescência, provocada por impurezas ou pela amostra que sobrepõe-se ao sinal de Raman; 2) o efeito Raman é muito fraco, necessita de instrumentação sensível e altamente optimizada; 3) não pode ser utilizado na análise de metais e ligas metálicas; 4) exposição prolongada da amostra ao laser ou a utilização de uma potência demasiado elevada podem provocar a destruição ou a degradação da mesma a uma escala micrométrica [3].

A versatilidade da técnica aumentou com o acoplamento de um microscópio óptico, permitindo a análise selectiva de componentes de amostras heterogéneas a uma escala nanométrica, reduzindo a quantidade de amostra necessária [4]. Os fótons que vão interagir com a matéria são depois recolhidos pela objectiva do microscópio, seleccionados por uma rede de difracção e finalmente detectados por uma câmara CCD (charge coupled device) [5].

Seguidamente explicar-se-á o efeito Raman sucintamente. Quando a radiação interage com a matéria, parte dessa radiação vai ser absorvida, reflectida, ou transmitida. Uma pequena parte da radiação é dispersa, interagindo com a amostra através do campo oscilatório dos fótons que penetram, levando as moléculas afectadas a um estado excitado “virtual” que é muito instável. Este fenómeno só ocorre para frequências específicas, características das ligações moleculares. Uma vez que o estado excitado virtual é altamente instável, as moléculas voltam instantaneamente ao nível fundamental através de três processos diferentes: fenómeno Rayleigh, fenómeno de Stokes e de anti-Stokes [4]. São estes dois últimos que caracterizam a espectroscopia de Raman (figura 1.1). No caso do fenómeno de Stokes, o fóton disperso apresenta uma frequência menor que a do fóton de excitação, pois a molécula retorna a um nível vibracional excitado do estado electrónico fundamental. Ao invés, no fenómeno de anti-Stokes, o fóton disperso apresenta uma frequência maior que a do fóton de excitação, pois a molécula já partiu de um nível vibracional excitado do estado electrónico fundamental, mas retornando ao estado vibracional fundamental. Apesar de ambos provocarem o efeito Raman, geralmente apenas o fenómeno Stokes é utilizado, pois a intensidade é maior do que para o fenómeno anti-Stokes [6].

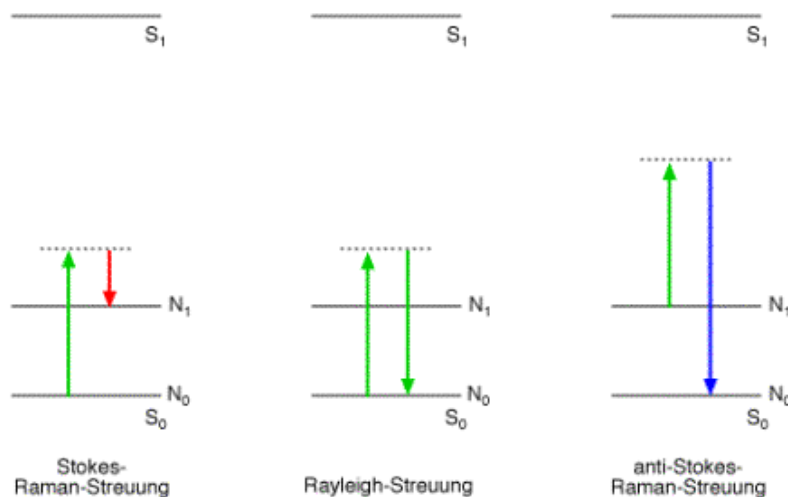


Figura 1.1 – esquematização dos 3 processos através dos quais os fótons interagem com a matéria; da esquerda para a direita: fenómeno stokes, fenómeno Rayleigh e fenómeno anti-Stokes [3].

Nesta técnica são detectadas as vibrações moleculares e cristalinas latentes, o que a torna sensível à composição, ligação, ambiente químico, fase e estrutura cristalina da amostra. Estas características tornam-na um método excepcional para a identificação de moléculas em qualquer estado físico [5]. A capacidade de conseguir distinguir minerais da mesma família ou com a mesma composição química e a detecção de fases amorfas não detectáveis com as técnicas mais comumente usadas no estudo de materiais cerâmicos, para além das restantes vantagens que

apresenta, tornam a microscopia de Raman uma técnica muito útil neste tipo de estudos em complemento com outras.

1.1.1. Mapas por microscopia de Raman

Recentemente assistiu-se a um desenvolvimento de técnicas de *imaging* por espectroscopia de Raman, conduzindo a novas possibilidades de uma caracterização bidimensional de amostras [7]. A aquisição de mapas permite visualizar a distribuição espacial de fases (inorgânicas e orgânicas) numa amostra de acordo com coordenadas definidas. Esta funcionalidade tem-se mostrado muito vantajosa em estudos de diversas naturezas, em diferentes áreas tais como: farmacêutica, biomédica, materiais cerâmicos industriais, etc. [7].

Existem pelo menos 3 tipos disponíveis de aquisição de mapas – *point-by-point*, *static line-scanning* e *dynamic line-scanning*¹. Uma plataforma automatizada (x,y) é necessária para mover a amostra. O mapa *point-by-point*, característico do equipamento de Raman utilizado para a realização deste trabalho, caracteriza-se, como o próprio nome indica, por realizar a imagem espectral ponto a ponto com um incremento entre cada ponto constante. Para cada ponto é adquirido um espectro que corresponderá a um pixel do mapa final. Apresenta a desvantagem de ser uma análise lenta e encontra-se limitada pelo rigor mecânico da plataforma motorizada x,y [7]. O mapa *static line-scanning* representa um melhoramento da análise anterior, onde o tempo de análise é reduzido substancialmente uma vez que a imagem espectral é obtida linha a linha, permitindo a utilização de potências de laser superiores sem danificar a amostra. No entanto perde-se alguma confocalidade. A diferença para o mapa *dynamic line-scanning* está em que a aquisição de espectros numa linha é constante, em simultâneo com a deslocação da amostra [7].

Como já foi referido, a principal vantagem na utilização de mapas de Raman no estudo de compostos/materiais/amostras está na possibilidade de se aceder à distribuição espacial dos seus constituintes. A imagem obtida pode reflectir 3 componentes da amostra seleccionados de acordo com o que se pretende interpretar, ou assinalar subtis variações numa banda específica, relevante para o sistema estudado. A análise também pode ser realizada temporalmente (unidade t) ou em profundidade (eixo z). Seguidamente delinear-se-á uma descrição sucinta de um procedimento de mapa, com ênfase no sistema estudado.

Em primeiro lugar o utilizador determina a área de análise que de acordo com o tipo de análise poderá ser uma linha ou uma área geométrica (quadrado, círculo, etc), e a sua dimensão. Em materiais heterogêneos haverá uma necessidade de analisar áreas maiores para se obter uma melhor representatividade dos seus constituintes ou realizar um número mais elevado de mapas. A área a analisar poderá ultrapassar a imagem dada pela câmara.

O número total de pontos a analisar num mapa vai depender do incremento escolhido. Este parâmetro é definido em todas as coordenadas escolhidas (x,y,z ou t) e a sua unidade também difere

¹ A nomenclatura utilizada para designar as técnicas de aquisição de mapas foi mantida no original inglês. Não existe nenhuma convenção de tradução destes termos para a língua portuguesa.

de acordo com a coordenada. Para o estudo efectuado apenas se analisaram áreas em x e y com o incremento em unidades de micrómetro. Quanto menor o incremento maior o número de espectros adquiridos. Uma vez que são analisados vários pontos dentro de uma área, a possibilidade de detecção de vários compostos numa só análise aumenta.

A imagem espectral final é um conjunto de espectros, cada um associado a um ponto (ou coordenada) do mapa (figura 1.2). Dos espectros adquiridos formam-se os mapas finais. Como os espectros estão associados a determinadas coordenadas facilmente se consegue formar uma imagem com a distribuição dos compostos [8]. No estudo efectuado seguiu-se a distribuição de três compostos diferentes. A imagem final é baseada na posição de banda escolhida para cada composto, posição esta que é assinalada por um cursor. Os cursores apresentam as cores vermelha, azul e verde (figura 1.2). O mapa final resulta da distribuição destas três cores. É possível analisar a intensidade relativa de cada composto através da diferença de intensidade de cada cor.

A informação obtida com esta técnica torna-se mais completa do que a obtida por XRD, no sentido em que nos dá a distribuição espacial dos minerais para além da sua identificação. Assemelha-se à conseguida por lâmina delgada, não necessitando no entanto de uma grande preparação da amostra. A sua aplicação no estudo de cerâmicas arqueológicas permite aceder à sua composição estrutural, complementando desta forma as análises química e mineralógica.

No anexo III podem consultar-se os vários passos necessários a dar para a elaboração de um mapa.

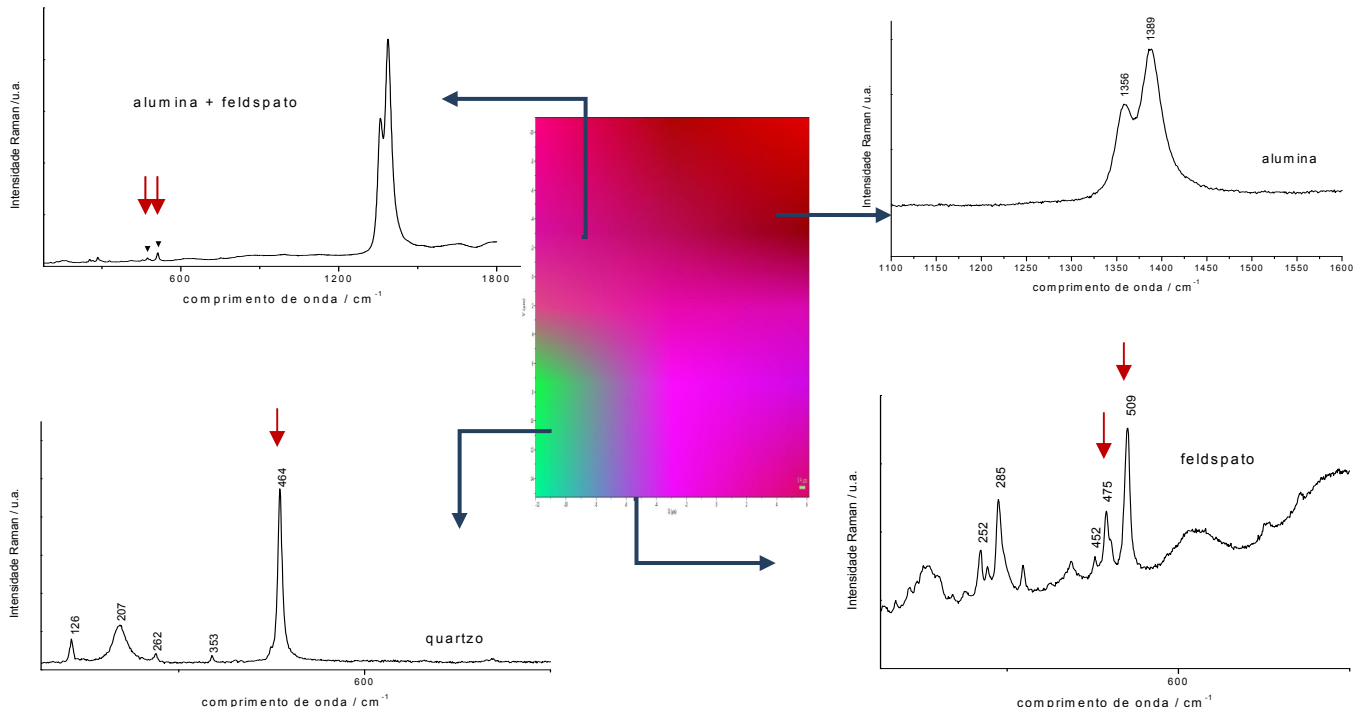


Figura 1.2 – esquema exemplificativo de como se formam os mapas

1.2. Cerâmicas do conjunto arqueológico de Castro da Azougada

A estação arqueológica de Castro da Azougada (próximo de Moura, distrito de Beja) situa-se numa zona de relevo irregular composta por diversos cabeços e serras, sendo que a estação encontra-se num cabeço com cerca de 119m. Esta zona denominada de Baixo Ardila encontra-se rodeada pelas serras de Barrancos a este, Serra do Ficalho a sul e as serras da Adiça e Preguiça a sudoeste. Localizando-se mais exactamente próximo da foz do Rio Ardila, no ponto em que desagua no Rio Guadiana, ficando na margem esquerda de ambos os rios [9] (figura 1.3). A sua constituição geológica da região de Moura é dominada por rochas ígneas e metamórficas, com algumas formações xistosas (metamorfismo de rochas plutónicas, podem ser denominados de xistos azuis ou verdes consoante tenham minerais azuis ou verdes, respectivamente, na sua composição [10]) e graníticas [9] (o quartzo e feldspatos constituem cerca de 85 a 95% da composição total, tendo como minerais acessórios a biotite, a moscovite e anfíbolos [10]).

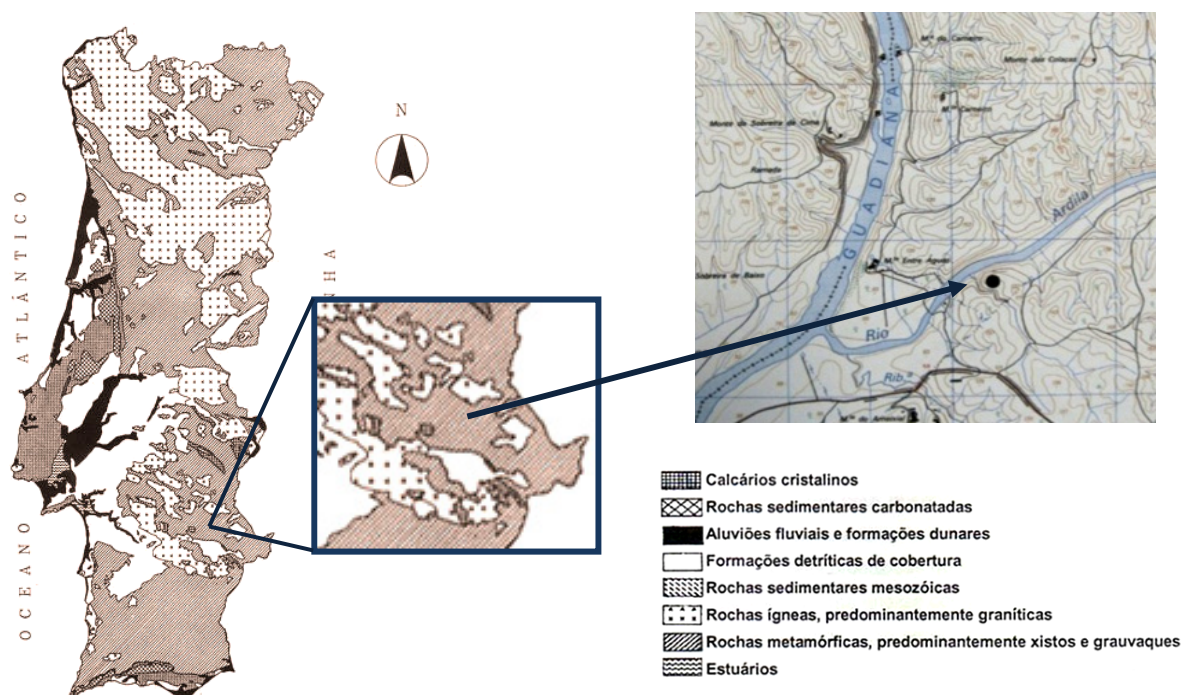


Figura 1.3 – mapa geológico de Portugal [26] e implantação do Castro da Azougada em excerto da Carta militar de Portugal 501 – 1:25 000

Em 1943 Manuel Heleno e José Frago de Lima, iniciam a escavação do castro, prolongando-se até 1953 [9]. Nas várias campanhas arqueológicas realizadas no local foi encontrado um vasto e diverso conjunto de objectos cerâmicos, os quais foram estudados por Ana Ganhão Antunes em 2005, no âmbito da sua tese de mestrado. Antunes fez uma divisão do mesmo em 8 tipos de fabrico (tipo de pasta cerâmica utilizada), 26 tipos de engobe² e 8 categorias cerâmicas (cerâmica de engobe vermelho, cerâmica cinzenta, cerâmica de cozedura redutora e engobe cinzento, cerâmica de cozedura redutora e engobe castanho, cerâmica de cozedura oxidante, cerâmica pintada, cerâmica

² Suspensão fluida de argila em água e se necessário com outros materiais misturados, tem como principal função a alteração da cor do corpo cerâmico; os seus constituintes são escolhidos de forma a garantir uma baixa contracção e uma boa aderência à pasta cerâmica [11].

manual e ânforas). Os diferentes tipos de fabrico e de engobe entrecruzam-se com as várias categorias cerâmicas, mostrando assim a diversidade de objectos encontrados.

Neste trabalho foram estudados 8 conjuntos de fragmentos diferentes, totalizando 18 fragmentos. Dos vários objectos disponíveis procurou-se escolher os mais representativos do conjunto de Castro da Azougada. Todos apresentam decoração pintada de dois tipos, cerâmica de engobe vermelho grafitada e cerâmica pintada. As pastas cerâmicas são as que maiores diferenças apresentam mesmo a olho nu. A tabela 1.1 apresenta uma descrição resumida das principais características referentes às amostras estudadas, de acordo com a metodologia descrita por Prudence Rice em *Pottery Analysis*, uma obra de referência em arqueometria [11]. Fotografias mais pormenorizadas dos vários conjuntos cerâmicos podem ser vistas no anexo IV.

Tabela 1.1 – descrição resumida das principais características referentes às amostras estudadas. As atmosferas foram deduzidas pelo método descrito em *Pottery Analysis* Coz: cozimento; arrf: arrefecimento.

Amostras	Pasta	Atmosfera	Decoração
2002.185.73	Interior cinzento	Coz. – insuficientemente oxidante ou redutora	Risca abaixo do bordo feita a vermelho escuro
	Exterior laranja	Arrf - oxidante	
2002.185.74	Interior cinzento	Coz. - insuficientemente oxidante ou redutora	Risca ao longo do bordo feita a vermelho escuro
	Exterior laranja	Arrf - oxidante	
2003.16.44	Interior e exterior laranja	Atms de cozedura e arrefecimento oxidantes	Risca mais grossa como que a contornar o corpo da qual saem linhas curvas, a vermelho escuro
2003.16.45	Interior e exterior laranja	Atmosfera de coz. e arrf oxidantes	Risca grossa como que a contornar o corpo, a vermelho escuro
2003.16.75	Pasta branca	?? ??	Ricas curvas, estreitas, avermelhadas
2003.41.1	Interior preto	Coz. redutora	Riscas pretas, perto do bordo e mais abaixo próxima da base
	Exterior vermelho escuro	Arrf. oxidante	
2003.21.2	Interior preto	Coz. redutora	Riscas pretas, perto do bordo e mais abaixo próxima da base
	Exterior vermelho escuro	Arrf. oxidante	
51.252	Pasta amarelada	Coz e arrf oxidantes	Riscas em semi-circulo que se entrecruzam, a vermelho escuro

1.2.1. Cerâmica de engobe vermelho

Este tipo de cerâmica é caracterizado por apresentar o corpo cerâmico revestido por um engobe vermelho [composto por argila vermelha (rica em óxidos de ferro), água e possivelmente feldspatos para que a solução possua propriedades próximas do corpo cerâmico] posteriormente decorado com bandas negras de grafite (figura 1.4). Encontra-se escassamente caracterizada entre os vários repertórios artefactuais, sendo normalmente incluída nos conjuntos de cerâmica brunida devido ao aspecto brilhante ou metálico de tonalidade cinzenta [9].



Figura 1.4 - fragmentos cerâmicos pertencentes ao grupo das cerâmicas de engobe vermelho

A técnica de decoração com grafite consiste na diluição do pó de grafite num líquido e depois aplicado a pincel ou com um pequeno pau. Um estudo realizado sobre este tipo de cerâmica proveniente das regiões bretãs e alsacianas indicam a utilização de uma mistura de pó de grafite com clara de ovo ou com cinza e água; posteriormente as peças eram submetidas a uma temperatura de cozedura entre os 800 e os 850 °C, em ambiente neutro ou ligeiramente redutor [9]. No

entanto, experiências realizadas por Jesus Valiente Malla, na tentativa de compreender como se realiza a técnica, defendem a aplicação da grafite pós-cozedura, visto que esta volatiliza acima dos 300°C [12].

No que se refere às peças de Castro da Azougada, estas receberam uma cobertura total de engobe vermelho sobre o qual se aplicaram as bandas grafitadas. Nalguns casos estas bandas aparentam estar sobrepostas a uma pintura de coloração negra, ampliando o efeito estético. O método de produção é outro aspecto que as torna diferentes, normalmente cerâmicas com este tipo de decoração eram produzidas manualmente, o que não acontece nestas cerâmicas que foram produzidas em torno [9].

1.2.2. Cerâmica pintada

A cerâmica pintada do conjunto de Castro da Azougada corresponde a épocas de ocupação mais tardias do local, a partir de meados do séc. V a.C., assemelhando-se a sua morfologia e decoração à denominada cerâmica Ibérica [9]. A cerâmica Ibérica caracteriza-se por possuir um corpo cerâmico mais homogéneo, com uma coloração entre laranja e amarelo claro. A decoração baseia-se no desenho de motivos geométricos concêntricos e linhas, conjugados de diferentes formas, em tom vermelho escuro ou grená sobre um fundo claro [13, 14].



Figura 1.5 – fragmentos cerâmicos pertencentes ao grupo das cerâmicas pintadas

Os objectos cerâmicos variam em forma, tendo sido utilizados essencialmente para a armazenagem de médio e grande volume [9]. Apesar de a geometria ser a base da decoração, esta divide-se em 2 grupos: bandas horizontais paralelas de espessura variada e temas circulares dispostos em faixas horizontais espartilhadas ou em bandas às quais juntar-se-iam linhas horizontais em ziguezague. A coloração é essencialmente monocromática, baseada na aplicação de uma camada pictórica vermelho acastanhada ou mais grená, sobre um engobe castanho claro ou amarelado (figura 1.5) [9].

2. Procedimento experimental

A identificação dos minerais fez-se através da microscopia de Raman (μ -Raman) como análise pontual e em mapas. A análise pontual realizou-se em todas as secções e fragmentos, incluindo as áreas onde se adquiriram os mapas. Exceptuando os mapas realizados na decoração dos fragmentos, todos os restantes mapas adquiridos *in situ* foram feitos na secção do fragmento, para se poder comparar os dados obtidos nos mapas adquiridos em secção. As zonas de análise foram escolhidas consoante o número de fases cristalinas presentes, pretendendo detectar o maior número destas nos mapas. A regularidade das superfícies também influenciou a escolha. A disponibilidade do aparelho e o tempo de análise limitaram o tamanho das áreas de análise em geral, sendo muito pequenas relativamente à amostra, no entanto é possível analisar áreas de maiores dimensões. O número de mapas adquiridos foi limitado por estes dois factores.

A análise mineralógica foi complementada com difracção de raios X (DRX), técnica analítica muito utilizada em estudos desta natureza. Para além da necessidade normal de complementaridade de técnicas, neste caso essa necessidade estava reforçada uma vez que a microscopia de Raman não é das técnicas mais utilizadas no estudo material de objectos cerâmicos. Para a análise elementar quantitativa utilizou-se a micro-espectroscopia de fluorescência de raios X (μ -FRX). A relação entre objectos consegue-se com os dados que se adquirem, dados estes que servirão não só para os objectos em questão mas para outros estudos que se façam de objectos semelhantes ou com a mesma proveniência. Nestas duas técnicas as cerâmicas foram analisadas em forma de pastilhas prensadas, com uma moagem prévia da amostra.

