UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ISABELA FERREIRA SODRÉ DOS SANTOS

**Aspectos estruturais e sinérgicos na investigação de
bens culturais: efeito de nanoestruturação na cor do
pigmento α -Fe₂O₃ e da composição química na
formação de eflorescências em duas pinturas**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

**Data do Depósito na SPG:
05/02/2018**

ISABELA FERREIRA SODRÉ DOS SANTOS

Aspectos estruturais e sinérgicos na investigação de bens culturais: efeito de nanoestruturação na cor do pigmento α -Fe₂O₃ e da composição química na formação de eflorescências em duas pinturas

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutora em Ciências*

*Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Dalva Lúcia
Araújo de Faria*

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S237a Santos, Isabela
Aspectos estruturais e sinérgicos na investigação de bens culturais: efeito de nanoestruturação na cor do pigmento α -Fe₂O₃ e da composição química na formação de eflorescências em duas pinturas / Isabela Santos. - São Paulo, 2017. 227 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Faria, Dalva

1. Espectroscopia Raman. 2. Hematita. 3. Degradação de bens culturais. 4. Eflorescências em pinturas. 5. Efeitos sinérgicos. I. T. II. Faria, Dalva, orientador.

À Julinda Sodré

AGRADECIMENTO(S)

Agradeço primeiramente a minha mãe Julinda por ter sido sempre a minha referência de dedicação, força, persistência e independência, fazendo parte de cada uma das minhas conquistas.

À professora Dalva pela orientação, dedicação e disposição em me estimular a seguir em frente, além das conversas interessantes e prazerosas, que fizeram dos dias trabalhosos esperançosos e mais leves.

Aos meus bons amigos que todos os dias me recordam a importância e a satisfação de não se andar sozinha. Em especial ao Ferfs (sestra), Monet, Carol, Lari e Martinha.

Aos amigos, professores e funcionários do LEM com quem dividi tantos anos, pela parceria, colaboração, apoio e amizade.

Aos professores do IQ-USP: Flavio Vich, pelas contribuições e empréstimos dos reatores usados para nas sínteses dos óxidos de ferro, Renato Freire pelos testes de análise BET, Fábio Rodrigues por auxiliar nos ensaios microbiológicos e ao Prof. Jivaldo Matos pelas contribuições.

Aos funcionários do IQ, em especial ao Milton CS de Oliveira, pela disposição em nos ajudar com os problemas práticos do dia a dia na pós-graduação.

À Alejandra Fazzio pela amizade e pelas análises microbiológicas realizadas.

À profa. Mácia Fantini e ao Tarsis do IFUSP pelas análises de XRD.

Ao grupo de pesquisa da Universidade de Leicester, Reino Unido, pela colaboração nos estudos do desempenho de equipamentos Raman portáteis, em especial aos professores Howell GM Edwards, Ian Hutchinson, Richard Ingley e ao Cédric.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório Hercules da Universidade de Évora, Portugal, pelo suporte, e por tornar possível o estudo das eflorescências na pintura da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra. Em especial ao Prof. António Candeias e à Milene Gil pelas contribuições.

Aos bons amigos do Hercules, em especial à Lili, Isabel, Zita e Ana Cardoso que fizeram dos dias de trabalho tão prazerosos no verão alentejano.

À Gab, que tornou meus dias mais leves no processo de finalização deste trabalho.

À CNPq pela bolsa de doutorado (processo 159176/2013-1) e doutorado sanduíche (processo 249499/2013-4) concedida, e à FAPESP pelo apoio financeiro.

“Emergir de um buraco, que se torna um lugar sagrado, o centro axial do mundo — sempre associado a uma certa montanha”

Joseph Campbell

RESUMO

Santos, I.F.S. **Aspectos estruturais e sinérgicos na investigação de bens culturais: efeito de nanoestruturação na cor do pigmento α -Fe₂O₃ e da composição química na formação de eflorescências em duas pinturas.** 2018. 227p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta Tese trata da investigação do efeito da nanoestruturação sobre algumas propriedades espectroscópicas de óxido de ferro(III), um dos mais importantes pigmentos vermelhos usados em bens culturais, o que foi conduzido por meio do estudo da cor de pigmentos de hematita (α -Fe₂O₃). A formação de eflorescências em duas pinturas (têmpera sobre tela e mural) foi também investigada visando compreender o papel da composição química e de fatores ambientais no desencadeamento de processos de degradação.

Pigmentos naturais e sintéticos (cores de vermelho à púrpura) com morfologia definida foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa (RD) no UV-VIS-NIR, espectroscopia Raman (radiações excitantes em 532 nm, 632,8 nm, 785 nm e 1064 nm) e SEM-EDS. Alterações nas propriedades ópticas de hematitas com morfologias diferentes e após tratamento térmico foram correlacionadas com as alterações observadas nos espectros de RD no UV-VIS-NIR (principalmente abaixo de 500 nm e acima de 800 nm) e nos espectros Raman. Os resultados obtidos permitiram excluir o tamanho de partícula como fator determinante da cor de pigmentos de hematita, um argumento bastante usado na literatura ainda atualmente.

Com o objetivo de avaliar o desempenho de equipamentos Raman miniaturizados, frequentemente empregados em investigações de bens culturais, espectros Raman de Fe₂O₃ amorfo obtidos em equipamento Raman portátil foram comparados com resultados obtidos em equipamentos de bancada. A necessidade do uso de maior potência de laser para compensar o pior desempenho desses equipamentos foi considerada como um fator importante para as alterações observadas nos espectros registrados. Esse fato é mais grave quando se emprega radiação de maior energia (532 nm), que pode afetar o espectro mesmo com potências mais baixas.

A pintura “Barco com bandeirinhas e pássaros” (têmpera, 1955) de Alfredo Volpi, pertencente ao Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC-USP), que apresentava sinais de eflorescências em sua superfície, foi analisada dentro do período de 3 anos em diferentes campanhas de amostragem. Os materiais coletados foram analisados por microscopia Raman, SEM-EDS e microscopia óptica. Os resultados indicaram que o material eflorescente apresentava natureza proteica, provavelmente proveniente da camada pictórica (têmpera), da camada de preparação (gelatina) ou de proteínas associadas a microorganismos (biodeterioração). Foi ainda considerada a hipótese da migração de aglutinante proteico da base de preparação da pintura para sua superfície como um fator inicial que poderia ter levado ao posterior surgimento de microorganismos na superfície da obra.