Microscopia de Raman (μ -Raman)

As análises por microscopia de Raman foram feitas utilizando um espectrómetro dispersivo da marca Horiba Jobin Yvon, modelo LabRaman 300. As linhas de excitação utilizadas foram: 1) laser HeNe

com linha de excitação de 632.8 nm e potência de 17mW. A focagem do laser foi realizadas com objectivas Olympus de 50x e 100x, e no caso das análises *in situ*, uma objectiva de 50x de longo alcance. Em média realizaram-se:

- Pontual → 10 segundos de tempo de acumulação, entre 5 e 7 acumulações
- Mapas → 15 segundos de tempo de acumulação e 15 acumulações para cada ponto do mapa

Os valores de análise determinados para os mapas são superiores aos da análise pontual, para uma boa resolução dos espectros, aumentando assim a probabilidade de aquisição de espectros com um bom sinal.

As secções transversais foram montadas em resina fotopolimerizável Technovit® 2000LC e posteriormente cobertas com verniz fotopolimerizável Technovit®. Foi necessário um molde com ca.2,5cm de diâmetro e uma lâmpada de luz UV para polimerizar a resina e o verniz. No fim poliu-se a superfície com lixas Micromesh®.

Micro espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva (μ -FRX)

Na análise da composição química das pastas cerâmicas e faianças utilizou-se um espectrómetro ArtTax® dispersivo de energias com alvo de molibdénio e um feixe de 70 μ m de diâmetro. Este aparelho detecta apenas elementos com número atómico superior a 12. As condições de análise foram: tensão de 40kV, intensidade de 600 μ A, tempo de aquisição 360s em atmosfera de hélio.

Para a análise quantitativa seguiu-se o método dos parâmetros fundamentais, utilizando-se os padrões NIST 98b e NIST 679. A desconvolução dos espectros fez-se no programa WinAxil e para quantificação utilizou-se o software Winfund. Para informação sobre a natureza dos padrões consultar anexo VIII.

Difracção de raios X (DRX)

As análises de difracção de raios X realizaram-se com um goniómetro Philips X'Pert PW 3040/60 com radiação CuK α . As condições de análise foram 30mA e 5 kV, fenda de divergência automática, monocromador de grafite e velocidade de registo 1° (2 θ)/min.

Microscopia Óptica (MO)

A observação por microscópio óptico fez-se por meio de um microscópio óptico Zeiss, Axioplan 2 Imaging com uma câmara digital Nikon DXM1200F acoplada. Foram utilizadas as objectivas 10x e 20x.

3. Resultados e Discussão

A microscopia de Raman, na sua vertente de mapa foi explorada na caracterização mineralógica das cerâmicas de Castro da Azougada. Os fragmentos foram analisados em secção transversal e *in situ*, ambos por análise pontual e posteriormente por mapas *point-by-point*. Para avaliar as potencialidades de uma abordagem por mapas de Raman, compararam-se primeiro os resultados obtidos por análise pontual e por mapas (Tabela 3.1), saliente-se que a análise pontual realizou-se em toda a secção e fragmentos, incluindo as áreas onde se adquiriram os mapas. Seguidamente compararam-se os resultados obtidos com os mapas em secção e *in situ*. Esta última situação seria a ideal em estudos que envolvam o património cultural pela natureza não destrutiva do processo de análise (Tabela 3.2). Por último, a difracção de raios X foi também utilizada para detectar as fases minerais das cerâmicas, e os resultados comparados com os obtidos por mapas de μ -Raman (Tabelas 3.3 e 3.4). Em cada amostra foram analisados vários pontos até se obter alguma consistência dos dados obtidos. A observação da heterogeneidade por microscopia óptica pode ser consultada no anexo IV.

Primeiramente discutir-se-ão alguns minerais relevantes encontrados por ambas as técnicas (μ -Raman e DRX) e posteriormente as comparações referidas acima.

3.1. Microscopia de Raman

O quartzo (figura 3.1) e os feldspatos, sendo os minerais principais da composição de cerâmicas estão presentes em todas as amostras. Foi possível a discriminação entre feldspatos potássicos (microclina e ortoclase) e plagioclases (albite e oligoclase), os dois principais grupos de feldspatos. Os espectros correspondentes podem ver-se nas figuras 3.2 e 3.3.

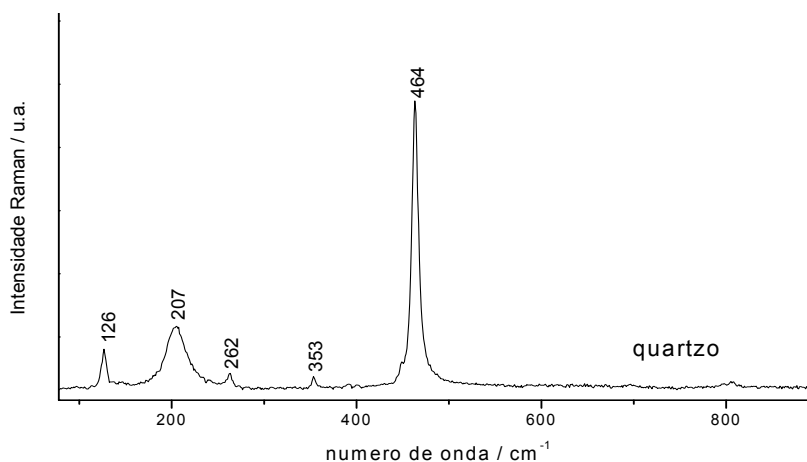


Figura 3.1 – Espectro de Raman do quartzo, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

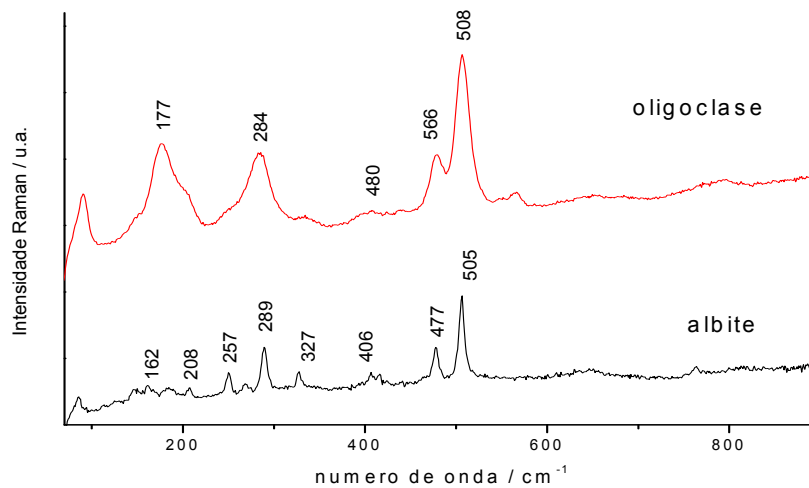


Figura 3.2 – Espectro de Raman de albite e oligoclase (plagioclases), onde se podem ver as bandas características dos dois minerais. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

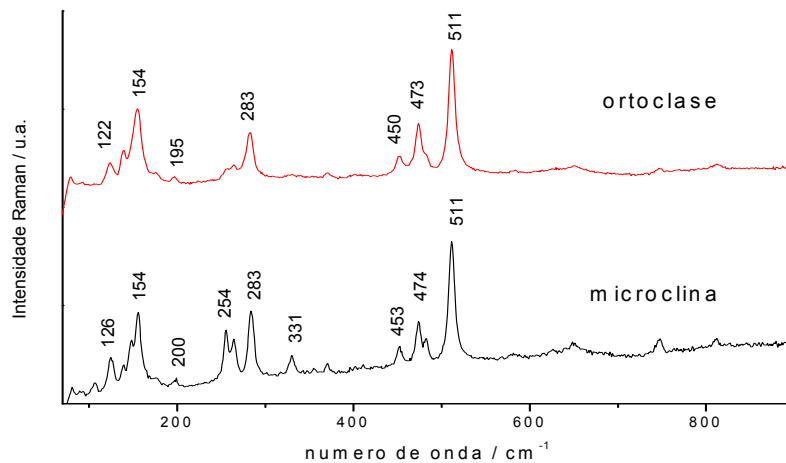


Figura 3.3 – Espectro de Raman de ortoclase e microclina (feldspatos K), onde se podem observar as bandas características dos dois minerais. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

O óxido de alumínio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ou alumina), é detectado em praticamente todas as amostras. Os espectros obtidos referem-se a esta espécie cristalina em particular [2] sem evidência de outras fases de Al_2O_3 . Normalmente este mineral apresenta duas bandas características no intervalo 1100 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} [2], como se pode ver na figura 3.4.

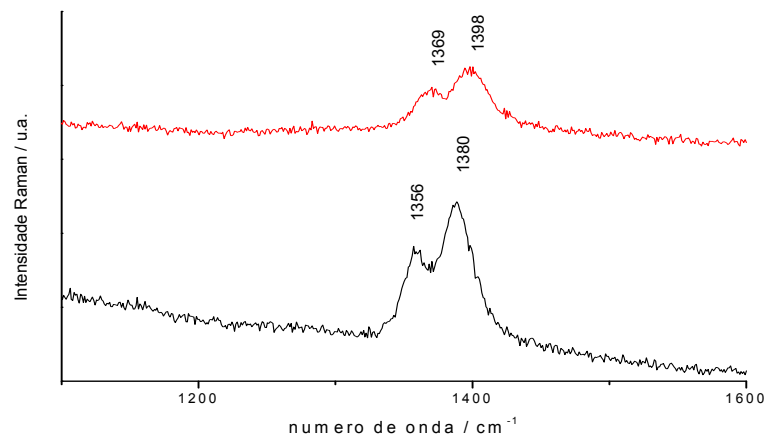


Figura 3.4 – Espectro de Raman de alumina (Al_2O_3), onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

O dióxido de titânio (IV), TiO_2 , foi identificado em duas versões polimorfas: anatase e o rútilo (figura 3.5). O primeiro foi observado em todas as amostras, estando usualmente associado aos minerais argilosos. Embora as argilas possam originar espectros de Raman, são no entanto sinais fracos e dispersadores fortes como a anatase sobrepõem-se sempre [15]. O rútilo foi detectado em apenas quatro amostras. Na amostra 2002.185.74 obteve-se um espectro com as bandas características de ambos os minerais. A anatase e o rútilo são minerais comuns em argilas e outros minerais presentes em cerâmicas. De referir que após aquecimento, a anatase poder-se-á converter em rútilo [16].

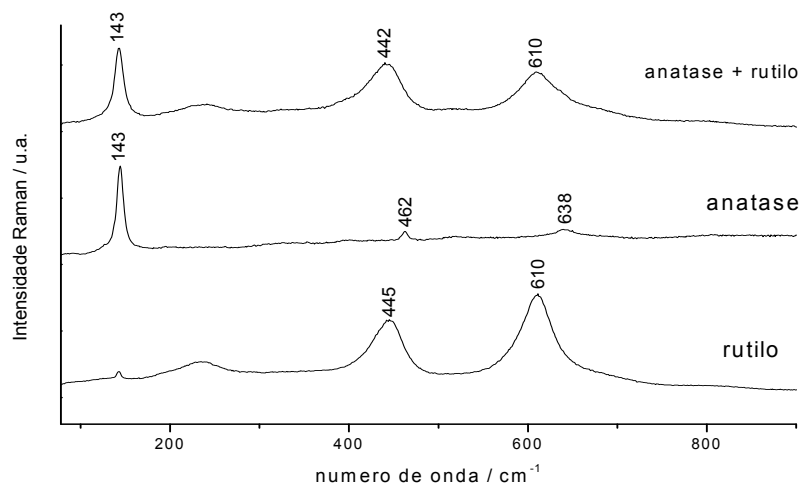


Figura 3.5 – Espectro de Raman de anatase (TiO_2) e rútilo (TiO_2), onde se podem observar as bandas características destes minerais. Na amostra 2002.185.74 obteve-se um espectro de anatase misturada com rútilo. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra:1mW

A calcite é detectada esporadicamente em apenas duas amostras, podendo estar relacionada com o uso de um fundente de cálcio. O gesso é detectado na amostra 2002.185.74 e está frequentemente associado às argilas (os espectros relativos a estes minerais podem ser consultados no anexo V). O processo de enterramento das cerâmicas também poderá contribuir para a existência destes minerais.

De extrema relevância para a determinação das matérias-primas das cerâmicas e proveniência foi a descoberta de minerais da família das anfíbolos, a actinolite e a tremolite. A detecção por μ -Raman e também por XRD é quase exclusiva das amostras 2003.41.1 e 2003.21.2, as cerâmicas de engobe vermelho. A observação ao microscópio óptico revela um corpo cerâmico bastante heterogéneo com um grande número de inclusões verde-escuro. A actinolite (figura 3.6) é uma anfíbola com esta tonalidade e característico dos xistos verdes e xistos de anfíbola, rochas abundantes na região de Castro de Azougada [10]. A presença de anfíbolos pode remeter para a possível utilização de matérias-primas provenientes do local em que as cerâmicas foram escavadas, no entanto é necessário realizar um estudo de proveniência.

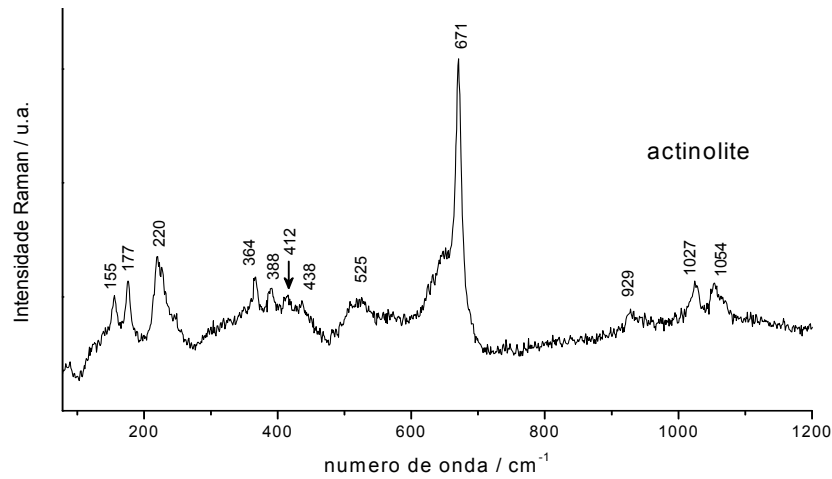


Figura 3.6 – Espectro de Raman da actinolite, um mineral preto da família das anfíbolos, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

A coloração alaranjada das denominadas cerâmicas pintadas e a coloração vermelha escura das cerâmicas de engobe vermelho é consequência da presença de óxidos/hidróxidos de ferro, nomeadamente a hematite (Fe_2O_3) e a goetite ($\text{FeO}(\text{OH})$); a hematite (figura 3.7) é também utilizada na decoração das riscas vermelhas escuras realizadas nas cerâmicas pintadas e no engobe vermelho das cerâmicas de engobe vermelho. A goetite (figura 3.8) aparece nas amostras 2003.16.44, 2003.16.45, 2003.16.75 e 2003.21.2. Na amostra 2003.21.2 foi identificada a presença de jacobsite (figura 3.9), MnFe_2O_4 , uma espinela que forma soluções sólidas com a magnetite.

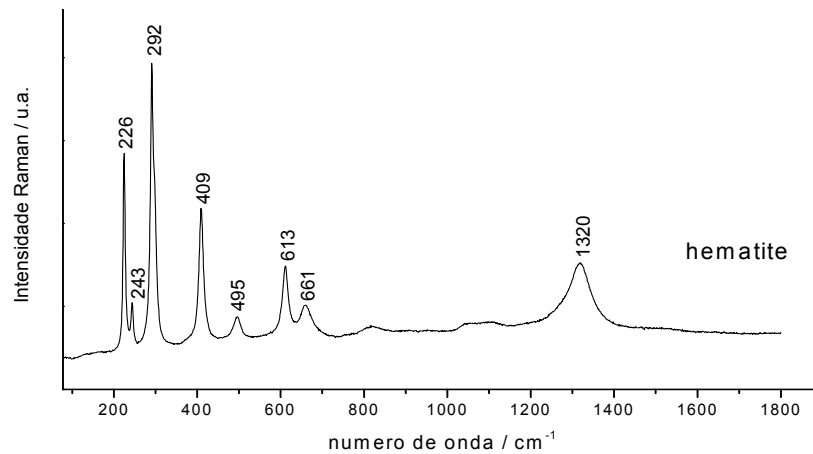


Figura 3.7 – Espectro de Raman de hematite, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

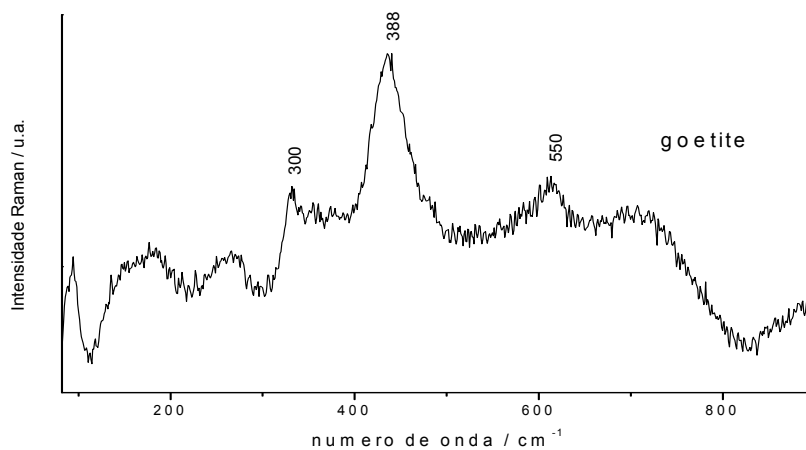


Figura 3.8 – Espectro de Raman de goethite, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

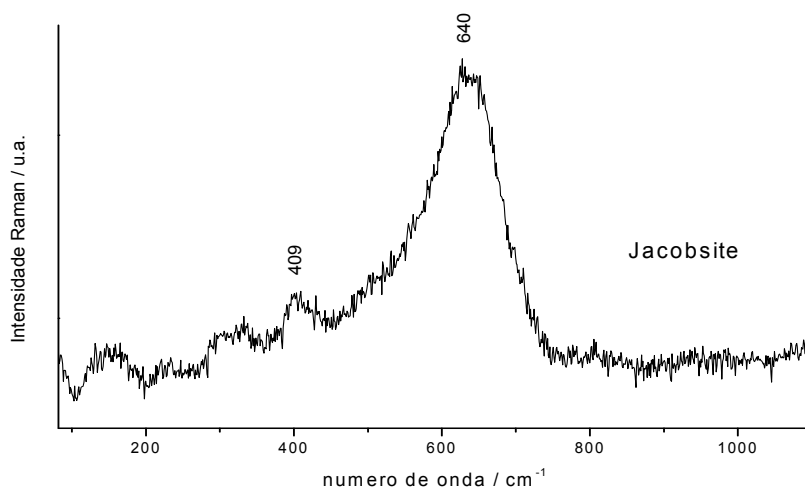


Figura 3.9 – Espectro de Raman de Jacobsite, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

Compostos à base de carbono (figura 3.10) são detectados a maior parte das vezes como impurezas, (espectros de μ -Raman que revelam as bandas características do carbono amorfo). Já o mineral grafite (figura 3.11) é detectado nas amostras 2003.41.1 e 2003.21.2 como componente principal da decoração preta. Num mapa realizado nesta decoração negra encontrou-se associado ao dióxido de titânio, na forma de anatase e rútilo (figura 3.18), que poderá estar relacionado com a utilização de argilas na tinta base, procedimento comum na pintura de cerâmicas [11].

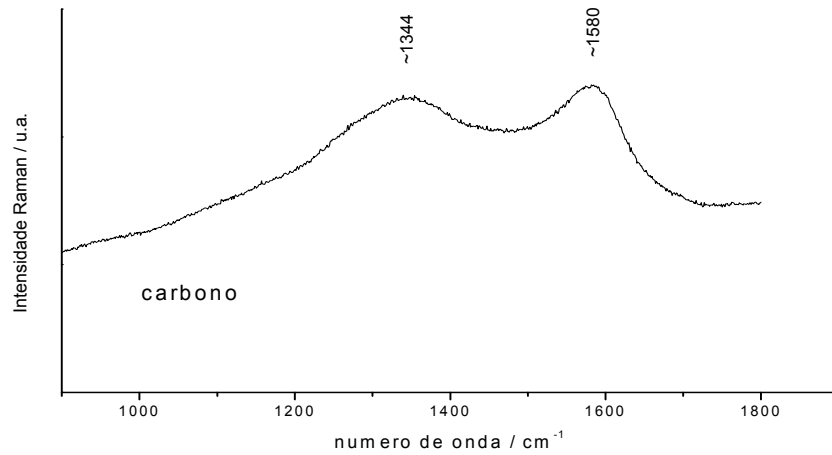


Figura 3.10 – Espectro de Raman de carbono, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

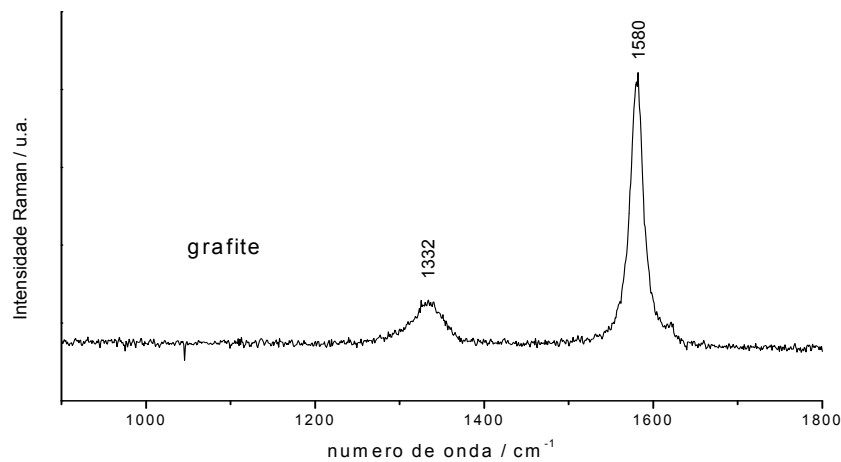


Figura 3.11 – Espectro de Raman de grafite, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra: 1mW

A tabela 3.1 apresenta os minerais detectados por μ -Raman por uma análise pontual e uma análise por mapas (os minerais cujos espectros não estão apresentados aqui podem ser consultados no anexo V). A identificação dos minerais foi realizada tanto nas amostras em secção transversal como *in situ*. Verificou-se um número mais elevado de atribuições através da análise dos mapas de Raman do que a tradicional abordagem pontual. O software utilizado para a composição dos mapas apresenta uma opção que possibilita a separação de todos os espectros adquiridos. Analisando cada um desses espectros é possível identificar mais espécies químicas do que uma análise global do mapa (para mais informação consultar anexo III). No entanto algumas espécies apenas foram detectadas pela análise pontual, havendo uma complementaridade de resultados. Com o objectivo final de apresentar uma visão global da composição das cerâmicas, poder-se-á concluir que a aquisição de mapas por μ -Raman é mais vantajosa neste caso particular. Comparando com a análise pontual, os mapas permitem identificar um número mais elevado e abrangente de minerais com menos análises.