As eflorescências salinas presentes na pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal (séc. XVIII – XIX) foram analisadas por microscopia Raman, μ -FTIR, μ -XRD, microscopia óptica, análise microbiológica, e identificadas como CaCO₃, provavelmente formados devido à alta umidade verificada na região degradada da pintura. Fungos do gênero *Cladosporium* e *Penicillium*, usualmente associados à presença de fissuras e destacamentos, foram identificados nesta mesma região da pintura.

Os resultados obtidos a partir dos estudos de casos das pinturas demonstraram a importância da parceria entre museus e órgãos públicos com laboratórios de pesquisa para a implementação de tecnologia dedicada ao monitoramento ambiental e detecção de processos de degradação em estágios iniciais.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, hematita, degradação de bens culturais, eflorescências em pinturas, efeitos sinérgicos.

ABSTRACT

Santos, I.F.S. **Structural and synergistic aspects in the investigation of cultural heritage: nanostructural effects in the color of the pigment α -Fe₂O₃ and of the chemical composition in the formation of efflorescences in two paintings.** 2018. 227p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis presents the investigation of nanostructuration effects on some spectroscopic properties of iron oxides, one of the most important red pigments found in cultural heritage objects, which was conducted by studying the color of hematite pigments (α -Fe₂O₃). Two different paintings (tempera on canvas and mural painting) showing signs of efflorescence were investigated aiming to contribute to the understanding of the role played by microenvironment chemical composition and environment factors in triggering degradation processes.

Natural and synthetic pigments (red to purple colors) with a defined morphology, were characterized by UV-VIS-NIR diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy (532 nm, 632.8 nm, 785 nm and 1064 nm) and SEM-EDS. Changes in the optical properties of hematite with different morphologies and after heat treatment were correlated with the changes observed in the diffuse reflectance spectra (observed below 500 nm and above 800 nm) and in the Raman spectra. This allowed the particle size to be excluded as the main factor to affect the color of hematite pigments.

In order to evaluate the performance of miniaturized Raman equipment, frequently used in cultural property investigations, amorphous Fe₂O₃ Raman spectra obtained with portable Raman equipment were compared with results from benchtop equipment. The need to use higher laser power to compensate for the poorer performance of these devices was considered as an important factor for the changes observed in the recorded spectra. This fact is more significant when using higher energy radiation (532 nm), which can affect the spectrum even at lower powers.

The painting "Barco com banderinhas e pássaros" (tempera, 1955) by Alfredo Volpi, belonging to the Museum of Contemporary Art of the University of São Paulo (MAC-USP), which showed signs of efflorescence on its surface, was analyzed during 3 years in different campaigns to sampling efflorescent material. The collected materials were analyzed using Raman microscopy, SEM-EDS and optical microscopy. The results indicated that the efflorescent material had a protein nature, probably from the pictorial layer (tempering), the preparation layer (gelatin) or proteins associated with microorganisms (biodegradation). Nevertheless the results suggest that protein binder migration from the paint preparation layer to the surface may have occurred, which could possibly have led to the subsequent proliferation of microorganisms.

The saline efflorescence presented in the mural painting of the Throne Room of the National Palace of Mafra, Portugal (18th-19th century) was analyzed using Raman microscopy, μ -FTIR, μ -XRD, UV-VIS optical microscopy and microbiological analysis. Saline efflorescence was identified as calcium carbonate, which was probably formed due to the moisture in the microenvironment of the degraded region. Fungi of the genus *Cladosporium* and *Penicillium*, usually associated to the presence of fissures and detachments, were identified in the same region of the painting.

The results obtained from the case studies of the paintings demonstrated the importance of collaborations between museums and public agencies with research laboratories for the implementation of technology dedicated to environmental monitoring and detection of early stages of degradation processes.

Keywords: Raman spectroscopy, hematite, degradation of cultural heritage, painting efflorescence, synergistic effects.

SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução	12
1.1. Introdução	13
1.2. Referências bibliográficas	18
Capítulo 2 Objetivos	20
2.1. Objetivos	20
2.2. Objetivos gerais	20
2.3. Objetivos específicos	20
Capítulo 3 Material e métodos	23
3.1. Reagentes	24
3.2. Materiais analisados no estudo	26
3.3. Metodologia	26
3.3.1. Síntese de goetita e óxidos ferro de baixa cristalinidade usados na avaliação do desempenho de equipamentos Raman portáteis	26
3.3.2. Síntese de óxidos de ferro de alta cristalinidade usados na investigação de algumas propriedades ópticas de α -Fe ₂ O ₃	29
3.3.3. Coleta de material eflorescente de pintura contemporânea	30
3.3.4. Coleta de material na investigação da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra	33
3.3.5. Métodos de análise	37
3.4. Instrumentação	39
3.4.1. Instrumentação - Universidade de Leicester, Reino Unido	40
3.4.2. Instrumentação – Universidade de Évora, Portugal	41
3.5. Softwares e sistemas de cor	42
3.6. Referências bibliográficas	42
Capítulo 4 Investigação de algumas propriedades ópticas de pigmentos α-Fe₂O₃	43
4.1. Propriedades ópticas de Fe ₂ O ₃	44
4.2. Variações nos espectros Raman de pigmentos α -Fe ₂ O ₃	63
4.3. Resultados e Discussão	67
4.3.1. Caracterização morfológica e classificação da cor	67
4.3.2. Espectroscopia de reflectância difusa no VIS-NIR	83
4.3.3. Espectroscopia Raman em condição de ressonância	96
4.3.3.1. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 532 nm	97
4.3.3.2. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 632,8 nm	120
4.3.3.3. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 785 nm	135
4.3.3.4. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 1064 nm	152
4.3.4. Estudo do desempenho de equipamentos portáteis	160
4.3.4.1. Efeito de densidade de energia (DE)	160
4.3.4.2. Capacidade de diferenciação entre fases de óxido de ferro amorfo	168
4.5. Referências bibliográficas	170
Capítulo 5 Investigação de efeitos associados na determinação de eflorescências em têmpera e pintura mural: dois estudos de caso	174
5.1. Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural: aspectos gerais	175