Tabela 3.1 – Minerais e espécies amorfas identificadas por μ -Raman em análise pontual (P) e em mapas (M); ND indica, respectivamente, plagioclases ou feldspatos não atribuídos, onde se identificou a assinatura destes grupos sem identificar o mineral em particular

Raman	2002.185.73	2002.185.74	2003.16.44	2003.16.45	2003.16.75	2003.41.1	2003.21.2	51.252	
Anatase	M	M	M	M	P M	P M	M	M	
Rútilo	P M	M		P	M				
Anatase + Rútilo		P							
Alumina	P	P M	P M	P M		M		P M	
Actinolite (anfíbola)		P	P	M	M	P M	P M		
Calcite	M						P		
Gesso		P							
Compostos à base de C			P M	P	P	P	P	P	
Grafite					P M	P	P M		
Feldspatos	Albite	M	M	P M	P M	P M	M	P M	
	Oligoclase		M		M	M			
	Plagioclase (ND)		PM		P		P	P	
	Microclina	M	M	P M	P M	P M			
	Ortoclase	M	M	M	M				
	Feldspato (ND)	M P	M P	M	M P	P M	M P	M P	P M
	Hematite	P M	P M	P	P M	P M	P M	P M	P
Goetite			P	P	P		M		
Jacobsite						P M	P		
Quartzo	P M	P M	P M	P M	P M	P M	P M	P M	

Para além da detecção dos minerais é possível visualizar a distribuição espacial dos mesmos. Inicialmente realizaram-se os mapas em secções dos fragmentos cerâmicos, passando depois para mapas nos próprios fragmentos. O tamanho das áreas e o incremento variaram consoante a amostra (homogénea *versus* heterogénea) e também se o mapa foi realizado *in situ* ou em secção (para os mapas *in situ* as áreas determinadas foram maiores na tentativa de abranger uma área com mais zonas regulares, facilitando assim a identificação dos minerais). A diferença de tamanho entre as áreas realizadas em secção ou entre as áreas realizadas *in situ* prendeu-se com o tempo de análise e com a disponibilidade do aparelho. Na tabela 3.2 estão indicados os minerais que foram detectados nos mapas, diferenciando se foram adquiridos em secção ou *in situ*. Os mapas que não são apresentados aqui podem ser consultados no anexo VI.

Tabela 3.2 – minerais identificados através dos mapas de μ - Raman, em secção (S) e *in situ* (I), com asterisco estão os resultados obtidos na análise da decoração. ND indica, respectivamente, plagioclases ou feldspatos não atribuídos, onde se identificou a assinatura destes grupos sem identificar o mineral em particular.

Mapas	2002.165.73	2002.165.74	2003.16.44	2003.16.45	2003.16.75	2003.41.1	2003.21.2	51.252
Anatase	S	S	S	S	S	S	S *	S
Rutilo	S	S				*		
Alumina		S	S	S		S		S
Actinolite (anfíbola)				S	S	S		
Calcite	S							
Composto à base de C			S					
Grafite					S	*	*	
Feldspatos	Albite	S	S	S	S	S	S	
	Oligoclase		S		S			
	Plagioclase (ND)		S					
	Microclina	S	S	S	S	S		
	Ortoclase	S			S	S		
	Feldspato (ND)			S		S		S
	Hematite	S	S		S	S	S	
Goetite								
Jacobsite						S		
Quartzo	S		S	S	S	S	S	S

Como se observa na tabela 3.2, os mapas realizados em secção apresentam um número mais elevado de minerais identificados do que *in situ*. As figuras apresentadas seguidamente descrevem alguns exemplos de mapas adquiridos nas amostras, em secção e *in situ*, onde são observadas variações que se podem ter nas imagens finais consoante a amostra (mais ou menos heterogénea) e os minerais que foram detectados em cada mapa. O incremento usado é um dos parâmetros principais, pois determina a distância entre pontos e conseqüentemente o número de espectros adquiridos. Quanto menor o incremento maior o número de espectros, significando (teoricamente) um mapa mais rico em informação química.

Na figura 3.12 pode observar-se um mapa realizado na amostra 2003.16.45, representando os principais minerais constituintes das cerâmicas, quartzo (verde), feldspato K (vermelho) e alumina (azul). Neste caso foram apenas identificados estes minerais, não havendo sobreposição dos mesmos como se verá mais à frente. Para se ter a distribuição destes minerais as suas bandas características foram escolhidas como coordenadas do mapa (quartzo - 464 cm^{-1} , feldspatos de potássio - 511 cm^{-1} , alumina - 1356 e 1389 cm^{-1}). A zona que se vê a escuro corresponde à resina utilizada na secção e que não foi totalmente removida no processo de polimento. O mapa apresentado é um dos poucos exemplos em que apenas se identificaram os três compostos assinalados. Visualiza-se uma área extensa que corresponde ao quartzo, como composto maioritário das cerâmicas, seguido dos feldspatos.

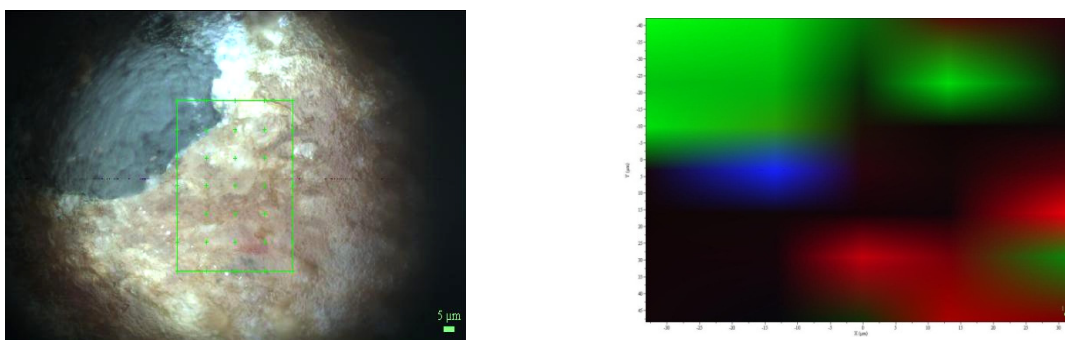


Figura 3.12 - mapa da secção da amostra 2003.16.45; vermelho: feldspato, verde: quartzo, azul: alumina. A zona a negro corresponde a uma área onde apenas se indentificou as bandas características da resina utilizada na secção (resina Technovit 2000®, à base de metacrilato, espectro no anexo V). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva de x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões: 80.3x65.6μm

Num dos mapas realizados na secção da amostra 2002.185.74, obteve-se uma imagem em que é possível observar uma inclusão de rútilo muito bem definida, fazendo correspondência com a inclusão vermelha que se vê na imagem da secção. As coordenadas do mapa foram as bandas características e mais intensas do quartzo e feldspatos (verde), rútilo (vermelho) e alumina (azul). Novamente a zona escura corresponde à resina utilizada na secção.

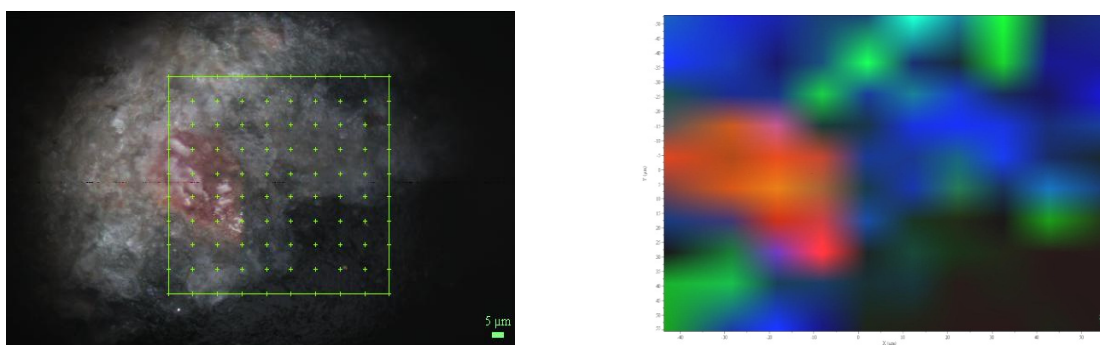


Figura 3.13 – mapa da secção da amostra 2002.185.74; vermelho:rutilo, verde: quartzo e feldspato, azul: alumina. A zona a negro corresponde a uma área onde apenas se indentificou as bandas características da resina utilizada na secção (resina Technovit 2000®, à base de metacrilato, espectro no anexo V). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva de x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões da área: 93 x 101μm.

Por vezes pode dar-se a sobreposição de compostos nos mapas, tal como o exemplo visualizado na figura 3.13. Neste caso, a associação dos dois minerais, quartzo e feldspato, é constante em todo o mapa. Os espectros de feldspato adquiridos contêm também os espectros do quartzo e as bandas características mais intensas encontram-se próximas em número de onda. Não obstante esta situação poderá ser vantajosa, sendo possível representar duas espécies químicas simultaneamente na mesma coordenada, e visualizar uma associação real nas amostras. Pode ver-se melhor este efeito nas figuras 3.14, que se seguem. Sempre que se representa um dos minerais citados o outro aparece por associação.

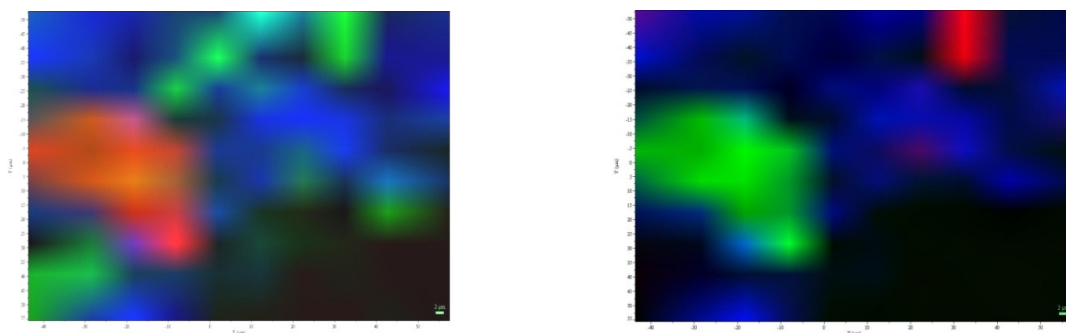


Figura 3.14 – mapa da secção da amostra 2002.185.74; à esquerda: vermelho – rutilo, verde – quartzo, azul – alumina, à direita: vermelho – feldspato, verde – rutilo, azul – alumina. Como se pode ver o feldspato está associado ao quartzo, assim sempre que se atribui uma cor ao quartzo o feldspato é representado por associação. Condições de experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva de x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões: 93 x 101 μ m

As zonas escuras que por vezes aparecem nos mapas, podem corresponder a situações onde o conjunto de espectros de um mapa apresente um número elevado de compostos identificados, sendo inviável a representação de todos no mapa. Poderá ocorrer também situações onde não foi identificado nenhum composto ou no caso particular das amostras em secção transversal, as bandas características da resina sobrepõem-se aos outros sinais de Raman. Os mapas que se seguem (figura 3.15) correspondem à primeira situação. O cursor verde foi atribuído a diferentes minerais em cada mapa, ao quartzo, no primeiro caso, e ao feldspato no segundo caso. Ao mudar o mineral a que foi atribuída a cor verde, as zonas escuras dos mapas alteraram-se. O cursor vermelho e azul mantiveram-se atribuídos aos mesmos minerais nos dois mapas, anatase (143cm^{-1}) e rutilo ($\text{ca.}610\text{cm}^{-1}$) respectivamente.

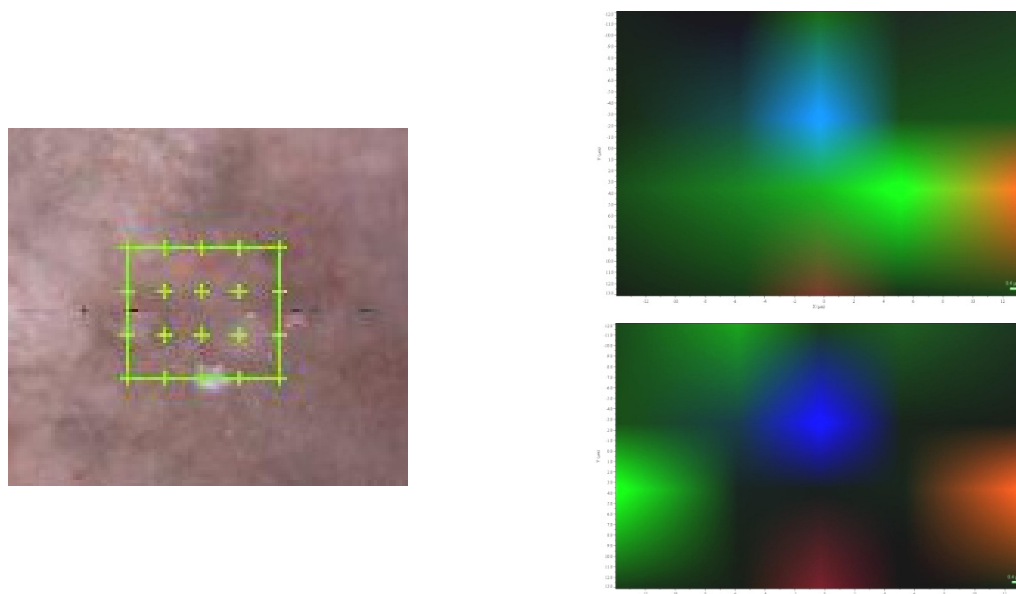


Figura 3.15 – mapa da secção da amostra 2003.16.75; em cima: vermelho – anatase, verde – quartzo, azul – rutilo; em baixo: vermelho – anatase, verde – feldspato, azul – rutilo. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões: 23x 28 μ m

A realização dos mapeamentos não se limitou às secções. Procedeu-se à sua aquisição nos próprios fragmentos. Os mapas apresentados a seguir correspondem a aquisições feitas *in situ*. O mapa adquirido num dos fragmentos da amostra 2003.16.45 (figura 3.16) mostra a distribuição dos

principais constituintes das pastas cerâmicas, quartzo, feldspato e alumina. O quartzo está representado pela cor verde, o feldspato pelo vermelho e a alumina pelo azul.

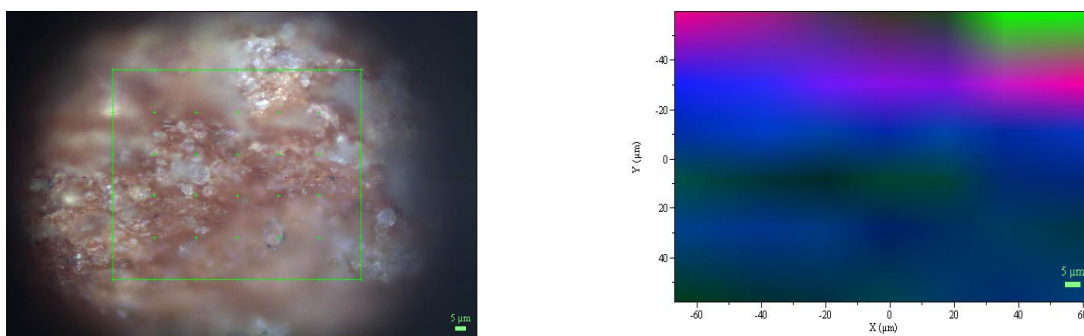


Figura 3.16 - mapa *in situ* da amostra 2003.16.45; verde – quartzo, vermelho – feldspato, azul – alumina. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva de longa distância x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões: 99.2x124μm

In situ foram também realizados alguns mapas nos dois tipos de decoração presentes, riscas vermelhas na cerâmica pintada e riscas pretas de grafite nas cerâmicas de engobe vermelho. Na figura 3.17 temos um exemplo para a decoração das cerâmicas pintadas. Toda a região verde corresponde às zonas em que se encontra a hematite, este mineral foi o único detectado neste mapa.

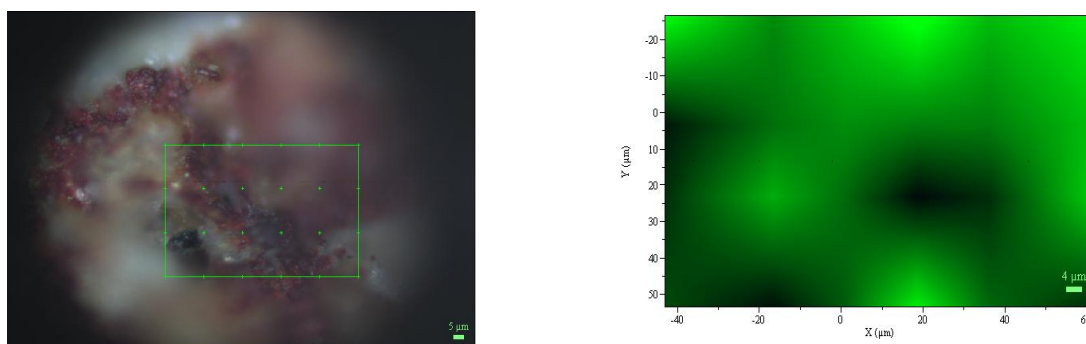


Figura 3.17 - mapa *in situ* da amostra 2003.16.75; verde – hematite. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva de longa distância x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões: 61.3x97.5μm.

Na decoração das cerâmicas de engobe vermelho foi detectada essencialmente a grafite, que confere a coloração preta à decoração. Associada à grafite aparece sempre o dióxido de titânio na forma de anatase ou rútilo. O exemplo da figura 3.18 tem representada grafite a azul e anatase a verde.

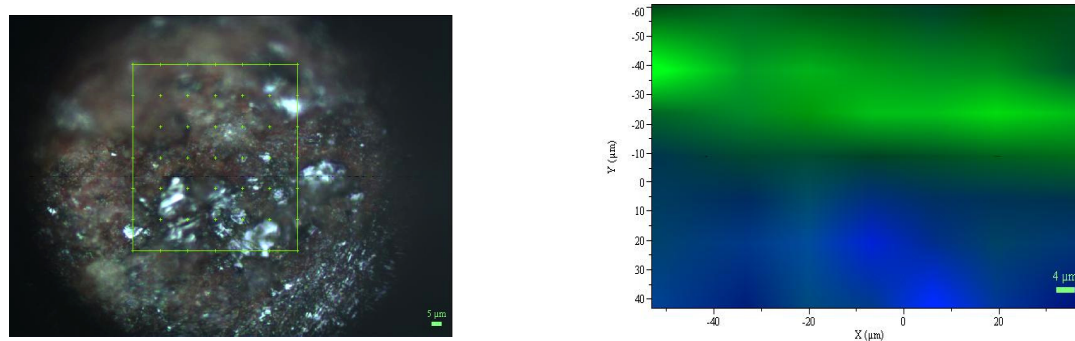


Figura 3.18 - mapa *in situ* da amostra 2003.21.2; verde – anatase, azul - grafite. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva de longa distância x50, cada espectro corresponde a 15s versus 15 acumulações, dimensões: 90.5x87.7μm.

Como se pode ver na tabela os resultados obtidos *in situ* foram menores que os conseguidos em secção. A irregularidade da superfície foi o principal factor que influenciou os resultados. Apesar disto é possível realizar mapas *in situ* sem ser necessária uma preparação prévia da amostra. A principal vantagem dos mapas *in situ*, é a possibilidade de aceder à organização estrutural/distribuição de compostos num objecto, num quadro, etc., sem ser necessária a amostragem. No entanto nem sempre o é possível devido à dimensão dos objectos, caso se tenham aparelhos em que a plataforma utilizada tem uma distância das objectivas, fixa. O tipo de superfície pode ser a principal desvantagem neste tipo de análise, se for muito irregular dificulta a identificação dos compostos.

3.2. Difraccção de raios X

A análise mineralógica foi complementada com difraccção de raios X, técnica mais comumente utilizada neste tipo de estudos (espectros de DRX no anexo VII), procedendo-se à comparação dos resultados obtidos por ambas as técnicas. Nas tabelas 3.3 e 3.4 apresentam-se os resultados adquiridos por mapas de μ -Raman em secção e *in situ*, respectivamente, comparando com os obtidos por difraccção de raios X.

Tabela 3.3 – minerais detectados por mapas de μ -Raman em secção (R) e por difraccção de raios X (D).

		2002.185.73	2002.185.74	2003.16.44	2003.16.45	2003.16.75	2003.41.1	2003.21.2	51.252
	Anatase	R	R	R	R	R	R	R	R
	Rútilo	R	R						
	Alumina		R	R	R	D	R		R
Anfíbo s	Actinolite				R	R	R D	D	
	Tremolite						D	D	
	Calcite	R							
	Composto à base de C			R					
	Grafite					R			
	Diópsido					D			
	Enstatite			D					
	Gelenite					D			
	Gesso		R						
Feldspatos	Albite	R	R	R	R D	R	R	R	D
	Anortite	D		D		D	D	D	
	Oligoclase		R		R			R	
	Plagioclase (ND)		R						
	Microclina	R D	R D	R	R D	R D			D
	Ortoclase	R			R	R		D	
	Feldspato (ND)			R		R	R	R	R
	Hematite	R	R	R	R	R	R		
	Goetite		D			D			D
	Jacobsite						R		
	Montemorilonite							D	
	Monticelite			D					
	Moscovite/Ilite	D	D		D	D		D	D
	Quartzo	R D	D	R D	R D	R D	R D	R D	R D

Tabela 3.4 – minerais detectados por mapas de μ -Raman *in situ* (R) e por difracção de raios X (D).

	2002.185.73	2002.185.74	2003.16.44	2003.16.45	2003.16.75	2003.41.1	2003.21.2	51.252	
	Anatase	R					R		
	Rútilo					R			
	Alumina	R	R	R	D			R	
Anfibolas	Actinolite					R D	R D		
	Tremolite					D	D		
	Grafite					R	R		
	Diópsido				D				
	Enstatite			D					
	Gelenite				D				
Feldspatos	Albite			D				D	
	Anortite	D		D	D	D	D		
	Microclina	D	D		R D	D		D	
	Ortoclase						D		
	Feldspato (ND)	R	R	R	R				
	Hematite	R	R		R	R		R	R
	Goetite		D			D	R	D	
	Montemorilonite						D		
	Monticelite			D					
	Moscovite/llite	D	D		D	D	D	D	
	Quartzo	R D	R D	R D	R D	R D	R D	R D	R D

Com os resultados presentes nas tabelas 3.3 e 3.4 constata-se que a μ -Raman detecta um maior número de fases cristalinas comparando com a DRX. Em geral são detectadas por ambas as técnicas as principais fases cristalinas constituintes das pastas cerâmicas - quartzo, feldspatos K, plagioclases e alumina, incluindo as anfíbolos. A μ -Raman mostra-se particularmente importante na detecção dos compostos amorfos (carbono e grafite) e polimorfos (anatase e rútilo). Estes compostos têm particular interesse na caracterização da decoração, pois são os principais constituintes da decoração grafitada das cerâmicas de engobe vermelho. A hematite, que não foi detectada por DRX, constitui o principal componente da decoração das cerâmicas pintadas e do engobe das cerâmicas de engobe vermelho.

A DRX por outro lado detectou a presença de minerais que permitem estipular a temperatura de cozedura das cerâmicas, incluindo os minerais argilosos. Estes são de difícil detecção na μ -Raman devido ao fraco sinal que emitem. A presença de moscovite/llite pode ajudar na determinação da temperatura de cozedura, uma vez que se decompõe acima de 950/1000°C. Foram detectadas esporadicamente outras fases cristalinas, uma em cada amostra, como é o caso do diópsido, enstatite, gelenite (mineral argiloso), montemorilonite e monticelite (mineral argiloso), estes minerais permitem estipular a temperatura de cozedura das cerâmicas. O diópsido surge a $T > 800^\circ\text{C}$, a enstatite surge a $T > 1000^\circ\text{C}$, a gelenite surge a $T > 850^\circ\text{C}$, já a monticelite surge a $T > 900^\circ\text{C}$. A ausência de mulite indica uma $T < 1100^\circ\text{C}$ [17].

Comparando as duas tabelas observa-se que os mapas adquiridos em secção detectam um maior número de fases cristalinas em relação à difracção de raios X. Os mapas realizados in situ detectam um número muito inferior, mas mesmo assim conseguem detectar em praticamente todas as amostras as principais fases cristalinas.

3.3. Micro-espectroscopia de fluorescência de raios X

A determinação quantitativa da composição dos fragmentos das cerâmicas fez-se por meio da μ -fluorescência de raios X. A tabela 3.5 apresenta os limites máximos e mínimos dos óxidos maioritários das amostras, mostrando a variação que existe. No anexo VIII é apresentada a composição determinada para cada amostra separadamente, e o procedimento de quantificação está explicado no anexo II. Como esperado a sílica é o principal óxido constituinte das cerâmicas, com o elemento silício a ter uma presença ubíqua nas argilas, quartzo, nos feldspatos e plagioclasas, anfíbulas, etc. O óxido de alumínio aparece como o segundo maior óxido constituinte, estando o elemento alumínio associado a várias espécies presentes nas argilas e outros minerais. A figura 24 apresenta dois gráficos onde a composição de CaO e Fe_2O_3 é representada em relação ao SiO_2 e TiO_2 , respectivamente. As amostras 2003.41.1 e 2003.21.2 mantêm-se próximas em composição (cerâmicas grafitadas, corpo cerâmico vermelho escuro no exterior e decoração a grafite), distanciando-se no geral das outras amostras. O que as distingue das restantes amostras é a percentagem muito superior de Fe_2O_3 , assim como de CaO, apesar de a amostra 2003.16.75 apresentar também uma grande percentagem de CaO. O óxido de cálcio aparece nas amostras que contêm anfíbulas (nomeadamente a actinolite) numa percentagem mais elevada que nas outras amostras. Por sua vez o óxido de ferro é o responsável pelo engobe que estas cerâmicas apresentam. O óxido de titânio é outro composto que aparece numa percentagem superior, devido à grande presença de anatase na decoração grafitada.

Tabela 3.5 - Limites máximos e mínimos calculados na quantificação dos óxidos maioritários constituintes das cerâmicas. O erro relativo associado a estas determinações é inferior a 3%.

%	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3
Max.	17.33	74.00	6.37	4.99	0.92	8.10
Min.	14.67	50.63	0.25	1.17	0.18	2.03

As amostras 2002.185.73, 2002.185.74, 2003.16.44, 2003.16.45 e 51.252 em geral mantêm-se próximas, e pela análise visual podem-se ver as semelhanças (cerâmica pintada, corpo cerâmico cor-de-laranja claro e decoração com riscas vermelhas escuras). Dentro deste grupo as amostras 2002.185.74, 2003.16.44 e 2003.16.45 avizinham-se mais. Os valores dos elementos em menor percentagem em geral não divergem muito, sendo o cálcio o que maiores diferenças apresenta. A amostra 2003.16.75 não se mantém em nenhum grupo.

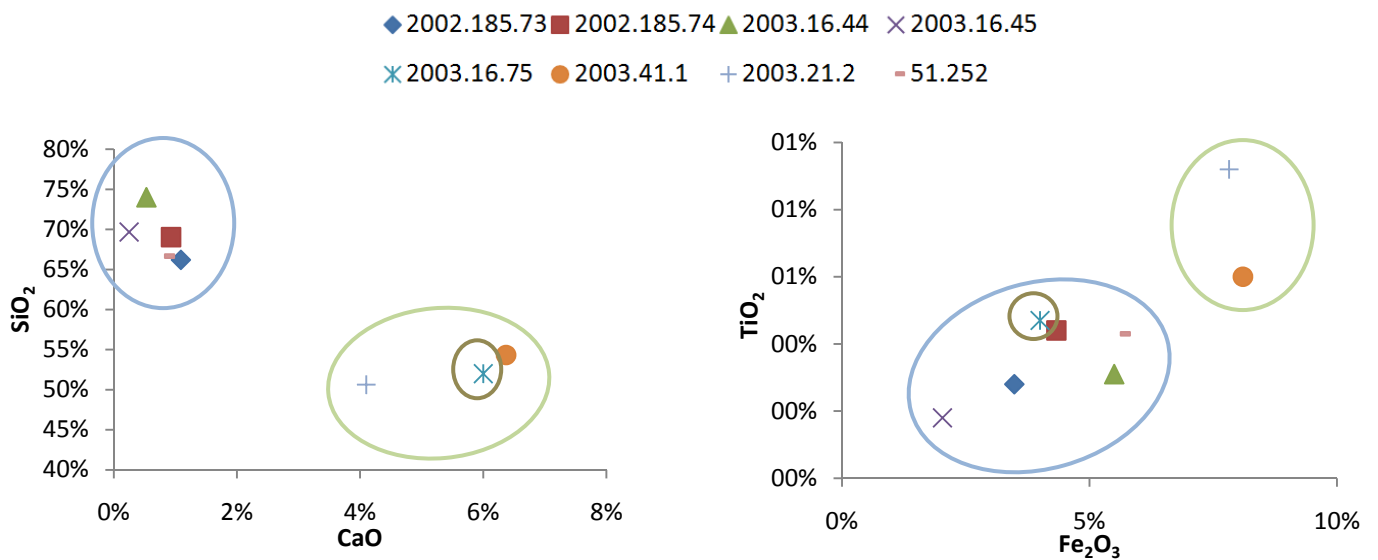


Figura 3.19 – diagramas binários relacionando as coordenadas de CaO/SiO₂ e de Fe₂O₃/TiO₂ de todas as amostras

Apesar de a comparação dos elementos maioritários nos levar a um certo agrupamento das amostras, os elementos minoritários podem distinguir melhor as amostras dentro de um mesmo grupo pela sua presença ou ausência. É o caso do As, Ga, Ni, Rb, Sr e S que não estão presentes em todas as amostras dentro de um mesmo “grupo”. Daqui se pode colocar como hipótese que as argilas utilizadas na produção das pastas cerâmicas possivelmente terão proveniências ligeiramente diferentes, de diferentes barreiros existentes na região ou de diferentes zonas dentro de um Barreiro [2].

Uma relação com a distribuição dos minerais nos mapas pode ser feita com o teor em óxidos determinado, ou seja minerais cujos constituintes são detectados em maior percentagem cobrem áreas de maiores dimensões nos mapas. A alumina e os feldspatos seguem-se ao quartzo, com uma predominância menos elevada, estando relacionados com a percentagem elevada de Al₂O₃. A hematite é bastante detectada no entanto a sua percentagem nos mapas é bastante inferior aos minerais com SiO₂, tal como o Fe₂O₃, excepto na decoração vermelha e no engobe vermelho. O mesmo acontece para o CaO associado à maior predominância de actinolite nas cerâmicas de engobe vermelho. A anatase e o rútilo são menos detectados, aparecendo em pequenos pontos nos mapas o que corresponde à baixa percentagem de TiO₂.

Conclusão

Foi explorada a potencialidade em μ -Raman de realizar mapas que permitem identificar e visualizar a distribuição de espécies químicas numa amostra. Como caso de estudo, caracterizou-se mineralogicamente um conjunto de cerâmicas arqueológicas portuguesas da Idade do Ferro, provenientes da estação arqueológica de Castro de Azougada (região de Moura). A aquisição de mapas de Raman foi bem sucedida tanto em secção transversal (com remoção de mili-amostra) como *in situ*, mostrando que é possível obter perfis químicos também de uma forma não destrutiva. No entanto os resultados conseguidos nas secções foram melhores, detectando-se mais espécies químicas. O principal factor que contribuiu para a menor eficácia dos mapas *in situ*, foi a irregularidade das superfícies. Utilizando os mapas de Raman no estudo de outros materiais que apresentem uma superfície mais regular, conseguir-se-ão provavelmente resultados *in situ* iguais ou semelhantes aos conseguidos em amostra preparada.

As cerâmicas foram primeiro analisadas seguindo uma abordagem tradicional, isto é, pontualmente em zonas de interesse. Comparando os resultados obtidos na análise pontual e em mapa, verifica-se que através da análise em mapa consegue detectar-se um maior número de fases cristalinas, pois é uma análise que abrange uma área maior, e adquirindo-se um maior número de espectros. Contudo, as duas técnicas complementam-se, porque apesar de nos mapas se detectarem mais fases cristalinas, com a análise pontual detectaram-se outras que não foram identificadas nos mapas. Os resultados *in situ* originaram um menor número de resultados, no entanto permitiram caracterizar no global as amostras. Conclui-se que em amostras desta natureza, e no intuito de obter uma caracterização extensiva, será necessário realizar amostragem.

Neste caso particular, comparando os resultados de microscopia de Raman com os obtidos por difracção de raios X pode ver-se que a primeira conseguiu detectar um maior número de fases cristalinas e detectar espécies amorfas, para além da distinção de minerais da mesma família ou com a mesma composição, fornecendo um conhecimento composicional mineralógico mais vasto. No entanto a difracção de raios X complementou a microscopia de Raman, pois permitiu detectar outras espécies que a microscopia de Raman tem maior dificuldade em detectar devido ao fraco sinal de Raman que produzem, incluindo os minerais argilosos que ajudam na determinação a temperatura de cozimento, como é o caso da gelenite e da montemorilonite que permitem estipular uma temperatura de cozedura no intervalo 800-1000°C. Minerais como o diópsido e a enstatite também permitem determinar uma temperatura de cozedura. Relativamente às outras fases cristalinas em geral foram detectadas as mesmas (quartzo, feldspatos K, plagioclases, alumina, anfíbulas e goetite), mas algumas em amostras diferentes.

O conjunto cerâmico estudado caracteriza-se por uma composição mineralógica diversificada, tendo como minerais principais o quartzo, os feldspatos K, as plagioclases e a hematite, que estão presentes em todas as amostras. A alumina, os óxidos de titânio (anatase e rútilo), a goetite e as anfíbulas vão caracterizar melhor estas cerâmicas. A principal diferença entre os dois “grupos” de cerâmicas está na presença de grande quantidade de anfíbulas (actinolite e tremolite) nas cerâmicas de engobe vermelho. Com estes minerais é possível fazer uma associação com as rochas que

caracterizam a zona de proveniência das cerâmicas, nomeadamente os xistos e granitos (quartzo e feldspatos constituem cerca de 85 a 95% da composição total, tendo como minerais acessórios a biotite, a moscovite e anfíbolos). A análise quantitativa indica a presença de cerâmicas ricas em sílica e alumínio, o que se pode comprovar com a presença de fases cristalinas contendo silício e alumínio. A grande percentagem de cálcio nas cerâmicas de engobe vermelho deve-se à grande presença de anfíbolos nas mesmas. Assim como a elevada percentagem de óxido de ferro, presente no engobe vermelho que reveste o corpo cerâmico. A elevada percentagem de dióxido de titânio deve-se à presença de anatase e rútilo, em particular na decoração das amostras 2003.41.1 e 2003.21.2. Pela quantificação confirma-se a diferença entre as cerâmicas pintadas e de engobe vermelho, diferença esta que é possível de ver a olho nu. A amostra 2003.16.75 não se enquadra em nenhum dos grupos.

Como trabalho futuro seria interessante fazer um estudo mais exaustivo da aplicação dos mapas às cerâmicas. Adquirindo mapas de dimensões bastante superiores às realizadas neste estudo e assim conseguir fazer uma avaliação mais vasta das capacidades da técnica na caracterização do corpo cerâmico. Adquirir mais mapas nos fragmentos *in situ*, tanto na secção como nas faces, na tentativa de explorar melhor as potencialidades dos mapas na análise de objectos cerâmicos de forma não destrutiva.

Relativamente ao conjunto cerâmico da estação arqueológica de Castro da Azougada, era interessante estudar um grupo mais vasto de fragmentos e objectos, e poder fazer a relação entre as várias categorias cerâmicas e também ver a diferença entre objectos de uma mesma categoria. Um estudo de proveniência seria importante, visto haver objectos bastante distintos. Para tornar a análise do conjunto mais completa, comparar estes estudos com outros estudos de cerâmicas com características semelhantes que já tenham sido realizados.

Bibliografia

1. Tavniska, Vinka, et al. *Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analyses of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje (12th - 14th century)*. s.l. : Wiley Interscience, 2009.
2. Pérez, J.M. and Esteve-Tébar, R. *Pigment Identification in Greek Pottery by Raman Microspectroscopy*. 2004. pp. 607 - 614. Vol. 46.
3. Dippel, Dr Bernd. Pros and Cons of Raman spectroscopy. *www.raman.de*. [Online] 2010. [Cited: 9 4, 2010.] <http://www.raman.de/htmlEN/home/advantageEn.html>.
4. Smith, Gregory D. and Clark, Robin J.H. *Raman microscopy in archaeological science*. 2004. pp. 1137 - 1160. Vol. 31.
5. Janssens, K and Van Grieken, R. *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*. Amsterdam : Elsevier, 2004.
6. Cariati, Franco and Bruni, Silvia. Raman Spectroscopy. [book auth.] Enrico Ciliberto and Giuseppe Spoto. *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. 2000.
7. Bernard, Sylvain, Beyssac, Olivier and Benzerara, Karim. *Raman Mapping Using Advanced Line-Scanning Systems: Geological Applications*. Paris : s.n., 2008. pp. 1180-1188. Vol. 62.
8. Webb, S. J., et al. *The use of Raman Spectroscopy for characterisation of ceramics dielectrics*. London : s.n., 2001. pp. 205-212. Vol. 17.
9. Ganhão Antunes, Ana Sofia. *Castro da Azougada - Conjunto Cerâmico, Em torno da Idade do Ferro Pós-Orientalizanteda margem esquerda do Baixo Alentejo*. Lisboa : Faculdade de Letras, Universidade de Lisboa, 2005.
10. INETI, LNEG - . Pesquisas de Rochas. *e-Geo - Sistema Nacional de Informação Geocientífica*. [Online] 2004-2010. <http://e-geo.ineti.pt/bds/geobases/petrografia/pesquisas.aspx>.
11. Rice, Prudence M. *Pottery Analysis, A Sourcebook*. Chicago : The University of Chicago Press, 2005.
12. Malla, Jesus Valiente. *Cerámicas grafitadas de la comarca Seguntina, Wad-Al-Hayara*. Guadalajara : Institución «Marques de Santillana», 1982.
13. Rosado, Helena Bonet and Parreño, Consuelo Mata. La Cerámica Ibérica del siglo V a.C. en la Edetania. [book auth.] Museu Arqueològic Municipal D'Alcoi Camil Visedo Moltó. *Recerques del Museu D'Alcoi*. 1997, Vol. 6, pp. 31-47.
14. Ferrús, Xavier Vidal, Bonafé, M^a Ángeles Martí and Parreño, Consuelo Mata. La Cerámica Ibérica de la Segunda Mitad del s.V a.C. en los Villares (Caudete de las Fuentes, València): Formas y decoraciones. [book auth.] Camil Visedo Moltó Museu Arqueològic Municipal D'Alcoi. *Recerques del Museu D'Alcoi*. 1997, Vol. 6, pp. 49-59.
15. Murad, E. *Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy*. 1997. pp. 203-206. Vol. 82.

16. Greenwood, Norman N. and Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon : Butterworth-Heinemann, 1984. pp. 1117-19.
17. Cultrone, Giuseppe, et al. *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*. Spain : s.n., 2001. pp. 621-634. Vol. 13.
18. Froment, Françoise, Tournié, Aurélie and Colomban, Philippe. *Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores*. 2008. pp. 560-568. Vol. 39.
19. Striova, Jana, et al. *Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy*. 2006. pp. 1139-1145. Vol. 37.
20. Bouchard, M. and Smith, D.C. *Database of 74 Raman Spectra of Standard Minerals of relevance to Metal Corrosion, Stained Glass or Prehistoric Rock Art*.
21. Clark, Robin J.H., Wang, Quanyu and Correia, Andreia. *Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China*. 2007. pp. 1787 - 1793. Vol. 34.
22. Parma, Physics Department - University of. Laboratory of Photoinduced Effects, Vibrational and X-Ray Spectroscopies. *Raman Database*. [Online] 2007. [Cited: 11 23, 2009.] <https://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php?plot=Actinolite2&submit=Go>.
23. Weerd, Jaap van der, et al. *identification of black pigments on prehistoric southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy*. 2004. pp. 1429 - 1437. Vol. 31.
24. RRUFF. Database of Raman, X-ray diffraction and chemistry of minerals. *RRUFF*. [Online] <http://rruff.info/>.
25. Julien, C.M., Massot, M. and Poinsignon, C. *lattice vibration of manganese oxides Part I. Periodic structures*. 2004. pp. 689-700. Vol. 60.
26. Ferreira, J.P. "Vulnerabilidade à poluição de águas subterrâneas: fundamentos e conceitos para uma melhor gestão e protecção dos aquíferos de Portugal". [Online] [Cited: 10 20, 2009.] http://www.dha.lnec.pt/nas/textos/novidades/GIS_vulner.html.
27. da Silva, Carlos Marques. *Geologia Geral*. [Online] 10 19, 2009. [Cited: 01 07, 2010.] <http://paleoviva.fc.ul.pt/Geogeral/>.
28. Tite, M.S. *Ceramic production, provenance and use - a review*. 2008. pp. 216 - 231. Vol. 50.
29. Gomes, M. V. *O Oriente no Ocidente. Testemunhos iconográficos na Proto-história no Sul de Portugal*. 1990. pp. 125-177. Vol. 22 e 23.
30. Moliner, Begoña Carrascosa. *INVESTIGACIÓN SOBRE TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS Y ARQUEOLÓGICAS*. Valencia : Facultade de Bellas Artes de San Carlos; Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 1995.

Anexos

Anexo I – Estatuetas de faiança egípcia

Resumo

No âmbito de uma intervenção de conservação e restauro, três estatuetas e um fragmento de faiança egípcia foram caracterizados analiticamente. As estatuetas pertencem ao acervo do Museu Nacional de Arqueologia e apresentam eflorescências na superfície, que surgiram durante a exibição destas em vitrina. O trabalho desenvolvido apresentou como objectivo principal a caracterização da degradação e, posteriormente, uma avaliação dos materiais de fabrico e tecnologia de produção. Recorreu-se, para este efeito, a diferentes técnicas analíticas: μ -Raman, μ -FRX, MEV, μ -FTIR e EPMA. A utilização destas técnicas permitiu concluir que a composição do vidro utilizado é rica em sílica e modificadores de rede (CaO, Na₂O e K₂O), como esperado, e que o seu fabrico implicou uma temperatura de cozedura entre os 800 e os 1000°C (valores estipulados através do cálculo do índice de polimerização). Conseguiu determinar-se a natureza da eflorescência da estatueta EGI53 como sendo um acetato, infelizmente para as estatuetas EGI157 e EGI58 apenas se conseguiu verificar que contêm grupos nitro (NO₂), não sendo possível determinar o composto presente.

1. Introdução

Quando o trabalho foi sugerido pelo Museu Nacional de Arqueologia tinha como principal intuito a identificação de eflorescências que se formaram sobre o vidro das estatuetas. Aparentemente não existe uma razão pela qual estas se formaram. As peças encontravam-se expostas em conjunto com outras desde 1991/92 e apenas em 2007 surgiu o problema, de uma forma súbita. As restantes estatuetas expostas na mesma vitrina não apresentam a formação de nenhum tipo de degradação. A vitrina de exposição está construída de tal forma que as trocas de ar entre o interior e o exterior são quase inexistentes. Isto pode confirmar-se analisando as folhas dos termohigrógrafos colocados no interior da vitrina, em que as linhas da humidade relativa e da temperatura não apresentam qualquer alteração (humidade relativa ca. 50 - 60% e temperatura ca. 20°C). Alguns anos antes do aparecimento das eflorescências ocorreram problemas com o ar condicionado da sala, período os valores da temperatura e da HR não eram controlados, e no entanto não houve qualquer problema de conservação das estatuetas. No museu foram feitos testes com soluções específicas para a identificação de certos tipos de sais, dando positivo para o teste de identificação de nitritos. Uma vez que não existe uma razão exterior aparente que tenha provocado o problema analisaram-se as eflorescências com μ -Raman e μ -FTIR e fez-se um estudo material das estatuetas. Para compreender um pouco melhor como estes objectos são constituídos e produzidos segue-se uma breve introdução sobre a faiança egípcia.

A designada “faiança egípcia” é constituída por um núcleo de quartzo (areia fina ou quartzo esmagado) revestido por uma fina camada de vidro alcalino, material que se distingue totalmente daquilo que se designa vulgarmente por faiança (material cerâmico revestido por um vidro branco de estanho e chumbo). Os colorantes utilizados eram tradicionalmente óxidos de cobre e manganês.

Os grãos de quartzo do núcleo são unidos por vidro intersticial³, a quantidade deste vai depender do método de vidrar escolhido, o mesmo vai ocorrer para a espessura do vidrado e a espessura da camada de interação que se forma. São indicados na literatura três métodos utilizados para vidrar os objectos: o método por eflorescência, o método por cimentação e o método por aplicação. O método de vidrar por eflorescência é também designado como método de auto-vidragem, onde dois dos componentes do vidrado (em geral o natrão e o óxido de cobre) com o quartzo são pré-misturados. Os sais alcalinos solúveis migram para a superfície do objecto, depositando-se como uma eflorescência. [1]. Durante a cozedura os sais fundem deixando um vidrado de espessura variada dependendo da quantidade de eflorescência que se formou; secagens mais rápidas levam à formação de uma camada mais espessa, implicando uma interface núcleo/vidrado fina e muito bem definida, e apresenta uma camada espessa de vidro intersticial consequência da presença de sais alcalinos no corpo cerâmico. Este método é mais eficaz quando os grãos são moídos mais finamente. [2]

No método por cimentação o objecto é enterrado num vaso contendo vidrado em pó muito rico em fundentes, o recipiente é aquecido e o vidrado funde aderindo assim ao objecto. O processo dá-se gradualmente e lentamente tendo sido determinado por Wulff (1968) [3] um tempo de cozedura de 12 horas assim como de arrefecimento, e uma temperatura de 1000°C. O pó que não fundiu com o objecto é depois removido [2]. O vidrado obtido por este método apresenta algumas características, nomeadamente, o vidrado abrange toda a superfície do objecto e ocorre uma diminuição rápida da concentração de cobre na superfície. A interface núcleo/vidrado é espessa e bem definida, no entanto ao contrário da técnica por eflorescência não apresenta vidro intersticial. [2].

O denominado método por aplicação é ainda utilizado na nossa era. As matérias-primas são moídas finamente e misturadas com água [1]. O objecto pode ser mergulhado na mistura ou esta pode ser aplicada sobre o objecto, obtendo-se vidrados de espessura variada. A presença de marcas dos suportes de cozedura é frequente. Neste método a interface núcleo/vidrado não é bem definida e quase não possui vidro intersticial o que torna o núcleo menos rijo. [2].

A produção de faiança egípcia iniciou-se no IV milénio a.C. tanto no Egipto como no Próximo Oriente, continuando até ao período Romano [3]. Durante os vários reinados e períodos intermédios esta técnica sofreu desenvolvimentos em termos técnicos, formais e decorativos. As técnicas de vidrar utilizadas vão variando entre os vários períodos, não sendo utilizadas as 3 constantemente; o tipo de objectos e o tamanho também vai variar assim como as cores utilizadas. O óxido de cobre e de manganês foram os principais colorantes, apesar de também se ter utilizado o óxido de cobalto e o amarelo de antimonato de chumbo; a cor verde-pálido só foi introduzida no 3º Período Intermédio [2]. As estatuetas estudadas estão datadas do 3º período intermédio (XXI dinastia), sendo a região de Tebas, Deir el-Bahari o local provável da sua proveniência.

2. Descrição das estatuetas

As estatuetas tinham uma função muito específica na cultura religiosa egípcia. Estas eram elaboradas à imagem da múmia, pois deveriam representar o seu duplo, acompanhando o morto na

³ Vidro que se forma entre as várias partículas de quartzo, ligando-as umas às outras

sua viagem para a eternidade, realizando, no Além, as tarefas menores que não eram dignas do esforço do defunto. [4]

As figuras estudadas são figuras mumiformes com uma altura entre os 10 e os 11cm de altura e ca.4cm de largura. A cor varia entre azul-turquesa e azul-escuro. Estas figuras geralmente apresentam 1 ou os 2 braços cruzados sobre o peito, segurando nas mãos chicotes ou alviões. O cabelo cai sobre as costas e para a frente deixando os ombros a descoberto. Alguns pormenores são realçados por uma linha em tom mais escuro, esta mesma linha por vezes é usada para desenhar outros pormenores. Nas imagens pode observar-se a escuro as zonas de formação das eflorescências, em áreas muito específicas. As eflorescências das estatuetas EGI157 e EGI58, apresentam uma estrutura mais cristalina e de cor branca opaca, já as eflorescências da estatueta EGI53 têm uma estrutura lamelar, são transparentes e incolores.