5.2. Resultados e discussão	183
5.2.1. Investigação da pintura em têmpera “Barco com bandeirinhas e pássaros”	183
5.2.2. Investigação da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal (sec. XVII – XIX)	193
5.3. Referências bibliográficas	204
Capítulo 6 Conclusões e encaminhamentos futuros	207
6.1. Conclusões	208
6.2. Encaminhamentos futuros	215
6.3. Referências bibliográficas	222
Apêndice A – Traços dos pigmentos de hematita	224
Apêndice B – Resultados da análise EDS dos pigmentos de hematita natural	225

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Introdução

A definição do que seja Patrimônio Cultural Material e Imaterial tem sofrido diversas modificações ao longo dos séculos,¹ devido à necessidade de abranger aspectos históricos, culturais e sociais, relativos a cada povo e cultura. Da mesma forma, tem sido observada expressiva evolução nas discussões sobre a necessidade da preservação desse patrimônio, o que se justifica pela necessidade da manutenção da memória, história e expressões artísticas,² valores cuja preservação é considerada fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade.¹

Depreende-se do que foi dito acima que o termo Patrimônio Cultural é bastante amplo, sendo difícil precisar quando princípios e métodos científicos começaram a ser empregados na tentativa de preservá-lo ou restaurá-lo. No entanto, o levantamento feito por Caldararo aponta experimentos químicos feitos no final do Séc. XVIII visando a restauração de papel, pergaminho e papiro.³

Na segunda metade do século XX⁴ as inundações que ocorreram nas cidades de Florença e Veneza (1966) comprometeram grande parte de seu patrimônio histórico e cultural, causando um grande impacto na comunidade Europeia, fazendo aflorar a percepção da necessidade de se buscar novos métodos para restauração e conservação desses bens, assim como intensificar o uso de técnicas já conhecidas e empregadas.⁵ Isso colocou em evidência a necessidade de se conhecer as propriedades de um dado material para prever sua evolução ao longo do tempo, o que poderia, potencialmente, contribuir para a proposição de metodologias adequadas para sua restauração e preservação.^{2,4} Nesse contexto, a Química se estabeleceu como ciência central, uma vez que oferece ferramentas úteis na investigação de bens culturais na busca pela compreensão da natureza química dos materiais e seus processos de degradação.

O termo Ciência da Conservação, usado no contexto de bens culturais, é também empregado nas áreas da Biologia e Ciência do Meio Ambiente, além disso, formalmente restringe-se a aspectos ligados à conservação do patrimônio. Por essas razões, o termo Ciência do Patrimônio (*Heritage Science*) tem sido preferido por descrever “*um domínio interdisciplinar de pesquisa, que engloba as ciências humanas, exatas e biológicas. Ela objetiva aumentar o entendimento, cuidado, uso e gerenciamento tanto do patrimônio cultural tangível quanto intangível, de modo a enriquecer a vida das pessoas hoje e no futuro*” (ICCROM, 2018).⁶

É preciso ter em mente que o decaimento e degradação são processos naturais, inevitáveis e inerentes a quaisquer bens materiais, como consequência da sua interação com fatores ambientais e interações entre os materiais que os constituem.⁷ Por esse motivo, é fundamental compreender as características do microambiente no qual determinado bem está inserido. Esse entendimento pode ser desenvolvido através do contínuo monitoramento das condições ambientais (como temperatura, umidade relativa, luminosidade, poluentes e microorganismos), além de ser imprescindível a avaliação do seu impacto sobre os materiais constituintes da obra, considerando também a complexidade de sua composição química e as possibilidades de interação entre seus componentes.^{8,9}

Dentre as principais técnicas científicas empregadas na investigação de bens culturais, merece destaque a espectroscopia Raman, principalmente por permitir a caracterização molecular de carácter não invasivo, não destrutivo e sem contato material com o objeto, que atende às necessidades de mínima intervenção na investigação de um bem que se pretende preservar. Outras características vantajosas do uso da espectroscopia Raman em bens culturais que podem ser citadas incluem, mais especificamente, a capacidade de detectar simultaneamente moléculas inorgânicas e orgânicas em meios heterogêneos, além de

apresentar baixa sensibilidade a moléculas de água e grupos hidroxila, o que facilita, por exemplo, a análise de material biológico em estudos de biodeterioração.¹⁰ Essa importância já foi destacada em artigo de revisão publicado na Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia (USP)¹¹ e recentemente foi objeto de número especial do *Philosophical Transactions of Royal Society*, a revista científica mais antiga do mundo.¹²

Apesar do efeito Raman ter sido descoberto no início do século XX,¹³ a técnica passou a ser utilizada expressivamente nas investigações de patrimônio cultural somente a partir do início da década de 1990, o que pode ser compreendido levando em conta o grande desenvolvimento técnico dos componentes ópticos, detectores e fontes de radiação, bem como o desenvolvimento de microscópios Raman dedicados, que permitiram a detecção de picogramas de substâncias em quantidades muito pequenas de amostras (*ca.* 1 μm), no caso do efeito Raman ordinário, melhorando a sensibilidade da técnica e ampliando sua versatilidade.^{14,15}

O aprimoramento técnico de fibras ópticas impulsionou o desenvolvimento de espectrômetros Raman compactos, o que representou considerável popularização da aplicação da técnica na investigação de bens culturais por possibilitar a análise *in situ* de monumentos e objetos que não podem ser deslocados para laboratórios de análise.¹⁶

Espectrômetros Raman frequentemente são classificados na literatura de acordo com sua massa e características do tipo de alimentação elétrica e transporte.^{17,18} Essas características diferenciam equipamentos transportáveis e portáteis de equipamentos Raman *bench-top* (espectrômetros de bancada usados em laboratórios de pesquisa) principalmente pelo reduzido desempenho que apresentam como consequência das limitações instrumentais geralmente impostas pela necessidade de serem compactos.