Figura I.1 – estatueta EGI157; zonas com eflorescências a escuro



Figura I.2 – estatueta EGI58; zonas com eflorescências a escuro



Figura I.3- estatueta EGI53; zona com eflorescências a escuro

3. Resultados e discussão

Na sequência da formação de eflorescências sobre os vidrados das estatuetas (figuras I.1 – I.3) e no intuito de compreender a sua natureza, e o seu aparecimento, utilizaram-se diferentes técnicas analíticas. Analisaram-se as eflorescências por μ -Raman e μ -FTIR, obtendo-se espectros diferentes para as eflorescências formadas nas estatuetas EGI157 e EGI58 e na estatueta EGI53, como se pode ver nas figuras I.4 e I.5. Apesar dos espectros adquiridos apresentarem bandas muito bem definidas não foi ainda possível identificar o(s) produto(s) de degradação nas estatuetas EGI157 e EGI58. Uma banda característica do natrão (uma mistura natural de carbonato de sódio hexahidratado, $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, e bicarbonato de sódio, NaHCO_3), foi atribuída no espectro de μ -Raman. O natrão era comumente utilizado como a fonte alcalina do vidrado. Foram também atribuídas algumas bandas a grupos funcionais orgânicos. Em ambos os espectros de μ -Raman e μ -FTIR para a estatueta EGI53, identificou-se um acetato de sódio ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$) [5]. A análise por μ -FTIR das restantes evidência uma estrutura semelhante à molécula de EDTA⁴, no entanto não encontra paralelo nos espectros de Raman, que indica a existência de um grupo funcional NO_2 , confirmando os resultados obtidos no museu. Foi também feita uma análise com μ -FRX, tanto nas

⁴ EDTA - ácido etilendiamino tetra-acético ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)

eflorescências como nas zonas da sua formação, com o intuito de perceber se a composição elementar diferia. Ao comparar as eflorescências com as zonas em que estas se formaram observou-se que os espectros são muito semelhantes, não adicionando nenhuma informação relevante para o problema apresentado. É necessário recorrer a outras técnicas analíticas para a identificação dos produtos de degradação das estatuetas EGI157 e EGI58.

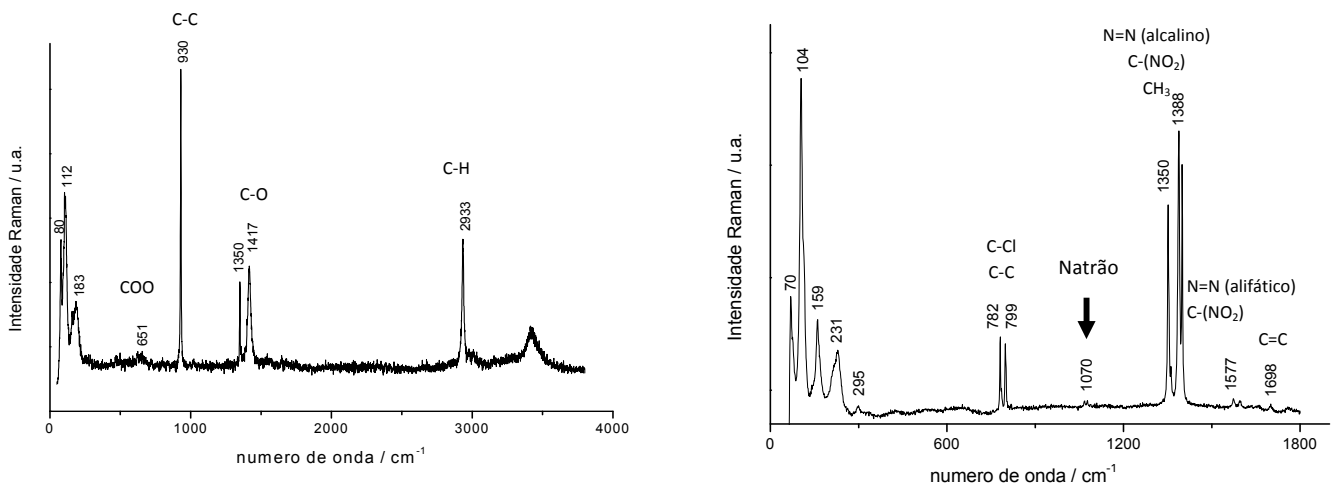


Figura I.4 – espectros de Raman das eflorescências presentes nas estatuetas; à esquerda estatueta EGI53, à direita estatuetas EGI157 e 58 com a banda característica do natrão⁵; os espectros apresentam frequências características de alguns grupos funcionais orgânicos

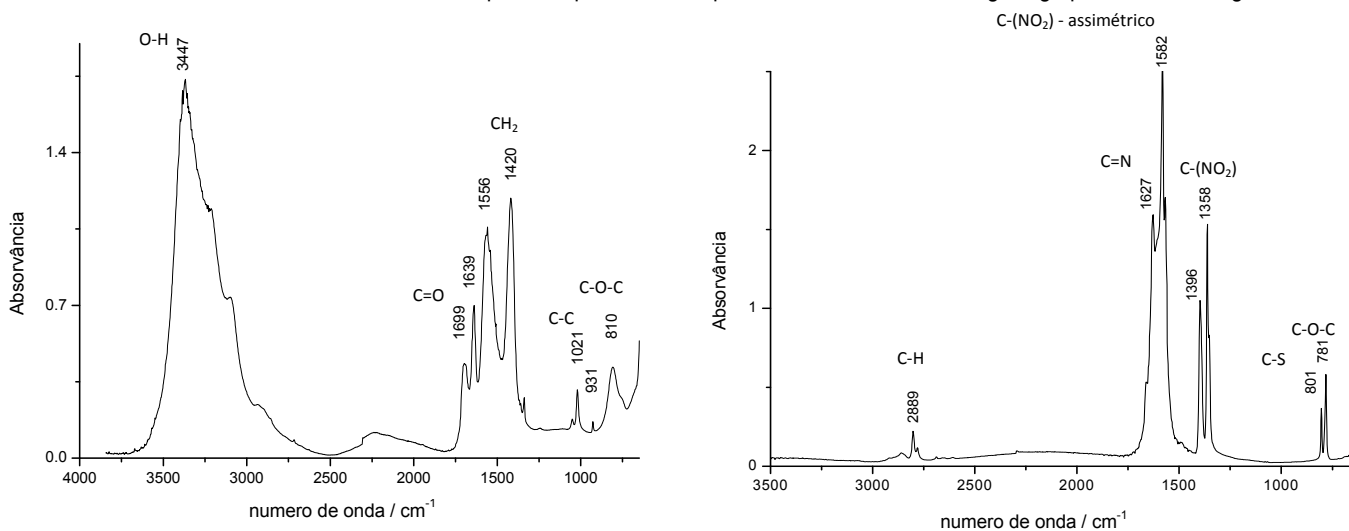


Figura I.5 – espectros de FTIR das eflorescências presentes nas estatuetas; à esquerda estatueta EGI53 indicando uma estrutura contendo o grupo funcional acetato, à direita estatuetas EGI157 e 58 indicando uma estrutura contendo o grupo funcional EDTA

O estudo das estatuetas não se limitou à tentativa de identificação das eflorescências formadas. A caracterização dos seus vidrados foi outro objectivo pretendido. A impossibilidade de remoção de amostras das estatuetas para um estudo mais aprofundado, limitou esta tarefa, sendo necessária a utilização de métodos analíticos de índole não destrutiva tais como a μ -FRX e a μ -Raman; o microscópio electrónico de varrimento (MEV) e o EPMA visto serem técnicas que requerem amostragem foram usadas apenas na análise de um fragmento da estatueta E556.

⁵ Natrão – carbonato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), componente essencial no processo de mumificação, usado também como fonte de fundentes na produção de materiais vítreos no antigo Egipto.

A análise da composição química é o método mais comum na determinação do tipo de vidro presente, contudo nem só desta forma se consegue identificar os tipos de vidrados utilizados. É possível diferenciar vários vidros/vidrados⁶ pela técnica do Raman, uma vez que a conectividade entre as unidades poliméricas (SiO₄) vai levar a que a intensidade relativa dos modos de flexão e extensão da ligação Si-O seja diferente. As bandas correspondentes aos dois modos vibracionais situam-se por volta dos 500 e dos 1000 cm⁻¹ [6].

O modo de flexão é mais intenso para estruturas amorfas compostas por tetraedros de SiO₄ ligados em ciclo- ou tecto-silicatos cristalinos, ou em qualquer estrutura de alumino-silicatos promovidas pelo uso de feldspatos como material fundente, apresentando uma banda mais intensa por volta dos 500cm⁻¹. Estruturas vítreas contendo uma grande quantidade de elementos alcalinos, alcalino-terrosos, iões de chumbo e zinco, que quebram muitas ligações Si-O, vão apresentar uma banda mais intensa de extensão no intervalo 800-1200 cm⁻¹ [7].

É possível estimar a temperatura de equilíbrio do material fundido, isto consegue-se através do cálculo do índice de polimerização. O índice de polimerização é a razão entre a área da banda por volta dos 500cm⁻¹ e a área da banda por volta dos 1000 cm⁻¹, $I_p = A_{500}/A_{1000}$. Esta razão está relacionada com o grau de polimerização, ou seja com a temperatura do processo (desde cerca de 1400°C para $A_{500}/A_{1000} \sim 7$, 1000°C para $A_{500}/A_{1000} \sim 1.3$ e cerca de 600°C ou menos para $A_{500}/A_{1000} \sim 0.3$) e outros parâmetros como a viscosidade a uma dada temperatura entre outros [6, 7].

Procedeu-se à análise dos vidrados das estatuetas com μ -Raman, na figura I.6 podem ver-se os espectros conseguidos para cada estatueta. Para todas elas a banda por volta dos 1000cm⁻¹, apresenta-se mais intensa querendo isto corresponder a um vidro rico em elementos alcalinos e alcalino-terrosos.

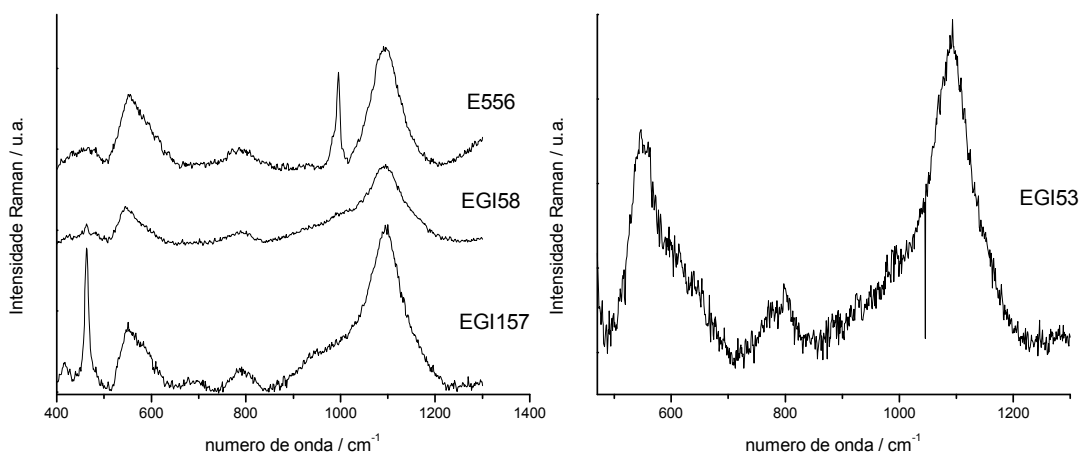


Figura I.6 – espectros Raman representativos dos vidrados das três estatuetas e fragmentos de uma outra; à esquerda estatuetas EGI157, EGI58 e fragmentos de E556, à direita estatueta EGI53

⁶ Os materiais vítreos são formados por estruturas de alumino-silicatos, nas quais os SiO₄ tetraédricos estão ligados entre si pelos oxigénios localizados nos vértices. A introdução de alumínio, magnésio, ferro, iões metálicos alcalinos e alcalino-terrosos, entre outros levam à modificação das ligações Si-O-Si e consequentemente à alteração das propriedades dos vidros/vidrados [6].

No cálculo do índice de polimerização (I_p), obtiveram-se valores entre 0.8 e 1.3 (tabela I.1), podendo incluir-se as peças no segundo patamar. Segundo Colombari *et al.* [6] um I_p próximo de 1 indica uma temperatura de cozedura por volta dos 1000°C. Valores que estão de acordo com os valores indicados na literatura para este tipo de faiança [2].

Tabela I.1 – valores de índice de polimerização calculados para cada estatueta e temperaturas (°C) correspondentes [6].

	I_p	T/°C
EGI53	1.1 – 1.3	1000
EGI58	0.84 – 0.96	800-950
EGI157	0.8 – 1	800-950
E556	0.8 – 1.3	800-1000

A análise química realizou-se utilizando o μ -FRX, procedendo-se à quantificação dos óxidos constituintes dos vidrados (tabela com valores no anexo VIII). As estatuetas são constituídas principalmente por sílica, encontrando-se em teores entre os 60% e 75%, de acordo com o indicado na literatura [2]. A figura I.7 contém os gráficos de distribuição dos óxidos maioritários constituintes dos vidrados das quatro estatuetas. É possível verificar que a estatueta EGI53 destaca-se das restantes, nomeadamente no teor de CuO, mais elevado, explicando o tom azul mais escuro que apresenta. A proveniência do cloro e enxofre está relacionada com as matérias-primas utilizadas como fundentes, o natrão ou plantas halofíticas [8].

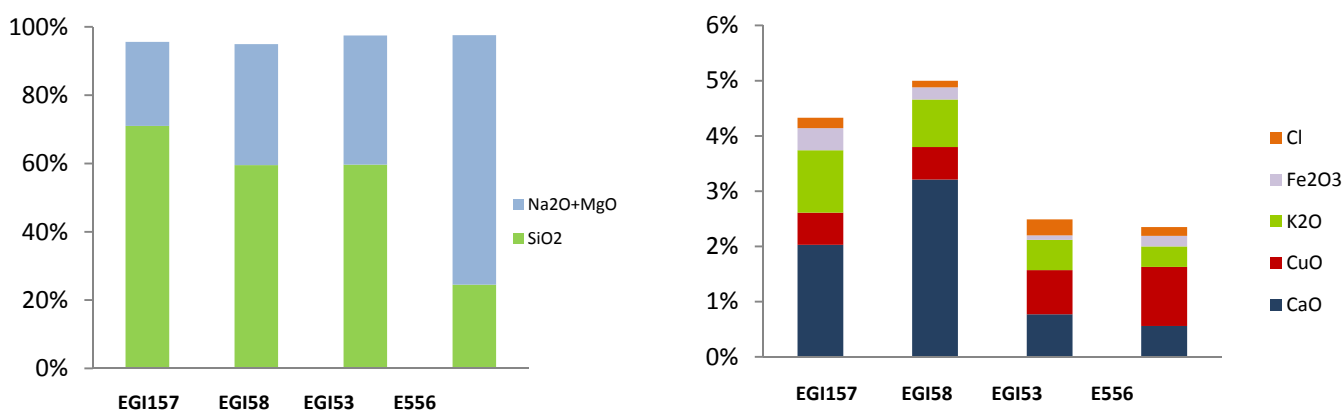


Figura I.7 – gráficos de distribuição dos principais elementos químicos constituintes dos vidrados das estatuetas.

Os espectros de μ -FRX das linhas mais escuras (decoração) que fazem sobressair as inscrições e outros pormenores das estatuetas é muito semelhante ao do vidro, no entanto a intensidade do pico de manganês é muito superior, o que indica a utilização de um óxido de manganês para obter a cor (figura I.8). Nota-se outra diferença no que respeita o Fe, que é mais intenso na linha do que no vidro. Por microscopia de Raman não se conseguiu obter um espectro de óxido de manganês, não sendo assim possível a identificação do mesmo.

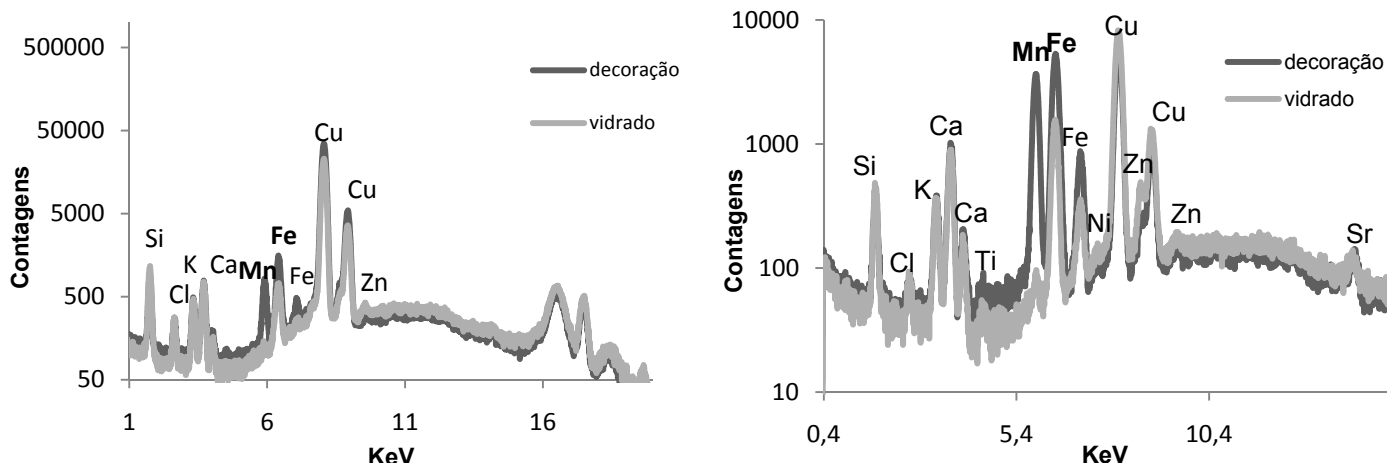


Figura I.8 – espectros de μ -FRX. À esquerda: comparação entre o vidrado e a decoreção (linha escura) da estatueta EGI53; à direita: comparação entre a decoreção (linha preta) e o vidrado para as estatuetas EGI157 e EGI58.

Foi necessário realizar um corte estratigráfico na amostra da estatueta E556 que englobou o vidrado, a camada de interação e o núcleo para se aceder às diferentes características de cada camada e assim se determinar a técnica de vidrar.

Comparando as imagens obtidas por MEV (figura I.9) do fragmento com dados apresentados em estudos feitos em faiança egípcia, os que apresentam características mais próximas da imagem que foi obtida são as peças vidradas pelo método da cimentação; com as análises de EPMA⁷ (figura I.10), observou-se que o teor de CuO diminui do vidrado para o núcleo, no entanto o número de pontos analisados não permite que seja feita uma confirmação sobre o método de vidrar. Sabe-se que neste período (3º Período Intermédio) os métodos mais utilizados eram o por eflorescência e por cimentação. Sendo um material que se forma por camadas, procedeu-se à análise de alguns pontos do fragmento para ter uma ideia da composição em termos de estratigrafia. Analisaram-se 3 pontos, o primeiro mais próximo da superfície e na parte mais clara, o segundo na parte do núcleo e o terceiro numa partícula branca presente no vidrado.

⁷ O número de pontos analisados encontrou-se limitado, visto serem análises feitas num laboratório que presta serviços externos e que são realizados por um operador especializado.

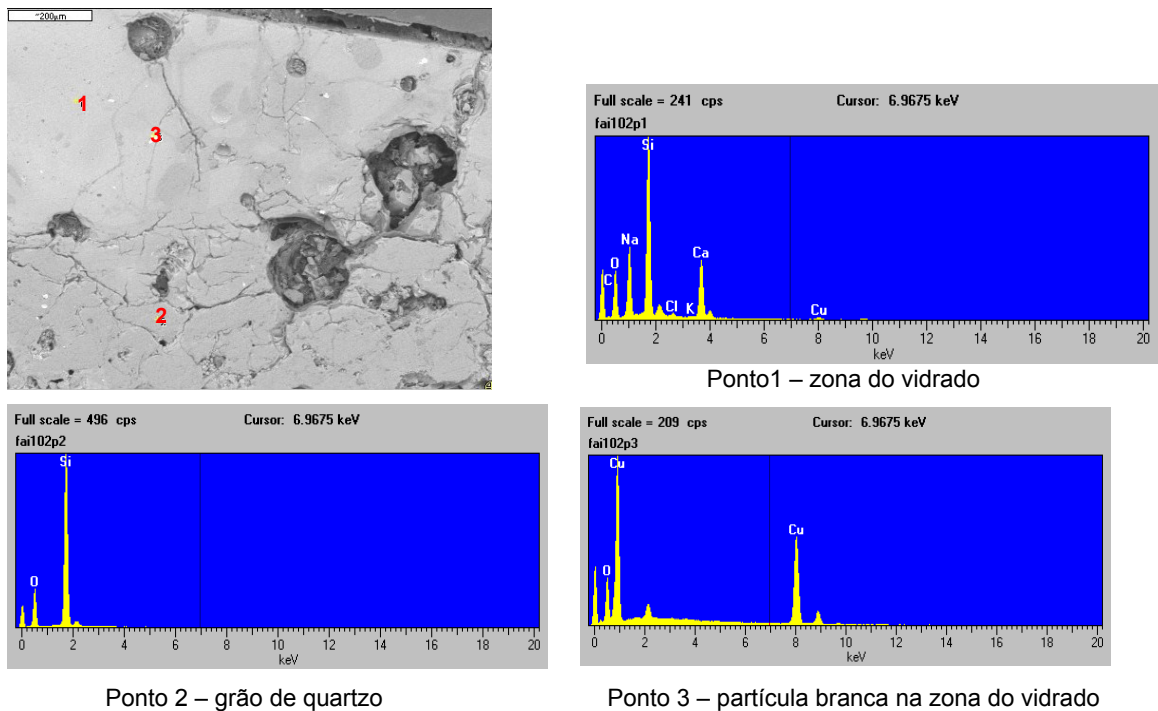


Figura I.9 – fotomicrografia de MEV de uma parte do fragmento, analisaram-se 3 pontos; ponto 1 – zona mais clara do vidro, ponto 2 – grão de quartzo do núcleo, ponto 3 – partícula branca na parte do vidro.

O primeiro ponto, que representará melhor o vidro, pois está mais perto da superfície, possui uma composição rica em sílica contendo também bastante cálcio e sódio. Já o cobre, o cloro e o potássio aparecem em muito pequenas quantidades. O ponto dois, mais próximo do núcleo, é praticamente só silício correspondendo ao que era esperado uma vez que o núcleo é composto quase exclusivamente por grãos de quartzo. As partículas brancas analisadas são muito ricas em cobre e oxigênio. Assim se pode ver que o vidro não é homogêneo e que o elemento que lhe confere a cor não foi completamente fundido com a restante matéria-prima.

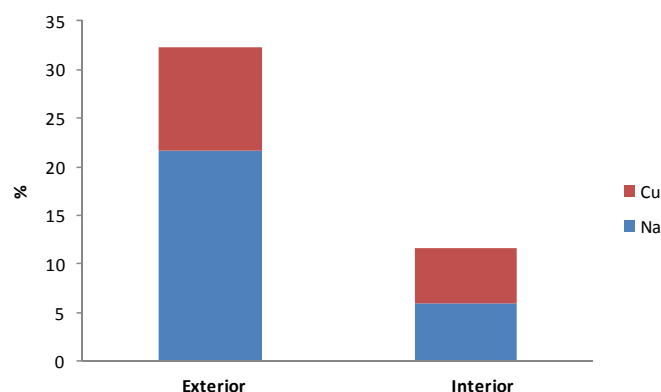


Figura I.10 - gráfico de distribuição dos valores obtidos com EPMA para o óxido de cobre e o óxido de sódio para um dos fragmentos da estatueta E556; valores obtidos na zona do vidro (exterior) e num ponto mais perto do núcleo (interior).

Para além da caracterização dos vidrados com a μ -Raman identificou outras fases cristalinas, entre as quais, o quartzo, a cristobalite nas estatuetas EGI157 e EGI58 (figura I.11) e um sulfato de sódio hidratado (figura I.12) nas zonas de formação das eflorescências da estatueta EGI58.

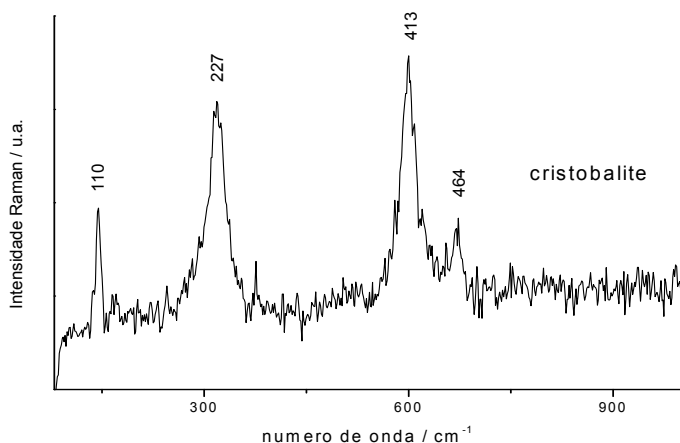


Figura I.11 – Espectro de Raman de cristobalite, onde se podem ver as bandas características deste mineral juntamente com o pico principal do quartzo (464cm^{-1}). Condições experimentais: linha de excitação do laser 532.8nm , objectiva $\times 50$, potência na amostra: 5mW .

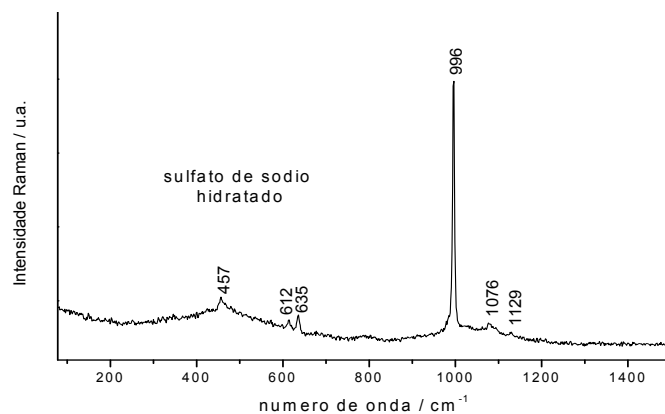


Figura I.12 – Espectro de Raman de sulfato de sódio hidratado, onde se podem ver as bandas características deste composto. Condições experimentais: linha de excitação do laser 532.8nm , objectiva $\times 50$, potência na amostra: 5mW .

Conclusão

A análise das eflorescências foi conclusiva apenas para a eflorescência da estatueta EGI53 correspondendo a um acetato de sódio. Os espectros obtidos para as eflorescências das estatuetas EGI157 e EGI58 apresentam os picos bem definidos, correspondendo o de μ -FTIR ao grupo funcional orgânico EDTA. Em ambos os espectros de μ -Raman e μ -FTIR estão presentes as bandas correspondentes ao grupo NO_2 , que vai de encontro aos resultados obtidos no museu, em que se identificaram as eflorescências como sendo nitritos. Contudo não foi possível atribuir os espectros a compostos conhecidos utilizando estas técnicas, assim propõe-se como possibilidades a análise por espectrometria de massa, visto estarem presentes compostos com grupos funcionais orgânicos, pode se analisar também por difracção de raios X *in situ* no caso de conter constituintes inorgânicos. A utilização de testes químicos de identificação de sais é outra das possibilidades.

O estudo dos vidrados indica vidrados sodo-cálcicos ricos em sílica, como esperado. Os valores calculados na quantificação dos óxidos constituintes dos vidrados enquadram-se nos valores indicados na literatura. Pode ver-se que todas as três estatuetas diferem entre si, sendo que o que as distingue mais é o óxido de cobre, pois confere uma coloração mais forte na estatueta EGI53. A presença de Cl e S estará relacionada com a fonte de fundentes utilizada – natrão ou plantas halofíticas. A coloração da risca escura que realça as incisões das estatuetas deve-se à utilização de um óxido de manganês.

Com a microscopia de Raman foram identificados outros minerais e compostos. O quartzo, a cristobalite e um sulfato de sódio hidratado. A presença de cristobalite poderá estar relacionada com a matéria-prima utilizada na produção das estatuetas, visto que a sua temperatura de formação está situada à volta dos 1450°C [9], valor que não corresponde ao determinado pelo Ip e aos valores determinados noutros estudos. É também possível determinar o tipo de vidro presente, analisando

a intensidade entre as duas bandas por volta dos 500 e dos 1000 cm^{-1} . Os vidrados das estatuetas apresentam a banda por volta dos 1000 cm^{-1} mais intensa, indicando vidrados ricos em fundentes. O Índice de Polimerização calculado, pela razão da área das duas bandas, indica uma temperatura de cozedura entre os 800 e os 1000°C, valores que estão dentro dos valores estipulados na literatura.

Bibliografia

1. Rehren, Th. *A review of factors affecting the composition of early Egyptian glasses and faience: alkali and alkali earth oxides*. s.l. : Elsevier, 2008. pp. 1345-1354. Vol. 35.
2. Tite, M. S., Manti, P. and Shortland, A. J. *A technological study of ancient faience from Egypt*. s.l. : Elsevier, 2007. pp. 1568 - 1583. Vol. 34.
3. Nicholson, Paul T and Shaw, Ian. *Ancient Egyptian Materials and Techniques*. Cambridge : Cambridge University Press, 2000.
4. de Araújo, Luís Manuel. *Estatuetas Funerárias Egípcias da XXI Dinastia*. [ed.] Fundação para a Ciência e Tecnologia Fundação Caloust Gulbenkian. Lisboa : Gráfica de Coimbra, Lda, 2003.
5. Frost R. L. and Kloprogge J. T. Raman spectroscopy of the acetates of sodium, potassium and magnesium at liquid nitrogen temperature [Book]. - [s.l.] : Journal of Molecular Structure, 2000. - Vol. 526 : pp. 131-141.
6. Colomban, Philippe. *Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic and mosaics*. s.l. : Elsevier, 2003. pp. 180-187. Vol. 323.
7. Colomban, Philippe and Paulsen, Ove. *Non-Destructive Determination of the Structure and Composition of Glazes by Raman Spectroscopy*. s.l. : Journal of the American Ceramic Society, 2005. pp. 390-395. Vol. 88.
8. Tite, M.S., et al. *The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass*. s.l. : Elsevier, 2006. pp. 1284 - 1292. Vol. 33.
9. Rice, Prudence M. *Pottery Analysis, A Sourcebook*. Chicago : The University of Chicago Press, 2005

Anexo II – Condições experimentais

Microscopia de Raman

Utilizou-se um espectrómetro de Raman dispersivo da marca Horiba Jobin Yvon, modelo LabRaman 300. Encontra-se equipado com um microscópio Olympus com objectivas de x10, x50, x50 de longo alcance e x100, permitindo uma resolução espacial de 6, 4 e 2 μm respectivamente. A resolução espectral é de 2 cm^{-1} . Estão disponíveis duas linhas de excitação: a) laser HeNe com linha de excitação de 632.8 nm, com a potência de 17mW; b) laser com linha de excitação de 532 nm (no estado sólido), Nd:YAG 532 com a potência de 50mW. Filtros D0.6, D0.3, D1 e D2, permitindo a passagem de 50%, 25%, 10% e 1% da energia do laser, respectivamente. Antes de efectuar qualquer análise procedeu-se à calibração do aparelho com um padrão de silício, cuja banda mais intensa se encontra aos $520,6 \pm 1\text{cm}^{-1}$.

Para as cerâmicas nas análises pontuais o tempo de aquisição foi de 10s e o número de acumulações variou entre 5 e 7. Para os mapas determinou-se um tempo de aquisição de 15s e um número de acumulações de 15 para cada ponto do mapa. Nos vidrados, dependendo da razão sinal/ruído, os tempos variaram entre 25 e 30 segundos e o número de acumulações entre 10 e 20. A escolha do laser dependeu da amostra, laser vermelho (632.8 nm) para as cerâmicas da Idade do Ferro e laser verde (532 nm) para as estatuetas.

A comparação dos espectros de Raman foi feita consultando diversas bases de dados com as referências bibliográficas: [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25]. Incluindo também a base de dados do programa LabSpec.

Micro-espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva (μ -FRX)

Na análise da composição química das pastas cerâmicas e faianças utilizou-se um espectrómetro ArtTax® dispersivo de energias com alvo de molibdénio e um feixe de 70 μm de diâmetro. Este aparelho detecta apenas elementos com número atómico superior a 12. As condições de análise foram: tensão de 40kV, intensidade de 600 μA , tempo de aquisição 360s em atmosfera de hélio.

Para a análise quantitativa seguiu-se o método dos parâmetros fundamentais, recorrendo-se para isso aos padrões NIST 98b – Plástico Clay e NIST 679 – Brick Clay nas cerâmicas e SGT7 para as estatuetas. No cálculo utilizou-se o composto $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{MgO}_3$ por diferença para as cerâmicas da Idade do Ferro, e o composto Na_2MgO_2 para as estatuetas. A desconvolução dos espectros fez-se no programa WinAxil e para quantificação utilizou-se o Winfund.

A exactidão foi determinada analisando estes mesmos padrões. Obtiveram-se para o Si, Al, Fe, K e Ti valores inferiores a 10%, para o Ca cerca de 10% e para os elementos vestigiais valores superiores a 25%, no caso dos padrões NIST 98b e NIST 679. Para o padrão SGT7, obtiveram-se valores inferiores a 5% para o Ti, Ca, K e Si, para o Fe valores à volta dos 9% e para os elementos vestigiais superiores a 9%.

Para analisar as cerâmicas da Idade do Ferro retiraram-se amostras dos fragmentos, que foram depois moídas em almofariz de ágata e em seguida prensadas (pressão de 10 Bar); analisaram-se 3

pontos em cada uma. Para as faianças, as análises realizaram-se nas próprias estatuetas, onde se analisou 3 pontos no vidro.

Difracção de raios X (DRX)

As análises de difracção de raios X realizaram-se com um goniómetro Philips X'Pert PW 3040/60 com radiação $\text{CuK}\alpha$. As condições de análise foram 30mA e 5 kV, fenda de divergência automática, monocromador de grafite e velocidade de registo $1^\circ (2\theta)/\text{min}$.

Os difractogramas obtidos foram interpretados por comparação com a informação que consta nas fichas da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), as quais contêm valores de d_{hkl} correspondentes às reflexões características e intensidades dos respectivos minerais.

Micro-espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)

As análises de μ -FTIR realizaram-se utilizando espectrofotómetro de FT-IR, modelo Nexus, acoplado a um microscópio, modelo Continuum da marca Nicolet. Os espectros foram obtidos com recurso a uma célula de diamante, com uma resolução de 4 cm^{-1} , um intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , e 128 varrimentos. Espectros comparados com os existentes na base de dados do aparelho.

Microscópio electrónico de varrimento (MEV)

Utilizou-se um microscópio Zeiss DSM962 de alta voltagem, 20kV. Os espectros foram adquiridos com Link ISIS Oxford, com um tempo de aquisição de 50s para cada elemento. Camada de ouro formada a 3Å/s , durante 5 segundos.

Micro-analisador de sonda electrónica (EPMA)

As análises realizadas por EPMA foram feitas com um microscópio Jeol JXA-8500F, Hyperprobe, Field Emission. Feixe com $8\mu\text{m}$ de diâmetro e uma intensidade de 15kV.

Microscopia Óptica

A observação por microscópio óptico fez-se por meio de um microscópio óptico Zeiss, Axioplan 2 Imaging com uma câmara digital Nikon DXM1200F acoplada. Foram utilizadas as objectivas 10x e 20x.

Anexo III – Ficha explicativa para a realização de mapas de Raman (*Mapping*)

Para realizar um mapa é necessário proceder aos seguintes passos, após a calibração do aparelho:

- 1- Fazer algumas análises pontuais para determinar as condições de análise e depois escolher a área a analisar;
- 2- Após a escolha da zona a analisar seleccionar o tipo de mapeamento que se quer usar – forma geométrica ou linhas (barra lateral esquerda), e atribuir-lhe o tamanho desejado com o cursor (figura III.1);

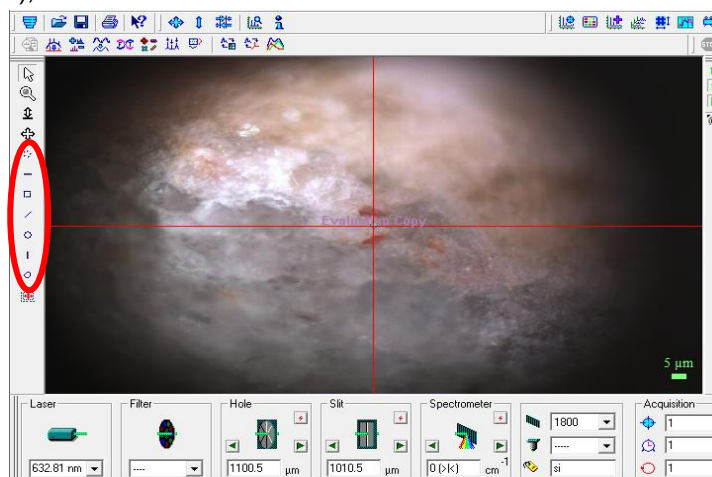



Figura III.1 – localização dos diferentes mapas disponíveis

- 3- Para guardar a imagem é preciso primeiro clicar em *STOP*, depois clicar em *Save as* no menu *File* e escolher o formato *.ngv*
- 4- Em *Mapping properties*  seleccionar as coordenadas que se aplicam ao estudo – x, y, z e t. Para cada coordenada determina-se o incremento (*increment*), distância entre os vários pontos analisados. (figura III.2)

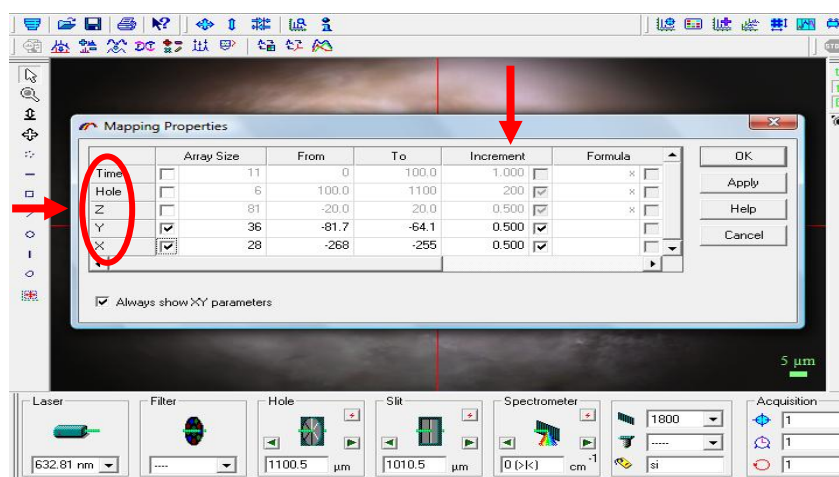



Figura III.2 – localização das coordenadas e do incremento necessárias de determinar

- 5- Antes de iniciar a aquisição do mapa, indica-se o número de acumulações e o tempo
- 6- Para iniciar o mapa clica-se em *Mapping Acquisition* 
- 7- No fim da aquisição escolhem-se os compostos que se querem seguir (3 no máximo) e atribui-se uma cor às características de cada um ou a intervalos. As 3 setas (vermelha, verde, azul) da barra lateral permitem movimentar os cursores da cor correspondente, para os

compostos que se querem analisar. Se necessário pode normalizar-se os espectros (figura III.3)

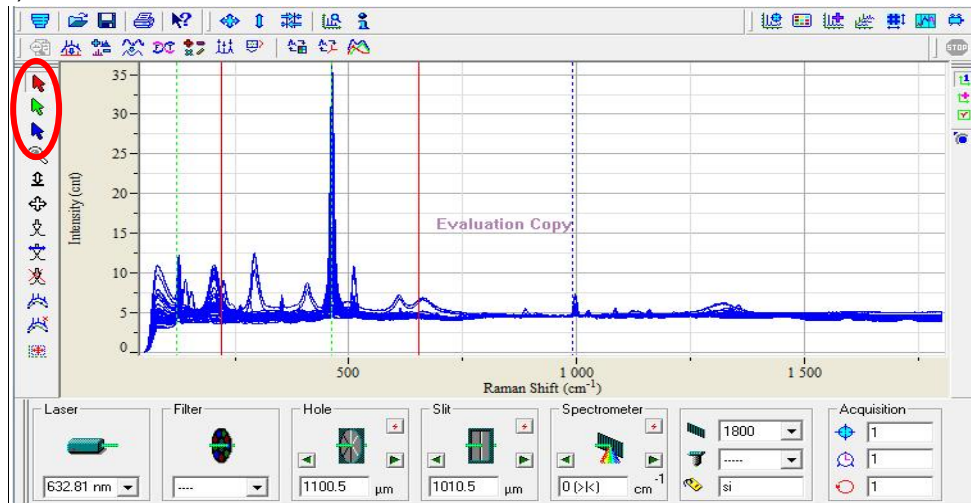


Figura III.3 – mapa normalizado e localização dos cursores de atribuição das cores

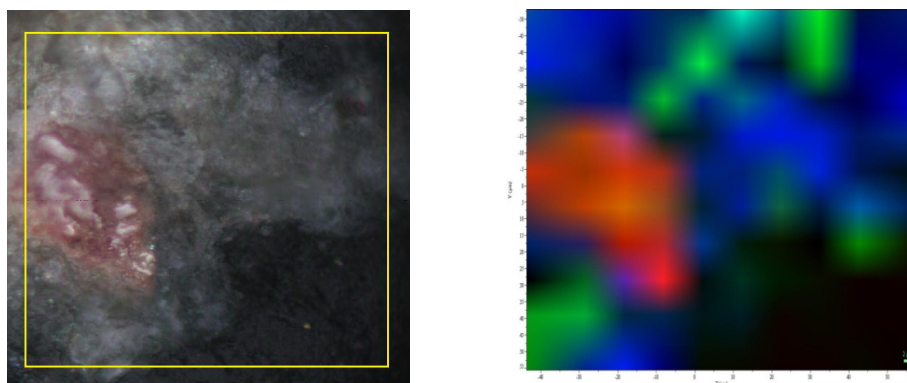


Figura III.4 – exemplo de um mapa final

- 8- No fim é necessário guardar o mapa em si (janela com todos os espectros obtidos), que se faz do mesmo modo como se fosse uma análise pontual.
- 9- Para guardar o mapa final (imagem com a distribuição das cores) tem que se seleccionar a janela correspondente, depois ir ao menu *Edit* e escolher *Format*, na janela que aparece confirmar se as opções *Picture* e *Data* estão seleccionadas (figura III.5). Feito isto ir novamente ao menu *Edit* e clicar em *Copy* e colar num ficheiro de *Word*, *Paint* ou *Powerpoint* e depois guardar.

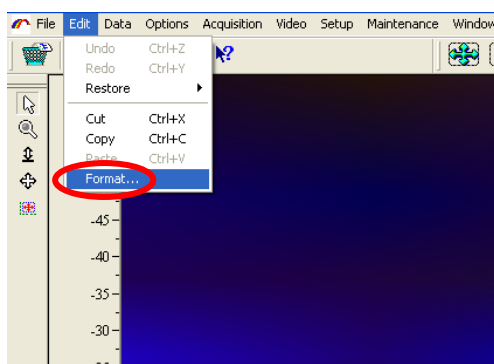

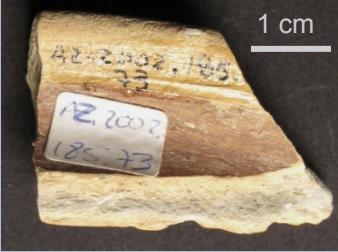

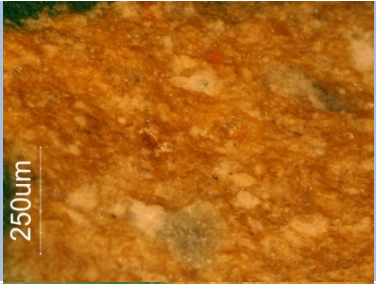
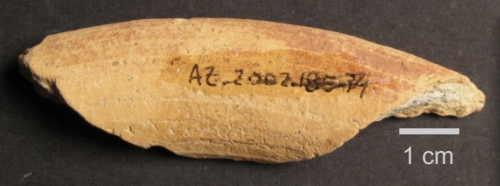


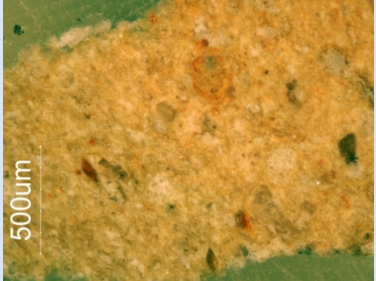

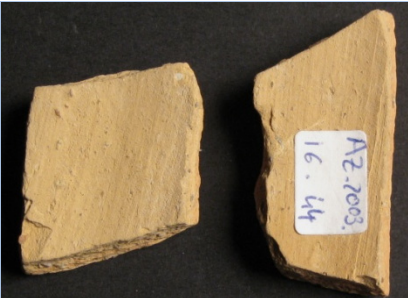






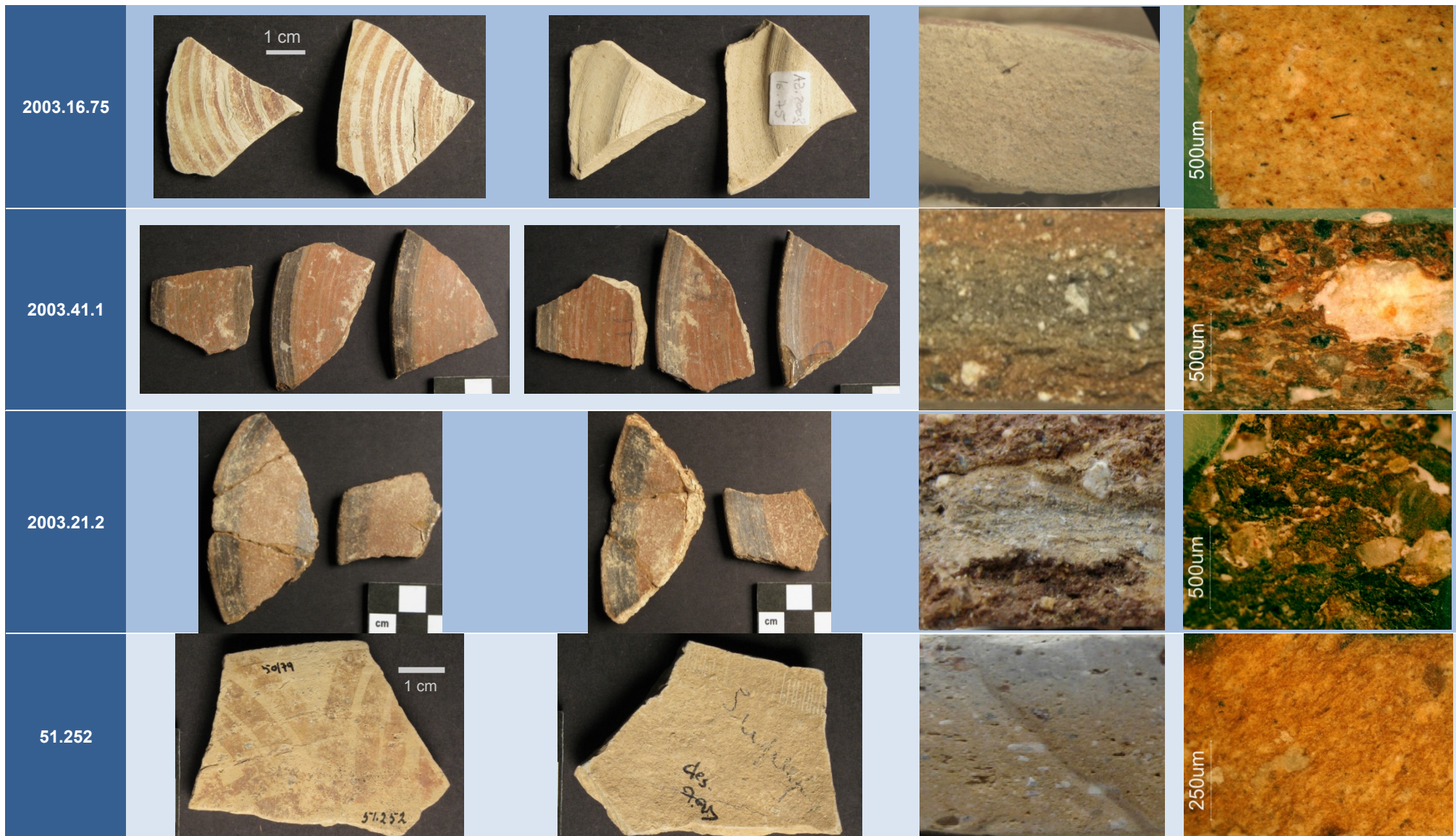


Figura III.5 – localização dos menus para guardar os mapas

Anexo IV- Cerâmicas Idade do Ferro

Amostras	Frente	Verso	Transversal ^I	Microscópio óptico ^{II}
2002.185.73				
2002.185.74				
2003.16.44				
2003.16.45				