Uma definição mais recente, apresentada por Vandenabeele *et al.*¹⁹ considera que sejam *portáteis* os instrumentos passíveis de serem transportados em um maleta ou mochila). De acordo com os autores, os equipamentos *portáteis* se diferenciam ainda de equipamentos *handheld* e *palm*, que são equipados com bateria e apresentam dimensões relativamente menores. Os equipamentos *handheld* são equipamentos equipados com bateria que podem ser operados enquanto são segurados pelo operador em apenas uma mão enquanto a medida é realizada.¹⁹ Já os equipamentos *palm* (uma geração mais recente de espectrômetros Raman) também são equipados com bateria e se diferenciam dos equipamentos *handheld* por terem tipicamente a dimensão da palma de uma mão.¹⁹

De maneira geral, equipamentos móveis e portáteis são equipados com fibras ópticas para a sondagem da amostra e contam com filtros específicos, responsáveis por evitar interferências causadas pela interação do laser com o vidro da fibra e remoção da linha Rayleigh do espectro registrado. Já equipamentos *handheld* e *palm* não necessitam de fibras ópticas por serem posicionados diretamente na frente do objeto a ser analisado.

Equipamentos móveis também tem custo substancialmente menor do que os instrumentos de bancada e por isso são mais frequentemente encontrados operando com apenas uma linha laser, porque comprimentos de onda adicionais encarecem seu custo e tendem a aumentar suas dimensões e massa, comprometendo assim seu uso em campo.¹⁹ As dimensões e custos reduzidos tem forte influência no desempenho desses tipo de instrumento em termos de resolução espectral e sensibilidade, que são substancialmente inferiores aos de bancada.

Grande parte dos equipamentos Raman portáteis operam em 785 nm, minimizando assim a interferência causada por eventual luminescência produzida pela amostra. Quando se trabalha com equipamentos Raman de bancada (desenvolvidos exclusivamente para

laboratórios de pesquisa), há frequentemente a opção de mais de um comprimento de onda, seja para a exploração do efeito Raman ressonante,²⁰ seja para contornar a luminescência da amostra.

Neste último caso e em especial quando a luminescência é intensa em toda a região visível do espectro, os instrumentos dispersivos (que operam com redes de difração ou combinações de rede e prisma, no caso dos portáteis) são substituídos por equipamentos interferométricos que operam no infravermelho próximo (1064 nm),²¹ assim, a discriminação da radiação espalhada é feita através de padrões de interferência e não da sua dispersão espacial. Há pouco mais de 10 anos começaram a ser comercializados instrumentos dispersivos que também usam a radiação em 1064 nm, nos quais detectores CCD não podem mais ser empregados porque somente respondem até *ca.* 1050 nm (*bandgap* do silício é 1,1 eV); nesses instrumentos são empregados detectores constituídos por matrizes lineares de elementos sensíveis ao NIR, como é o caso de ligas de índio e gálio (InGa e InGaAs).²² Apesar do pior desempenho, instrumentos portáteis dispersivos operando em 1064 nm beneficiam-se do desenvolvimento de lasers de estado sólido mais compactos, estáveis, baratos e de potência elevada sendo, por isso, populares entre usuários de museus e pesquisadores que executam trabalho de campo.²³

Por todas as vantagens que apresenta nas investigações sobre patrimônio cultural, a espectroscopia Raman foi a principal ferramenta analítica empregada nesta Tese. As questões que foram abordadas dizem respeito (i) a pigmentos de Fe₂O₃, amplamente empregados desde épocas remotas; (ii) ao uso de instrumentos portáteis na investigação desse e de outros óxidos de ferro e (iii) à formação de eflorescências sobre pinturas feitas usando a técnica de têmpera e também pinturas murais.

No caso do primeiro item, objetivou-se compreender o efeito que a nanoestruturação de cristais de Fe_2O_3 exerce sobre a estrutura eletrônica desse óxido e, consequentemente, sobre sua coloração e espectros Raman, considerando que essa é uma técnica de investigação da estrutura vibrônica das substâncias. Esse estudo é complementado pela investigação do desempenho de equipamentos Raman portáteis quando óxidos de ferro são estudados, devido à susceptibilidade desses óxidos frente à energia da radiação excitante.²⁴ Finalmente, a questão das eflorescências foi considerada do ponto de vista da sinergia existente entre as substâncias que determinam a composição química do bem cultural, bem como com a forma com a qual interagem com o ambiente. De fato, esse tipo de sinergia pode promover alterações nas superfícies de pinturas, murais, esculturas etc., que não se limitam à formação de depósitos salinos, mas podem envolver, por exemplo, alterações de cor.

Esse estudo foi, portanto, conduzido de forma a explorar as potencialidades da espectroscopia Raman na investigação de sistemas complexos, característica esta, que se mostra como o principal desafio na análise de bens culturais.

1.2. Referências bibliográficas

- (1) Vecco, M. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, 11, 321-324.
- (2) Viñas, S. M. *Contemporary theory of conservation*; Routledge, 2005.
- (3) Caldararo, N. L. *Journal of the American Institute for Conservation* **1987**, 26, 85-104.
- (4) Artioli, G. *Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*; Oxford University Press, 2010.
- (5) Giorgi, R.; Baglioni, M.; Berti, D.; Baglioni, P. *Accounts of Chemical Research* **2010**, 43, 695-704.
- (6) ICCROM - International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property. Disponível em: <<https://www.iccrom.org/section/heritage-science>>. Acesso em: 18 fev. 2018.
- (7) Puglieri, T. S.; Lavezzo, A. S.; dos Santos, I. F. S.; de Faria, D. L. A. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, 159, 117-122.
- (8) Odlyha, M.; Boon, J. J.; van den Brink, O.; Bacci, M. *Journal of thermal analysis* **1997**, 49, 1571-1584.
- (9) Bacci, M.; Cucci, C.; Mencaglia, A. A.; Mignani, A. G. *Sensors* **2008**, 8, 1984-2005.
- (10) Edwards, H. G. M.; Munshi, T. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 382, 1398-1406.