ⁱ A espessura das amostra varia entre 0.5 e 0.7 cm

ⁱⁱ Escalas: 250µm - x10, 500µm - x20

Anexo V - Espectros de microscopia de Raman

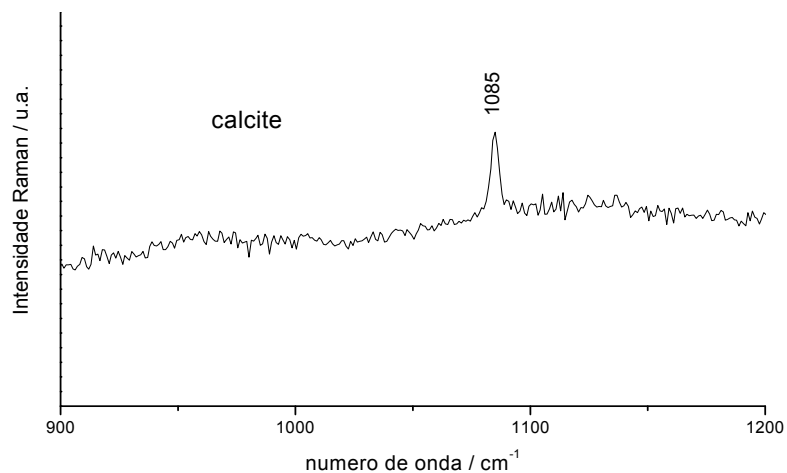


Figura V.1 – Espectro de Raman de calcite, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra:1mW

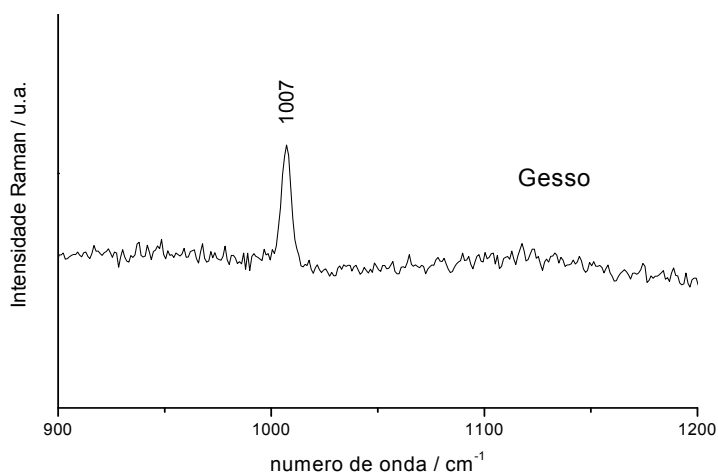


Figura V.2 – Espectro de Raman de gesso, onde se podem observar as bandas características deste mineral. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra:1mW

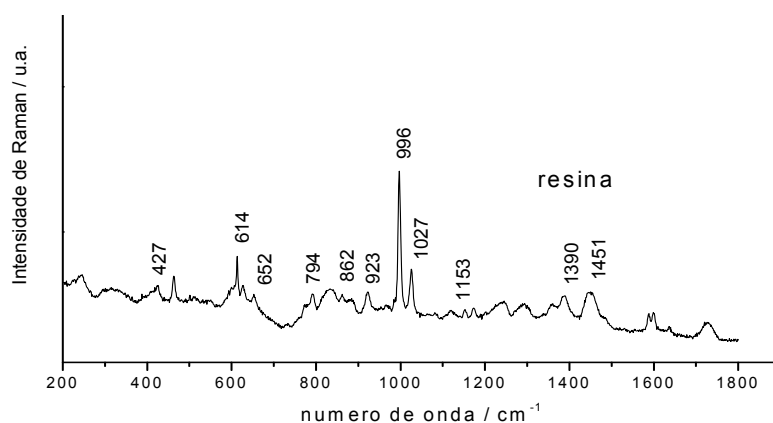
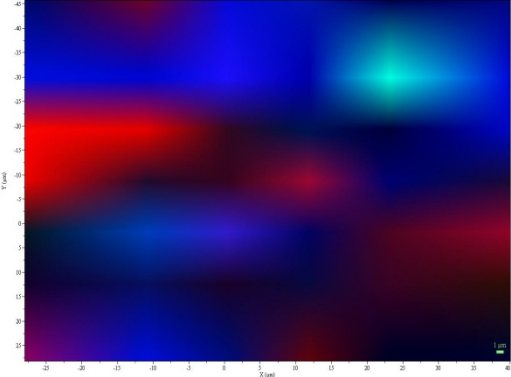
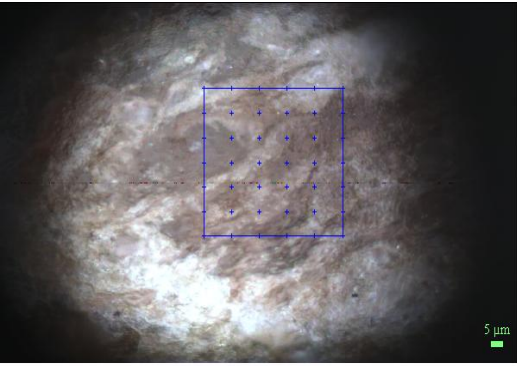
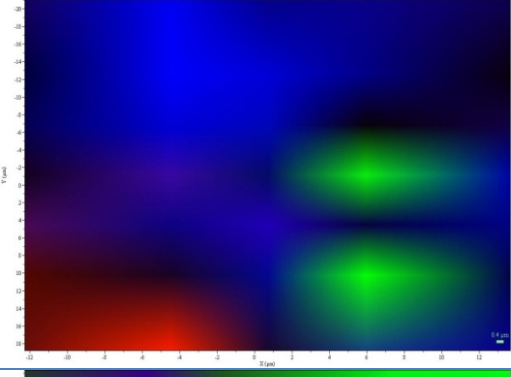
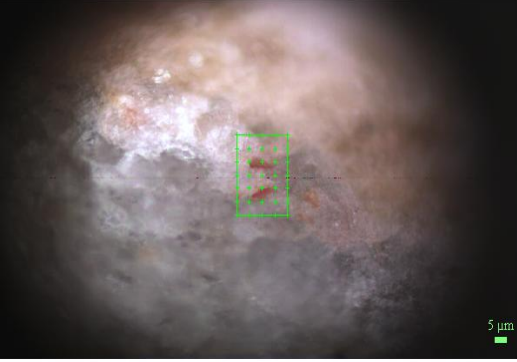
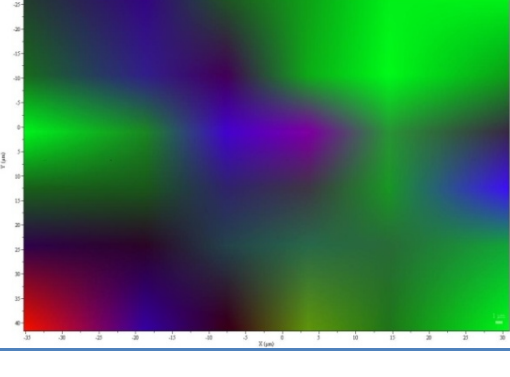
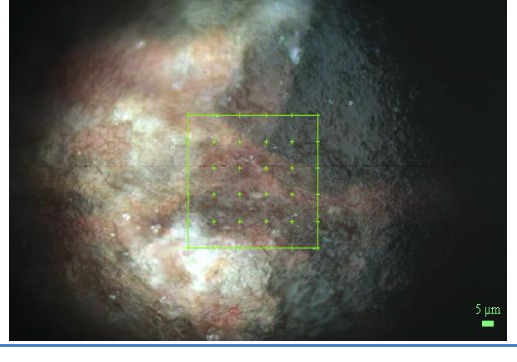
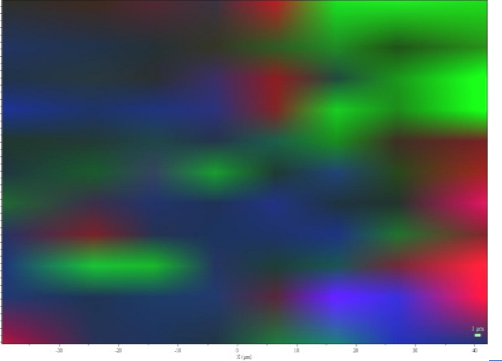
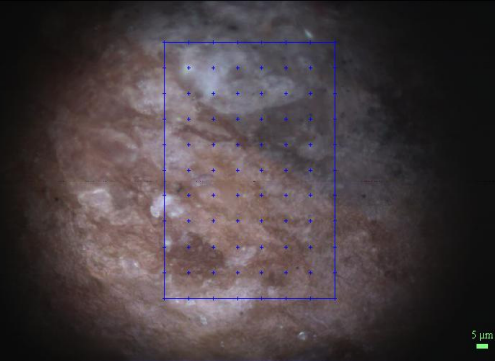
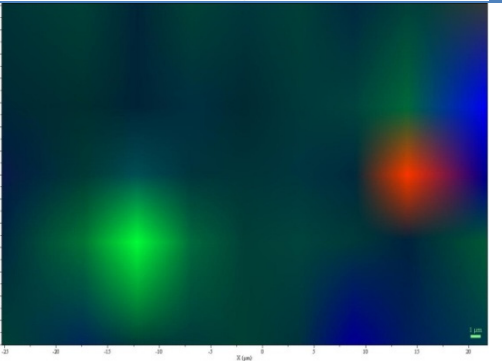
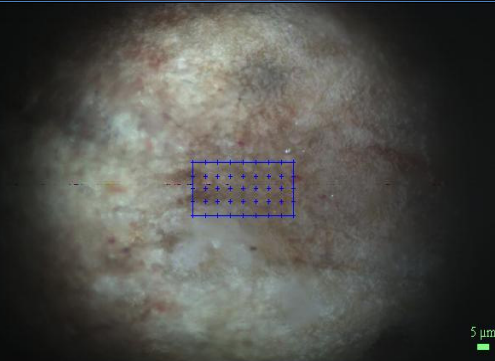
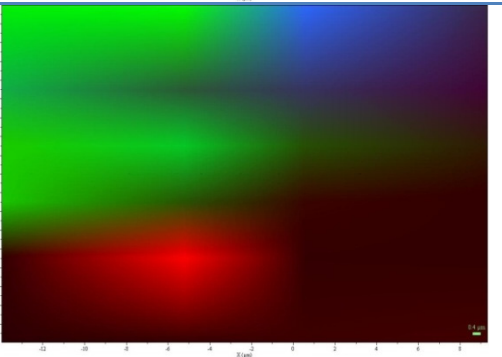
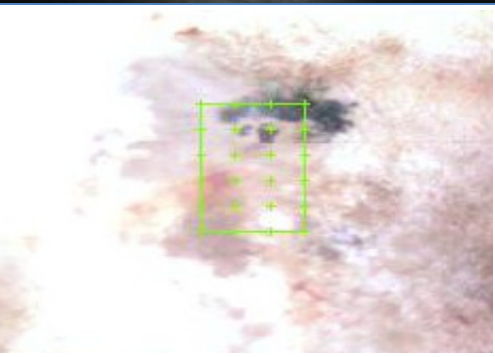


Figura V.3 – Espectro de Raman da resina utilizada na montagem das secções transversais, onde se podem observar as bandas características. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633nm, objectiva x50, potência na amostra:1mW

Anexo VI – Mapas de microscopia de Raman

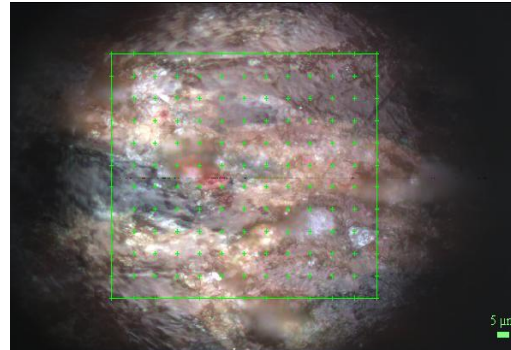
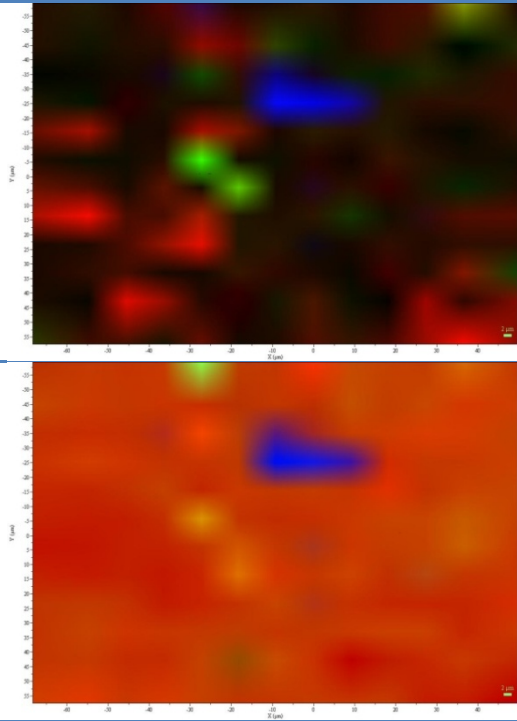
Secção

Amostra	Mapeamento	Mapa	Mapa área	Minerais	Tempo / Acumulações	Laser	Dimensões μm
51.252	01			Vermelho – alumina Azul – anatase e quartzo	15	633	56.88 X 58.25
2002.185.73	01			Verde – feldspato Vermelho – hematite Azul - quartzo	15	633	33.24 X 27.72
2003.16.45-1	01			Verde – quartzo Vermelho – hematite Azul - alumina	15	633	54.5 X 58.25

<p>2003.16.44 01</p>			<p>Verde – quartzo Vermelho – albite Azul - alumina</p>	<p>15 15</p>	<p>107.3 X 81.7</p>
<p>2003.16.75 01</p>			<p>Verde – quartzo Vermelho – rutilo Azul - anatase</p>	<p>15 633</p>	<p>25.51 X 48.55</p>
<p>2003.16.75 03</p>			<p>Verde – quartzo Vermelho – hematite Azul - feldspato</p>	<p>15 633</p>	<p>32.14 X 24.41</p>

2003.41.1-2

01



Verde – hematite
Vermelho – actinolite
Azul - quartzo

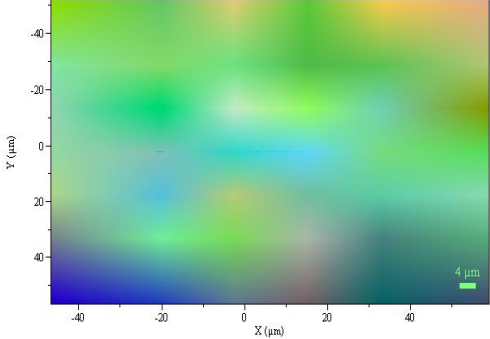
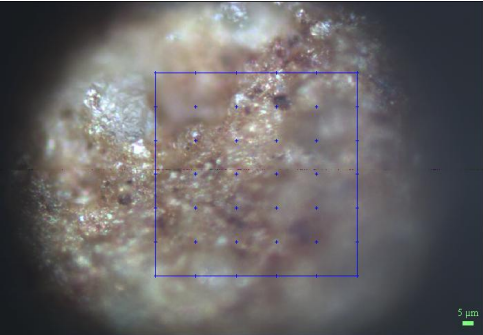
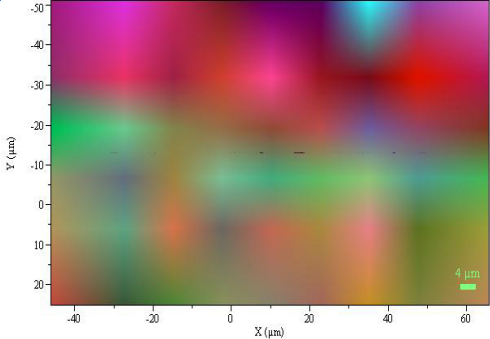
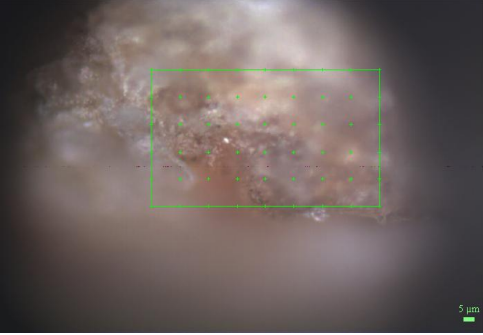
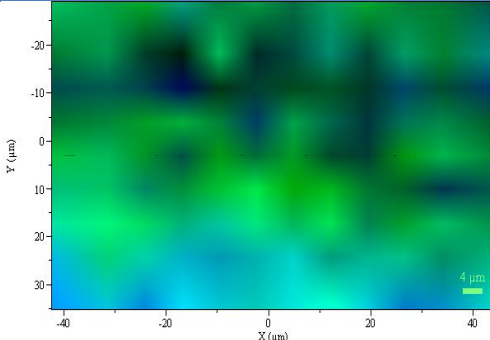
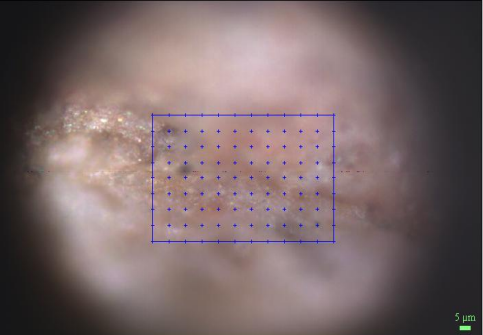
Verde – anatase
Vermelho – feldspato
Azul - quartzo

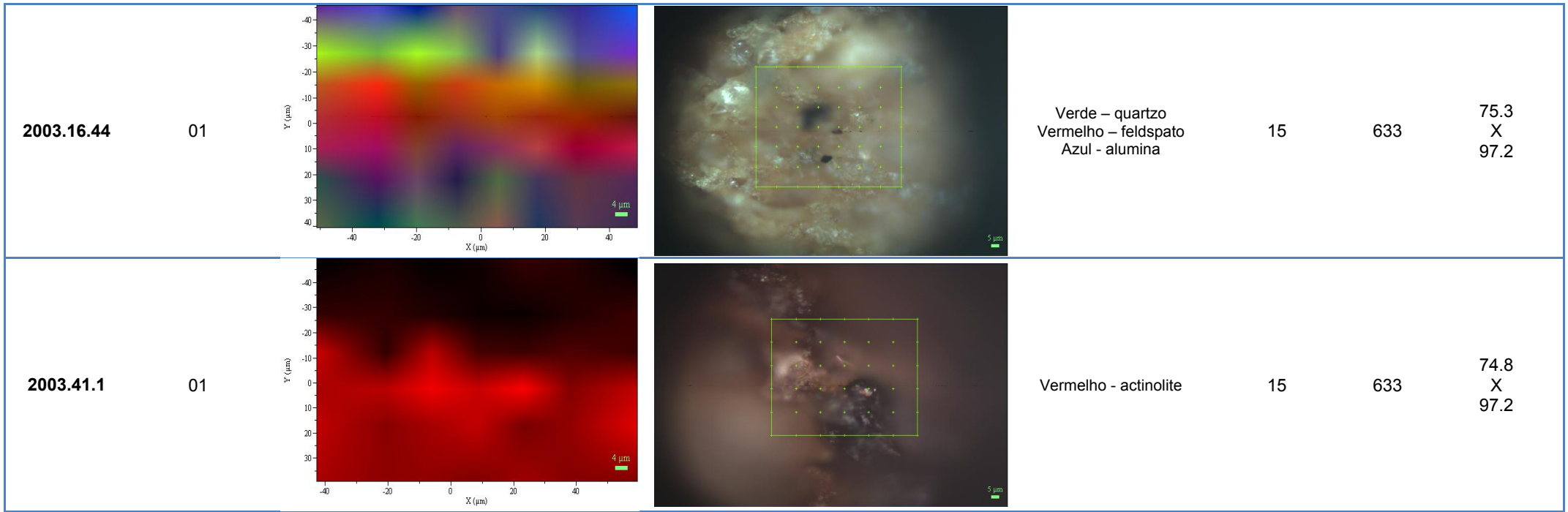
15

633

103.3
X
113.9

In situ

Amostra	Mapeamento	Mapa	Área		Tempo/ Acumulações	Laser	Dimensões μm
51.252	01			Verde – quartzo Vermelho – hematite Azul - alumina	15	633	94.7 X 98.4
2002.185.73	01			Verde – quartzo Vermelho – hematite Azul - feldspato	15	633	64.5 X 110.5
2002.185.74	01			Verde – feldspato Azul - alumina	15	633	58.3 X 88.9



Anexo VII – Espectros de difracção de raios X

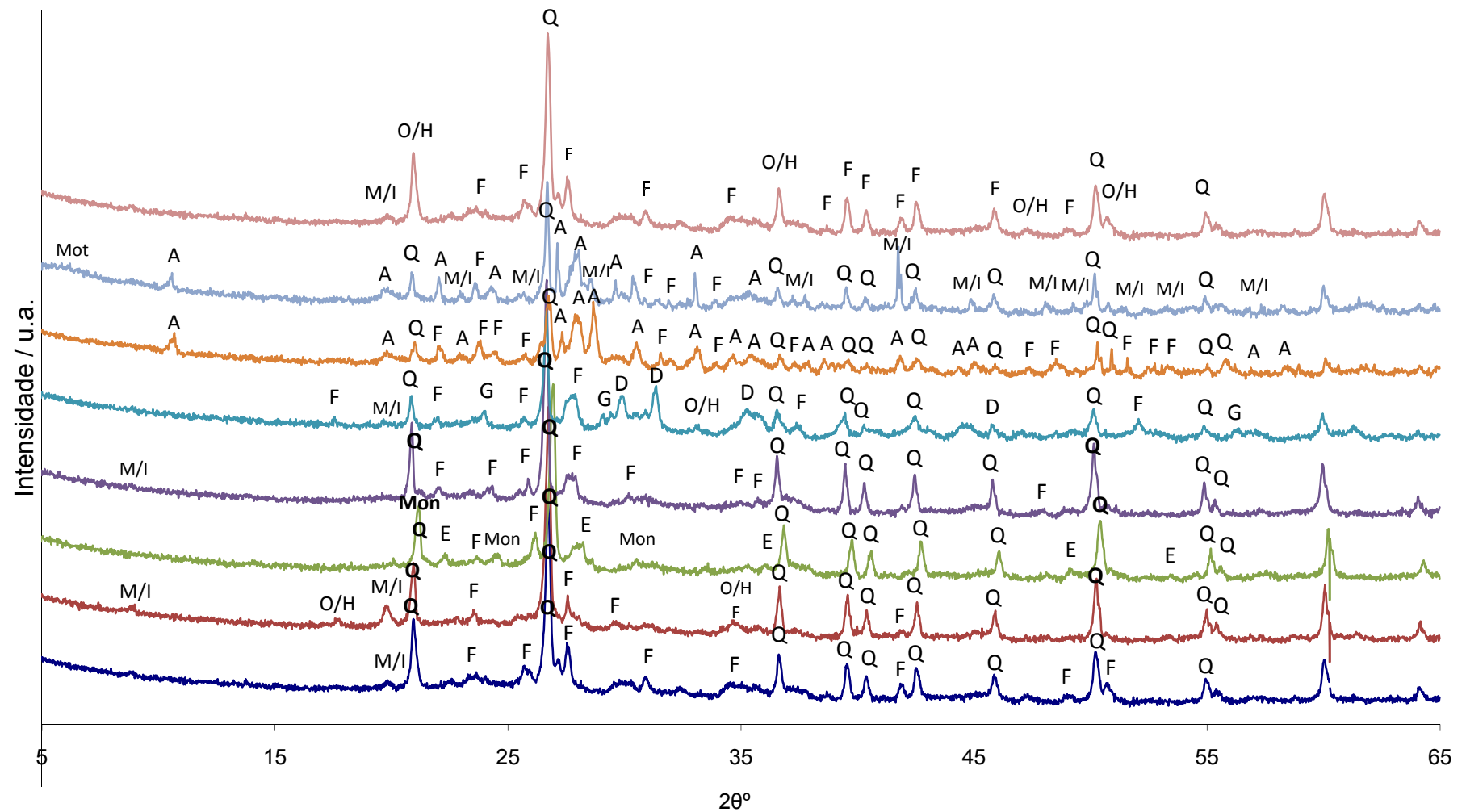


Figura VII.1 – espectros de difracção de raio-X de todas as amostras.