- (11) de Faria, D. L. A.; Afonso, M. C.; Edwards, H. G. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* **2002**, 249-267.
- (12) Edwards, H. G.; Vandenabeele, P. *Raman spectroscopy in art and archaeology*; The Royal Society, 2016.
- (13) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, 121, 501.
- (14) Bersani, D.; Conti, C.; Matousek, P.; Pozzi, F.; Vandenabeele, P. *Analytical Methods* **2016**, 8, 8395-8409.
- (15) Vandenabeele, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2004**, 35, 607-609.
- (16) Bellot-Gurlet, L.; Pagès-Camagna, S.; Coupry, C. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37, 962-965.
- (17) Colomban, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, 43, 1529-1535.
- (18) Smith, D. C. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, 59, 2353-2369.
- (19) Vandenabeele, P.; Edwards, H. G. M.; Jehlicka, J. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 2628-2649.
- (20) Merlen, A.; Buijnsters, J. G.; Pardanaud, C. *Coatings* **2017**, 7, 153.
- (21) Asselin, K. J.; Chase, B. *Applied Spectroscopy* **1994**, 48, 699-701.
- (22) Barbillat, J.; da Silva, E. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1997**, 53, 2411-2422.
- (23) Meyer, M. W.; Lupoi, J. S.; Smith, E. A. *Analytica Chimica Acta* **2011**, 706, 164-170.
- (24) de Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; deOliveira, M. T. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, 28, 873-878.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2. Objetivos

Levando em conta as considerações feitas na Introdução, esta Tese insere-se em uma investigação mais ampla, na qual os processos de degradação de bens culturais são estudados do ponto de vista da influência exercida pela nanoestruturação das substâncias que os constituem, bem como das interações de longo termo que estabelecem entre si e com o ambiente.

2.1. Objetivos gerais

Pretende-se que esta Tese contribua para o entendimento de problemas ligados ao patrimônio histórico-cultural, através da investigação de diferentes objetos de estudo que se enquadram nos objetivos gerais de:

i) Investigar processos de degradação em bens culturais, avaliando o papel que os aspectos de natureza física, química ou microbiológica ligados à sua composição e à composição do meio em que se encontram (micro e macro-ambiente) desempenham no curso do decaimento desses bens.

ii) Compreender como as modificações de natureza física e química afetam as propriedades das substâncias que compõem os bens culturais, e como contribuem para seu decaimento estético ou estrutural ao longo do tempo.

2.2. Objetivos específicos

As investigações conduzidas nesta Tese visam especificamente atender aos seguintes objetivos:

i) Compreender fatores que desencadeiam processos de decaimento de pinturas pelo surgimento de eflorescências. Caracterizar e correlacionar o fenômeno de eflorescência com a composição química da obra e com fatores ambientais.

ii) Investigar os fatores que determinam as propriedades ópticas de pigmentos de óxido de ferro (III), fornecendo uma explicação que justifique a variação de cor apresentada pelo pigmento hematita (vermelho à púrpura — *caput mortuum*), levando em consideração aspectos de natureza química e cristalinidade através das variações observadas nos resultados obtidos por técnicas espectroscópicas.

iii) Avaliar o desempenho de instrumentos portáteis na caracterização de óxidos de ferro em amostras heterogêneas.

CAPÍTULO 3

Material e métodos

3. Material e métodos

3.1. Reagentes

Nos experimentos realizados nesta Tese foram empregados os reagentes mostrados na Tabela 3.1 apresentada a seguir.

Tabela 3.1. Reagentes empregados e respectivas pureza, fornecedor e experimentos em que foram usados.

Substância	Características	Fornecedor	Experimento
FeCl_3	97%	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e avaliação de equipamentos portáteis
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e avaliação de equipamentos portáteis
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	ACS, $\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	P.A., 97%	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	P.A., 97%	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
NaOH	P.A.-ACS	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e avaliação de equipamentos portáteis
KOH	P.A.-ACS	Sigma-Aldrich	Avaliação de equipamentos portáteis
HNO_3	P.A.-ACS	Sigma-Aldrich	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e avaliação de equipamentos portáteis
KI	P.A.-ACS	Merck	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
KOH	P.A.-ACS	Merck	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
NaCl	P.A.-ACS	Merck	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e avaliação de equipamentos portáteis
NH_4OH	P.A.	Synth	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P.A.	Synth	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Continuação da Tabela 3.1. Reagentes empregados e respectivas pureza, fornecedor e experimentos em que foram usados.

Substância	Características	Fornecedor	Experimento
EDTA (sal dissódico diidratado)	P.A.	Synth	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃ e avaliação de equipamentos portáteis
Ureia	P.A.	CRQ	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃
MRD (Maximum Recovery Diluent)	-	Merck	Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural
NA (Nutrient Agar)	pH 7,4 +/- 0,2 a 25°C.	HIMEDIA (R)	Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural
MEA (Malt Extract Agar),	pH 5,5 +/- 0,3 a 25°C.	HIMEDIA (R)	Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural
ASM-1	Purificado	HIMEDIA (R)	Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural
Resina epoxy (Epofix Fix)	-	Struers A/S	Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural
Óxido de ferro (α -Fe ₂ O ₃) vermelho (HemD)	Natural	Minas Gerais, Brasil	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃
Goetita à temperatura ambiente e suas alíquotas aquecidas a 250 °C, 500 °C, 750 °C e 1000 °C.	Natural	Doadas pelo Departamento de Engenharia de Minas - USP	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃
Hematitas de cor púrpura <i>Marroco</i> e <i>Caput Mortuum Violet (CMViolet)</i>	Naturais	Kremer	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃
Hematita <i>CCpurple</i> , proveniente das antigas minas de ferro Clearwell Caves, Royal Forest of Dean, Gloucester, Reino Unido).	Natural	doados pelo Prof. Dr. Howell G. M. Edwards da Universidade de Bradford, Reino Unido.	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃
Pigmento púrpura comercial (α -Fe ₂ O ₃) <i>caput mortuum (CMcom)</i>	Comercial	Maimeri (Itália).	Investigação das propriedades ópticas de pigmentos α -Fe ₂ O ₃