A – anfíbola, D – diopside, E – enstatite, F – feldspatos, G – gehlenite, O/H – óxido/hidróxido de ferro, Mon – monticellite, Mot – montemorilonite, M/I – muscovite/illite, Q - quartzo

Anexo VIII – Composição das cerâmicas determinada por μ - espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva

Tabela VIII.1 – valores de μ -análise por fluorescência de raios X determinados para as cerâmicas da Idade do Ferro. O erro relativo associado a estas determinações é inferior 4% para os óxidos e inferior a 10% para os elementos.

		2002.185.73	2002.185.74	2003.16.44	2003.16.45	2003.16.75	2003.41.1	2003.21.2	51.252
%	Al₂O₃	16.60	16.70	16.67	16.33	14.67	17.33	15.67	16.33
	SiO₂	66.20	69.03	74.00	69.67	52.00	54.33	50.63	66.67
	Cl		0.14			0.15		0.11	
	K₂O	4.70	2.76	2.51	1.21	1.92	1.37	1.17	4.99
	CaO	1.09	0.93	0.53	0.25	6.00	6.37	4.10	0.83
	TiO₂	0.28	0.44	0.31	0.18	0.47	0.60	0.92	0.43
	MnO	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03	0.2	0.2	0.1
	Fe₂O₃	3.48	4.33	5.50	2.03	4.00	8.10	7.82	5.63
	Na₂Li₂MgO₃	6.05	1.12	0.1	9.9	20.4	12	19.0	5
ppm	Cr	52.8	110	250	76.7	86.7	383	177	107
	Ni	48	52.2	70		54.7	127	96.7	100
	Cu	183	157	227	109	48	93.3	103	173
	Zn	153	133	150	90	90.3	153	143	217
	Ga	96.7	96.7	110	48		100	83.3	117
	As	83		100			103	70	
	Rb	23	24.3	26.7		13		18.3	21
	Sr	149	148	149	19.9	83.3	269	214	157

Tabela VIII.2 – composição química dos padrões NIST 98b e NIST 679. O erro relativo associado a estas determinações é inferior a 20% para o padrão NIST 98b e a 30% para o padrão NIST 679.

%	NIST 98b	NIST 679
Al₂O₃	27.02	20.8
CaO	0.106	0.23
Cr₂O₃	0.017	0.0159
Fe₂O₃	1.69	12.94
Li₂O	0.046	0.0152
MgO	0.59	1,25
MnO	0.015	
K₂O	3.38	2.93
SiO₂	57.01	52.07
Na₂O	0.20	0.18
SrO	0.022	0.0087
TiO₂	1.35	0.96
BaO		0.0483

Tabela VIII.3 – dados de μ -análise por fluorescência de raios X das estatuetas de faiança egípcias. O erro relativo associado a estas determinações é inferior a 20% para os óxidos e inferior a 25% para os elementos.

		EGI157	EGI58	EGI53	E556
%	SiO ₂	71.00	59.55	59.65	24.53
	Cl	0.19	0.12	0.29	0.16
	K ₂ O	1.13	0.86	0.55	0.37
	CaO	2.03	3.21	0.77	0.56
	CuO	0.58	0.59	0.80	1.07
	Fe ₂ O ₃	0.40	0.22	0.08	0.19
	Na ₂ MgO ₂	24.60	35.43	37.83	73.05
ppm	S	812.3	464.4	487.5	558.1
	Ti	393.3	230	197.5	252.5
	V	123.2	70.5	72.85	71.97
	Mn	80	45.75	17	23.75
	Ni	29.7	21.75	22.75	21.25
	Zn	163.3	135	75	47
	As	16	9.75	10	9.5
	Sr	6.1	8.75	2.8	3.0

Os valores correspondentes à estatueta E556 não estão concordantes com os valores indicados na bibliografia.

Tabela VIII.4 - composição química do padrão SGT7 (soda-lime-silica Glass, Society of Glass Technology). O erro relativo associado a estas determinações é inferior a 15%.

%	Composição
SiO ₂	72.64
TiO ₂	0.042
Al ₂ O ₃	1.50
Fe ₂ O ₃	0.044
MgO	0.14
Na ₂ O	13.90
K ₂ O	0.43
SO ₃	0.19
CaO	11.03

Cálculo do erro Segundo a fórmula 1

$$1. \text{ Erro} = ((\text{conc. média} - \text{comp. certificada}) / \text{comp. certificada}) \times 100$$

Cálculo da média segundo a fórmula 2 e cálculo do desvio padrão segundo a fórmula 3

$$2. \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad 3. \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Anexo IX – Análises de EPMA para o fragmento da estatueta E556

%	Exterior	Interior	Média \bar{X}	Desvio padrão δ
Na₂O	21.63	5.89	13.76	11.13
MgO	0.367	0.27	0.31	0.07
Al₂O₃	0.76	0.38	0.57	0.27
SiO₂	70.27	72.05	71.16	1.26
SO₃	0.67	1.07	0.87	0.28
Cl	2.08	0.35	1.22	1.22
K₂O	0.12	1.19	0.66	0.76
CaO	0.78	0.69	0.73	0.06
TiO₂	0.12	0.10	0.11	0.01
FeO	0.48	0.3	0.38	0.13
CuO	10.62	5.82	8.22	3.93
As₂O₅	0.08	0.1	0.09	0.01
BaO	0.04	0.02	0.03	0.02

Exterior – ponto mais próximo do limite exterior do vidro

Interior – ponto mais próximo do núcleo da estatueta

Anexo X – Intervenção de conservação e restauro realizada em 3 peças pertencentes ao conjunto cerâmico de Castro da Azougada, Museu Nacional de Arqueologia

Neste anexo são apresentadas as peças que foram intervencionadas durante o trabalho desenvolvido na tese de mestrado. Abaixo está explicado todo o processo envolvido na conservação e restauro. É importante referir que inicialmente fora definido a intervenção de conservação e restauro de duas tigelas de engobe vermelho, das quais fazem parte os fragmentos de cerâmica de engobe vermelho que foram estudados. No entanto devido a um atraso no estudo houve a necessidade de escolher outras peças pertencentes ao conjunto de Castro da Azougada, para assim se conseguir realizar a conservação e restauro de objectos cerâmicos.

Descrição

Nº inventário: 51293; CR-1843

Dimensões: ca.6,0 cm altura; ca.9,8 cm de diâmetro

Peso: 93,23g

Taça globular de perfil carenado. Fundo côncavo, cuja curvatura é quebrada a 1/3 da altura. O corpo segue uma curvatura contrária à do fundo, no entanto é mais ligeira. O bordo é esvasado, terminando num lábio arredondado.



Figura x.1 – taça 51293 antes da intervenção



Figura x.2 – taça 51293 antes da intervenção



Figura x.3 – taça 51293 após intervenção



Figura x.4 – taça 51293 após intervenção

Diagnóstico

A peça apresenta-se fragmentada em 9 partes, anteriormente coladas. Os fragmentos estavam desalinhados e apresentavam grandes excedentes de cola (amarelada e brilhante). Observa-se a existência de sujidade superficial, nomeadamente terras, no pé e nas zonas com maior abrasão. Alguns fragmentos continham concreções, em particular os de coloração mais escura.

A taça apresenta fracturas antigas e recentes, o que se podia ver pela ausência ou presença de sujidade (terras) nas mesmas. São várias as lacunas existentes (ca.30% da peça), sendo que a sua dimensão varia bastante. A pasta é muito coesa no entanto a superfície apresenta zonas de fraca coesão.

As marcações a caneta permanente preta, directamente sobre a superfície são várias, aparecendo em vários dos fragmentos. Indicam o número de inventário 51293 e outras indicações 50/70. Existe uma outra inscrição a grafite com a indicação “70 cm”.



Figura x.5 – interior da taça 51293 vista de cima



Figura x.6 – pormenor da colagem dos fragmentos com excesso de cola

Procedimento

Uma vez que os fragmentos se encontravam desalinhados e apresentavam grandes quantidades de cola decidiu-se descolar e remover toda a cola. Primeiro fez-se um teste de solubilidade do adesivo com os três solventes, água, etanol 96% e acetona, por esta ordem respectivamente. Apenas a acetona dissolveu o adesivo. Para proceder à descolagem colocou-se algodão embebido em acetona sobre as linhas de fractura, dentro de um saco fechado de modo a criar um ambiente saturado e assim tornar o processo mais rápido e ao mesmo tempo evitar que o adesivo penetrasse no corpo cerâmico.



Figura x.7 - taça 51293 colocada em ambiente saturado em acetona, com algodão embebido em acetona sobre as linhas de fractura no processo de descolagem



Figura x.8 – alguns fragmentos da taça 51293 depois de descolados

Após a descolagem procedeu-se à remoção da cola recorrendo a cotonetes embebidos em acetona, outras sujidades retiraram-se com água destilada e bisturi. Para auxiliar a limpeza e para ter um melhor controlo da mesma, a operação foi efectuada com recurso a lupa binocular. As concreções que impossibilitavam a correcta união de alguns fragmentos só foram possíveis de remover depois da aplicação de uma solução de hexametáfosfato de sódio⁸ a 10% em água (pH ~5.5) que actuou por algum tempo. A seguir à aplicação do hexametáfosfato de sódio passaram-se os fragmentos por água destilada e retiraram-se as concreções remanescentes com bisturi, operação realizada com o auxílio de lupa binocular.

O processo de colagem fez-se em três passos. Primeiro, utilizando um pincel, consolidou-se pontualmente as fracturas com uma solução de Paraloid B72® a 5% em etanol 96%, seguida de uma solução a 10%, evitando a absorção do adesivo utilizado na colagem pelo corpo cerâmico impedindo a união dos fragmentos. A colagem em si foi feita com uma solução de Paraloid B44® a 30% em acetona:etanol 96% (5:3)⁹. A utilização de PB44® para a colagem deve-se à sua temperatura de transição vítrea, 60°C, que é superior à do PB72®, 40°C (Horie, 1990). Na impermeabilização das fracturas a utilização do PB72® deve-se à possibilidade de ser dissolvido em etanol 96% o que não acontece com o PB44®. Uma vez que o etanol 96% tem um tempo de evaporação inferior ao da acetona permite uma maior penetração do Paraloid® no corpo cerâmico.

⁸ Este produto vai promover a substituição dos iões de cálcio, presentes nas concreções, pelos iões de sódio da solução, tornando as concreções mais fáceis de dissolver. Hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}(\text{NaPO}_3)_n\text{ONa}$, $n=12$)

⁹ O solvente desta solução é constituído por cinco partes de acetona e três partes de etanol 96%.



Figura x.9 – colagem dos fragmentos



Figura x.10 – vista dos vários fragmentos a serem colados



Figura x.11 – taça 51293 colada, vista de cima



Figura x.12 – taça 51293 colada, vista lateral

Foi preciso fazer o preenchimento de parte de uma lacuna com gesso de dentista (sulfato de cálcio hemihidratado) para criar um suporte estrutural a alguns fragmentos, a utilização deste tipo de gesso está relacionada com as propriedades que apresenta: densidade e dureza semelhante à das cerâmicas cozidas e expansão mínima. Nas restantes lacunas não se procedeu ao seu preenchimento uma vez que não iria proporcionar mais estabilidade à peça, e porque relativamente à leitura da forma da peça, é possível realiza-la com os fragmentos existentes. Assim fez-se, recorrendo a um pincel, a protecção das fracturas com duas soluções de PB72® a 5 e 10% em etanol 96%, de forma a evitar o contacto directo do gesso de dentista com as zonas de fractura e evitar a penetração do mesmo para o interior da pasta cerâmica. De seguida colocou-se uma placa de cera pelo lado de dentro da peça já com a forma dada e fixou-se com fita adesiva de papel crepe. De forma a melhorar a fixação da cera, aperfeiçoando igualmente a sua moldagem, recorreu-se a um fluxo de ar quente.



Figura x.13 – taça 51293 com molde de cera pronta para o preenchimento com gesso, vista de baixo



Figura x.14 – taça 51293 com molde de cera pronta para o preenchimento com gesso, vista de cima

O gesso de dentista foi preparado com água destilada de forma a obter a viscosidade desejada para facilitar a sua aplicação. Quando o gesso se encontrava suficientemente rijo e seco, desbastou-

se o excedente com o bisturi. Para o acabamento final utilizou-se lixa fina, protegendo primeiro toda a superfície com película fina em polietileno de baixa densidade, de forma a impedir a deposição de pó de gesso na superfície cerâmica. À medida que se acumulava pó de gesso na superfície de preenchimento, este era removido recorrendo, primeiro a aspiração, seguido da aplicação de papel humidificado.

De forma a atenuar visualmente o preenchimento aplicado, procedeu-se à reintegração cromática do mesmo, utilizando tintas acrílicas 409, 411 da marca Amsterdam® e 701 da marca Rembrandt®, aplicadas a pincel.



Figura x.15 e x.16 – taça 51293 após a reintegração cromática, interior e exterior

Descrição

Nº de inventário: 46694; CR - 1842

Dimensões: ca.12,8 cm de altura, ca.33,0 cm de diâmetro

Peso: 1627g

Alguidar hemisférico de base plana e fundo convexo. Forma aberta e lábio redondo, com asas cegas opostas diametralmente perto do bordo. Não possui qualquer decoração e a forma é de influência Meseta.



Figura x.17 – interior da taça 46694 antes da intervenção



Figura x.18 – exterior da taça 46694 antes da intervenção



Figura x.19 – interior da taça 46694 após intervenção



Figura x.20 – exterior da taça 46694 após intervenção

Diagnóstico

A peça apresentava-se fragmentada em 20 partes, todas coladas. Os fragmentos encontravam-se desalinhados e as linhas de fractura continham excesso de adesivo, apresentando uma cor amarelada. Algumas das fracturas apresentam algum desgaste. Existência de duas integrações estruturais em gesso, uma de grandes dimensões, que engloba quase metade da peça e outra de média dimensão que se encontra entre os fragmentos. Não existe integração cromática.



Figura x.21 - interior da taça 46694, visualização das diversas fracturas e do preenchimento de menores dimensões



Figura x.22 - visualização da base da taça 46694, pormenor da asa

Toda a peça se encontrava suja com pó de gesso, em particular as zonas com alguma abrasão e as zonas circundantes às integrações estruturais continham também vestígios de gesso. Notou-se que as fracturas não foram protegidas antes de fazer o preenchimento das lacunas. Alguns fragmentos têm riscos posteriores à escavação e alguns apresentam zonas picadas que poderão dever-se ao momento da escavação (figura x.24). A pasta apresenta boa coesão assim como a superfície.



Figura x.23 – pormenor das concreções presentes na taça 46694



Figura x.24 – pormenor dos riscos e picado, recentes na superfície

Procedimento

Para a descolagem dos fragmentos utilizou-se como solvente a acetona, testado antes de iniciar a descolagem. Para tornar o processo mais eficiente colocou-se a peça em ambiente saturado de acetona e para isso utilizou-se um saco no qual se colocou a peça e um recipiente com acetona, para além do algodão embebido neste solvente, aplicado sobre as linhas de fractura. Após a descolagem removeu-se a totalidade do adesivo com cotonetes embebidos em acetona. Como as integrações estruturais se encontravam em contacto directo com a pasta cerâmica e não se sabia que tipo de gesso tinha sido utilizado, decidiu-se remover as duas reintegrações estruturais, humedecendo o gesso na zona de contacto com o corpo cerâmico e desbastando o gesso com auxílio de um bisturi.



Figura x.25 – alguns fragmentos após descolagem



Figura x.26 – desbaste das zonas de ligação do gesso aos fragmentos

Devido à utilização do gesso na intervenção anterior que se encontrava em contacto directo com a pasta cerâmica e à, mais que provável contaminação com sais solúveis apesar de não se visualizar a sua ocorrência, optou-se por efectuar a dessalinização dos fragmentos em cerâmica. A quantidade de sais presentes na peça provavelmente não seria excessiva caso a peça fosse acondicionada numa reserva cujas condições de HR e temperatura fossem as mais indicadas e que fossem estáveis, o que não é o caso da reserva em que a peça vai ser acondicionada. Para tentar garantir que a peça, no futuro, não venha a sofrer danos devido à presença de sais no seu interior achou-se mais seguro proceder à sua dessalinização. Esta foi efectuada imergindo os fragmentos, inicialmente em água

corrente e passando posteriormente para água desionizada e destilada¹⁰. A condutividade da água foi medida diariamente, durante os dias úteis, com um condutímetro digital. A mudança de água foi efectuada, praticamente de dois em dois dias, de forma a acelerar o processo de dessalinização. O processo demorou cerca de 25 dias, com um valor inicial 781 µS/cm, terminando com 23.9 µS/cm. A duração do processo de dessalinização foi a mínima necessária para a estabilização dos valores, o valor final foi o que se considerou aceitável para as condições em que a peça será acondicionada. Os valores medidos foram para 2 litros de água e um peso de 1494 g de material cerâmico. Após a dessalinização foram removidos os vestígios de adesivo que ainda permaneceram, assim como os de gesso. A peça foi deixada a secar para depois poder ser colada.

Antes de colar os fragmentos consolidou-se pontualmente as fracturas, primeiro com PB72® a 5% em etanol 96% seguido de uma solução a 10% de PB72® em etanol 96%. A colagem foi efectuada com PB44® acetona:etanol 96% (5:3). Devido à dimensão dos fragmentos e à forma da peça foi necessário colar a peça por etapas. Para conseguir a montagem dos diferentes fragmentos, respeitando a forma geral da peça, foi necessário, num dos fragmentos, deixar uma união de fracturas ligeiramente desalinhada¹¹.

Para garantir uma estabilidade estrutural reforçada do conjunto, foi necessário executar o preenchimento da lacuna volumétrica de menores dimensões. O preenchimento foi feito com gesso de dentista, em duas fases, primeiro no corpo e depois no fundo. Como molde utilizou-se uma placa de cera colocada pelo interior e presa com fita adesiva de papel crepe. Após a secagem do gesso do preenchimento no corpo, repetiu-se o processo para o fundo. A superfície foi alisada com lixa. De forma a atenuar visualmente o preenchimento aplicado, foi efectuada a pincel a integração cromática do mesmo com tintas acrílicas 105, 409 e 411 da marca Amestardam® e 701 da marca Rembrandt®.

Descrição

Nº inventário: 51220; CR-1844

Dimensões: ca.13,0 cm de altura; ca.14,9 cm diâmetro

Peso: 1052,42g

Vaso globular. Fundo em bolacha do qual segue o corpo que vai alargando e forma uma barriga a meio voltando a estreitar quando se aproxima da boca. O colo é ligeiramente recuado, quebrando a linha que vem desde o fundo e a boca mantém a mesma largura sendo que o lábio vira ligeiramente para dentro.

O corpo cerâmico apresenta uma tonalidade avermelhada no geral, no entanto existem várias riscas mais ou menos paralelas mais escuras que contornam o corpo.

¹⁰ O recurso a água destilada em detrimento de água desionizada, durante o processo de dessalinização, deveu-se um problema momentâneo de fornecimento de água desionizada.

¹¹ Constatou-se que um dos fragmentos apresentava uma ligeira deformação estrutural.



Figura x.27 – vaso 51220 antes da intervenção



Figura x.28 – vaso 51220 após intervenção

Diagnóstico

A peça encontra-se fragmentada em 4 partes, uma grande e três mais pequenas. Os três fragmentos maiores estão colados, o seu alinhamento é bom no entanto apresenta excessos de cola. O fragmento mais pequeno e que se localiza no interior está descolado.

A existência de concreções em cerca de 60% da superfície é o principal dano presente na peça, juntamente com algumas terras. O interior apresenta uma grande quantidade de terra presa na superfície. A superfície possui zonas de desgaste, desde uma abrasão superficial até à formação de pequenas “cavidades”, para além da micro fissuração de parte da superfície inferior do corpo. Nas zonas de micro fissuração existem alguns destacamentos da superfície.



Figura x.29 – vista lateral do vaso 51220



Figura x.30 – vista de cima do vaso 51220



Figura x.31 – pormenor da superfície desgastada



Figura x.32 – concreção na superfície do vaso 51220



Figura x.33 – inscrição na superfície do vaso 51220



Figura x.34 – concreções na base do vaso 51220

As fracturas são antigas, estando uma delas rolada. Pode observar-se a existência de uma fissura no fragmento grande, que inicia no extremo direito da linha de fractura. Falhas de material podem observar-se no bordo e entre fragmentos.

Procedimento

Uma vez que as fracturas apresentavam excessos de cola, procedeu-se à descolagem e remoção da mesma. Iniciou-se com um teste de dissolução do adesivo nos três solventes mais comumente utilizados, água, etanol e acetona. Ficou determinado que a cola é solúvel em acetona. De seguida aplicou-se algodão embebido em acetona sobre as linhas de fractura e colocou-se a peça e um recipiente com acetona dentro de um saco fechado para criar um ambiente saturado e tornar o método mais rápido e eficaz.

Segundo indicação da Conservadora do museu responsável pela colecção onde esta peça se insere, procedeu-se à limpeza da superfície da peça, removendo terras e concreções de forma a possibilitar uma melhor visualização e leitura da superfície. Assim, parte das terras foi removida utilizando cotonetes humedecidos em água. As terras mais agarradas e as partes das concreções menos fixas foram retiradas com o auxílio de um bisturi ao mesmo tempo que era humedecido com água. Para a remoção das concreções maiores e mais agarradas à superfície utilizou-se uma solução de hexametáfosfato de sódio a 10%. Os fragmentos eram colocados em ambiente fechado com algodão embebido em hexametáfosfato de sódio durante um certo tempo, após o qual era removido o

algodão e passavam-se os fragmentos por água desionizada. À lupa binocular e com um bisturi removeram-se as concreções. Para remover todo o hexametáfosfato de sódio da peça e neutralizar a sua acção, colocou-se a mesma num banho de água desionizada durante uma noite. As concreções menos espessas e em zonas de superfície menos coesa foram mantidas, pois a sua remoção provocaria a remoção de partes da superfície cerâmica.

Para a colagem dos fragmentos consolidaram-se em primeiro lugar as fracturas, inicialmente com PB72® a 5% em etanol seguido de PB72® a 10% em etanol. Na colagem utilizou-se PB44® acetona:etanol 96% (5:3).



Figura x.35 – vaso 51220 em colagem



Figura x.36 – pormenor do vaso 51220 em colagem

Bibliografia

Horie, C. V. (1990). *MATERIALS for CONSERVATION | Organic consolidants, adhesives and coatings*. London: Butterworth.