3.2. Materiais analisados no estudo

Além das amostras sintetizadas (hematita via síntese hidrotérmica e goetita), fazem parte do estudo as seguintes amostras obtidas pela coleta em campo:

- Material eflorescente e microfragmentos de tinta azul e vermelha da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”, de Alfredo Volpi (têmpera sobre tela, 1955, 44,5 x 22,1 cm), pertencente ao MAC-USP. Detalhes da amostragem (local e método usado) serão dados no item 3.3.3.
- Microfragmentos de tinta azul da obra *Pássaro de papelão* de Alfredo Volpi (têmpera sobre papel, 1955, 49,8 x 73 cm), também pertencente ao MAC-USP. Detalhes da amostragem (local e método usado) serão dados no item 1.3.3.
- Material eflorescente, cortes estratigráficos, microfragmentos de camada pictórica e argamassa, coletadas da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra. Detalhes da amostragem (local e método usado) serão dados no item 3.3.4.

3.3. Metodologia

3.3.1. Síntese de goetita e óxidos ferro de baixa cristalinidade usados na avaliação do desempenho de equipamentos Raman portáteis

Goetita (α -FeOOH) e óxidos de ferro de baixa cristalinidade foram sintetizados para a avaliação do desempenho de equipamentos Raman portáteis por apresentem alta susceptibilidade à transformação de fases quando submetidas a alta densidade de energia.

Foram sintetizados os seguintes óxidos de ferro: goetita, hematita Cr-substituída (2%), hematita Cr-substituída (4%), hematita Mn-substituída (2%), hematita Mn-substituída (4%), hematita Al-substituída (4%) e hematita Al-substituída (2%). Hematitas não-substituídas foram sintetizadas a partir de dois procedimentos distintos, sendo denominadas Hem1 e

Hem2.

A goetita foi sintetizada de acordo com procedimento descrito na literatura:¹ 1,0 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 20 mL de água deionizada em um frasco plástico de 50 mL, previamente esterilizado. A solução foi mantida continuamente sob agitação magnética por 24 horas, com posterior adição de uma solução $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH até o pH 12. A suspensão resultante foi envelhecida por 5 dias em uma estufa a 60°C .

A pasta amarela de goetita obtida foi lavada com água deionizada e centrifugada em tubo *Falcon* de 50 mL (7200 rcf por 5 minutos) para a retirada do sobrenadante com auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL. O procedimento de lavagem foi repetido por mais três vezes. O produto final foi seco em estufa a 60°C após a retirada do sobrenadante e armazenado em tubo *eppendorf* para posterior análise.

Os óxidos de ferro amorfos foram sintetizados com base no princípio de baixa cristalinidade induzida pela presença de impurezas metálicas na estrutura cristalina. De acordo com procedimento descrito na literatura para a síntese de hematita Al-substituída.²

As diferentes hematitas metal-substituídas foram preparadas com diferentes porcentagens de metais (2% e 4% ou 8% em mol), empregando-se manganês, cromo e alumínio. Na preparação de hematita metal-substituída 2% em mol, uma pasta de goetita foi primeiramente obtida da mistura de 10 mL uma solução $0,0588 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ do nitrato do metal com 10 mL de solução de NaOH, levando o precipitado ao aquecimento por 5 dias a 60°C . A pasta amarela de goetita obtida foi lavada com água deionizada e centrifugada em tubo *Falcon* de 50 mL (7200 rcf por 5 minutos) para a retirada do sobrenadante com auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL. O procedimento de lavagem foi repetido por mais três vezes. A goetita foi levada a aquecimento por 4 horas a 800°C para a obtenção de hematita. O mesmo procedimento foi realizado na síntese de cada um dos

outros óxidos de ferro metal-substituídos observando-se a porcentagem desejada de metal.

Na síntese de hematita pura (Hem1),³ o precipitado amorfo foi primeiramente obtido pela mistura de 2 mL de solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de FeCl₃ com 6 mL de solução aquosa 4 mol L⁻¹ de NaOH e 8 mL de solução 0,2 mol L⁻¹ de EDTA. Em seguida, 2 mL de solução de NaCl foram adicionados para um volume total de 18 mL. A suspensão foi então transferida para uma cela hidrotérmica de teflon revestida com aço inoxidável com capacidade de 20 mL e aquecida a 180°C por mais de 6 horas. As partículas foram lavadas com solução 1 10⁻³ mol L⁻¹ de HNO₃ e centrifugadas em tubo *Falcon* de 50 mL (7200 rcf por 5 minutos). O sobrenadante foi retirado com auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL e o procedimento de lavagem foi repetido por mais três vezes. O produto final de cor marrom foi então seco à temperatura ambiente após a retirada do sobrenadante e armazenado em tubo *epENDORF* para posterior análise.

Na síntese de hematita pura (Hem2),³ o precipitado amorfo foi primeiramente obtido pela mistura de 2 mL de solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de FeCl₃ com 6 mL de solução aquosa 4 mol L⁻¹ de NaOH, e envelhecido em temperatura ambiente por 12 horas. A suspensão foi centrifugada em tubo *Falcon* de 50 mL a 7200 rcf por 5 minutos e o gel de óxi-hidróxido de ferro foi coletado e redisperso em água deionizada. O pH da suspensão foi então ajustado para 12 e o volume total foi transferido para uma cela hidrotérmica de 20 mL e aquecido a 180 °C por 10 horas. O produto foi lavado e centrifugado (em tubo *Falcon* de 50 mL a 7200 rcf por 5 minutos). O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL e o produto foi redisperso em água, seco à temperatura ambiente após a retirada do sobrenadante e armazenado em tubo *epENDORF* para posterior análise.

3.3.2. Síntese de óxidos de ferro de alta cristalinidade usados na investigação de algumas propriedades ópticas de α -Fe₂O₃

As sínteses de óxidos de ferro de alta cristalinidade foram realizadas para a obtenção de hematitas (α -Fe₂O₃) com morfologias diferentes para a investigação da origem da cor do pigmento.

A síntese de hematita pura⁴ foi realizada a partir da dissolução de 5 mmol de Fe(NO₃)₃·9H₂O, 5 mmol de ureia e 0,21 mmol de NaH₂PO₄·2H₂O em 50 mL de água deionizada, obtendo-se uma solução de íons Fe³⁺ 0,10 mol L⁻¹. A solução precursora foi aquecida a 90 °C por 3 horas, então selada em uma autoclave de teflon com capacidade de 20 mL e levada a tratamento hidrotérmico a 115 °C por 24 horas. A autoclave foi naturalmente resfriada à temperatura ambiente, o produto de síntese foi lavado diversas vezes com água deionizada e etanol absoluto e centrifugado (7200 rcf por 5 minutos). O sobrenadante foi retirado com auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL e o procedimento de lavagem foi repetido por mais três vezes, seguida por centrifugação e retirada do sobrenadante. O produto de síntese foi seco em estufa a 60 °C e armazenado em tubo *ependorf* para posterior análise.

Procedimento similar foi adotado para a síntese de hematita Al-substituída 1 mol%, diferindo apenas nos reagentes utilizados para a obtenção da solução precursora: adicionando-se 1% em mol de Al(NO₃)₃ em relação a Fe(NO₃)₃·9H₂O num total de 5 mmol (Al(NO₃)₃ + Fe(NO₃)₃). De maneira também similar, o produto de síntese foi seco e armazenados em tubo *ependorf* para posterior análise.

Hematita foi sintetizada por via hidrotérmica, utilizando-se protocolo bem estabelecido na literatura⁵ (denominado neste estudo de protocolo 1), a partir da mistura de soluções aquosas de FeCl₃ e NaH₂PO₄·2H₂O de concentrações 0,02 e 5,5 10⁻⁴ mol L⁻¹, respectivamente, mantendo-se o volume final em 80 mL. A solução precursora foi transferida

para uma autoclave de teflon com capacidade de 100 mL, que foi então selada e levada a tratamento hidrotérmico a 220 °C por 48 horas. A autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e o precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e etanol absoluto. O sobrenadante foi retirado com auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL e o procedimento de lavagem foi repetido por mais três vezes, seguida por centrifugação e retirada do sobrenadante. O produto de síntese foi seco a vácuo em um dessecador e armazenado em tubo *ependorf* para posterior análise.

Hematita foi sintetizada por via hidrotérmica, utilizando-se protocolo bem estabelecido na literatura⁶ (denominado neste estudo protocolo 2). Quantidades de 5 mmol de FeCl₃, 0,2 mmol de NH₃ aquoso, 5 mmol de ureia e 0,21 mmol de NaH₂PO₄·2H₂O foram dissolvidas em 50 mL de água deionizada, resultando em uma solução de concentração 0,10 mol L⁻¹ de íons Fe³⁺. A solução precursora foi aquecida a 90 °C por 3 horas e então selada em autoclave de teflon com capacidade de 100 mL e levada a tratamento hidrotérmico a 115 °C por 24 horas. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e etanol absoluto. O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma micropipeta de 1,000 mL e o procedimento de lavagem foi repetido por mais três vezes, seguida por centrifugação e retirada do sobrenadante. O produto de síntese foi seco em uma estufa a 60 °C e armazenado em tubo *ependorf* para posterior análise.

3.3.3. Coleta de material eflorescente de pintura contemporânea

Amostras de eflorescências da obra “Barco com Bandeirinhas e Pássaros” foram coletadas pela especialista em conservação e restauro do MAC-USP, Marcia Sampaio Barbosa, assegurando um procedimento minimamente invasivo na obra. Foram realizadas duas campanhas de amostragem. O material coletado na primeira campanha é mostrado na

Fig. 3.1, constituindo material branco e macio, que foi facilmente removido da superfície por raspagem suave feita com o auxílio de uma lâmina de bisturi, e armazenado em tubo *ependorf* para posterior análise.

Figura 3.1. Eflorescência coletada da pintura “Barco com bandeirinhas e pássaros” (imagem adquirida no microscópio Raman Renishaw inVia Reflex com objetiva de x50).

Além do material eflorescente, microfragmentos da camada pictórica foram coletados com o auxílio de lâminas de bisturi, assegurando procedimento minimamente invasivo pela escolha de áreas de borda do quadro (região escolhida para evitar danos estéticos). As amostras coletadas foram acondicionadas em tubos *ependorf*.

A segunda campanha de amostragem foi realizada após 3 anos, devido à necessidade de se realizar mais análises para a obtenção de resultados mais conclusivos. No entanto, o material encontrado na superfície da pintura após esse período apresentou características bastante distintas do material coletado na primeira coleta, com textura mais rígida e bastante aderido à superfície da obra.

As áreas de amostragem foram cuidadosamente selecionadas com o auxílio de uma lente objetiva acoplada à câmera de um aparelho celular, como mostra a Fig. 3.2, que identificou os locais com maior quantidade de eflorescência.

Após inspeção, a coleta foi feita com o auxílio de fitas adesivas de carbono sobre

suporte metálico de alumínio (*stub*), aplicando e retirando a fita de carbono da superfície para a retenção de material. A fita de carbono foi escolhida por apresentar riscos mínimos de transferência de material para a pintura que pudesse comprometer a integridade da obra, podendo ser encaminhada para análise por SEM-EDS. O material coletado foi então armazenado em placas de Petri plásticas em temperatura ambiente para posterior análise.

Figura 3.2. Inspeção com microscópio portátil adaptado a telefone celular da pintura *Barco com bandeirinhas e pássaros*.

Para efeito de comparação, também foram coletados microfragmentos de pigmentos azuis de obra “Pássaros de papelão” (Fig. 3.3), obedecendo ao mesmo procedimento de coleta utilizado para a obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”. As duas obras foram produzidas no mesmo ano (1955) por Alfredo Volpi a partir da mesma técnica (têmpera).

Figura 3.3. Obra *Pássaros de papelão* de Alfredo Volpi (têmpera sobre papel, 1955, 49,8 x 73 cm).

3.3.4. Coleta de material na investigação da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra

A amostragem obedeceu aos requisitos de conservação das estruturas e minimização de impacto estrutural e estético (minimamente invasivo), com o recolhimento de quantidade mínima necessária para eventuais ensaios futuros, e com distribuição espacial adequada para garantir a representatividade das análises. A Fig. 3.4 apresenta a pintura mural e as zonas nas quais as amostragens foram realizadas.

Figura 3.4. Zonas de amostragem da pintura mural do teto da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal (imagem elaborada com base na fotografia registrada por Sofia Lopes, 2017).

Os conjuntos de amostragem da zona de degradação (material eflorescente e microfragmentos de argamassa), zona lateral e painel central (coleta microbiológica, fragmentos e cortes estratigráficos) da pintura mural foram coletados com o auxílio de lâminas de bisturi, acondicionando as amostras em tubos *ependorf* e frascos plásticos. A coleta de amostras para análise microbiológica foi realizada em condições de semi-asepsia, utilizando hastes de algodão, bisturis e microtubos estéreis. As amostras para avaliação de contaminação microbiológica foram transportadas e conservadas em meio apropriado até posterior utilização.

As Tabelas 3.2 a 3.4 apresentam os pormenores dos locais em que as amostragens foram feitas no Palácio Nacional de Mafra.

Tabela 3.2. Amostragem no Palácio Nacional de Mafra – Sala do Trono. Zona: Painel central. Coleta para análise microbiológica.

Pormenor	Identificação	Descrição
A01	Manchas pretas com suspeita de contaminação microbiológica
A02	Manchas pretas com suspeita de contaminação microbiológica
Bio branco	Manchas brancas com suspeita de contaminação microbiológica
Bio castanho	Manchas castanhas com suspeita de contaminação microbiológica

Tabela 3.3. Amostragem Palácio Nacional de Mafra – Sala do trono. Zona: Lateral. Eflorescências de aspecto salino e camada superficial.

Pormenor	Identificação	Descrição
Sais 1	Eflorescências de aspecto salino em região bastante degradada
Sais 2	Eflorescências de aspecto salino em região bastante degradada
Sais 3	Eflorescências de aspecto salino + pigmentos (vermelho, amarelo, verde e azul) afetados (estufamento) pela eflorescência.
Argamassa + sais	Argamassa que estava se desprendendo da parede em região com presença de eflorescências de aspecto salino
VP	Verde pulverulento Eflorescências de aspecto salino da região verde
VermP	Vermelho pulverulento Eflorescências de aspecto salino da região vermelha

Tabela 3.4. Amostragem Palácio Nacional de Mafra – Sala do trono. Zona: Lateral. Eflorescências de aspecto salino e camada superficial.

Pormenor	Referência	Descrição
AmP	Amarelo pulverulento Eflorescências de aspecto salino da região amarela
AP	Azul pulverulento Eflorescências de aspecto salino da região azul
Bio sais	Eflorescências de aspecto salino com suspeita de presença de microorganismos

3.3.5. Métodos de análise

Com exceção do material da coleta microbiológica, as demais amostras foram analisadas por microscopia Raman (532,8 nm, 632,8 nm, 638 nm e 785 nm), FTIR e μ -FTIR, UV-VIS, microscopia óptica (OM) de luz refletida e campo escuro (DF), XRD e μ -XRD, SEM-EDS e teste colorimétrico de Biureto.

Na análise por microscopia Raman, FTIR e μ -FTIR, as amostras foram analisadas sem preparação prévia.

Para a análise de reflectância difusa no UV-VIS, BaSO_4 foi usado como padrão e diluente sólido. A fim de minimizar a manipulação dos óxidos de ferro, a cada análise uma pequena quantidade de óxido de ferro (aproximadamente 10 % do volume do porta amostra) foi delicadamente misturada ao BaSO_4 em meio de acetona de alta pureza, submetendo a mistura ao banho ultrassônico até aparência homogênea. Após a secagem total da acetona do

meio, a mistura de óxido de ferro e BaSO₄ foi transferida para o porta amostras do acessório de reflectância difusa para o registro do espectro.

O teste colorimétrico de Biureto foi utilizado para a detecção qualitativa de proteínas. De acordo com o procedimento descrito na literatura.⁷ Na preparação da solução de Biureto, 0,15 g de sulfato de cobre (II) (CuSO₄·5H₂O) e 0,6 g de tartarato duplo de sódio e potássio (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Sob agitação constante, adicionaram-se 30 mL de solução aquosa de NaOH 10 %. Em seguida, 0,1 g de iodeto de potássio (KI) foram adicionados à solução e o volume foi completado para 100 mL. O teste realizado pela adição de 100 µL do reagente de Biureto sobre a efluorescência, verificando a mudança de coloração que, de acordo com o esperado deve evoluir de azul para violeta confirmando, portanto, a presença de proteína.

Todas as amostras analisadas por OM foram primeiramente embebidas em resina epoxy e polidas com lixas de diferentes granulações em disco de rotação.

As amostras microbiológicas foram encaminhadas para análise de isolamento de população biológica e caracterização dos isolados microbiológicos (análises realizadas pela Dra. Tânia Rosado, do laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Portugal).

Para o isolamento de população biológica, as amostras recolhidas através de hastes de algodão foram colocadas sob agitação durante 24 h para promover a extração das células. Após este processo foram realizadas diferentes diluições (1:10 a 1:1000) em NaCl 0.9% e posteriormente inoculadas em diferentes meios, específicos para cada grupo de microrganismos: NA (Nutrient Agar) para bactérias, MEA (Malt Extract Agar) para fungos filamentosos, ASM-1 para cianobactérias e algas. As culturas foram incubadas a 30 °C durante 24-48 h para desenvolvimento de bactérias, durante 4-5 dias a 28 °C para crescimento de fungos e à temperatura ambiente com exposição direta à luz solar para desenvolvimento de

cianobactérias e algas. Em seguida, replicagens das diferentes colônias desenvolvidas foram efetuadas até obtenção de culturas puras. Os isolados obtidos foram conservados em rampas e guardados a 4 °C. Todos os procedimentos descritos acima foram realizados em condições de assepsia. As placas foram mantidas em incubação para verificar desenvolvimento de microrganismos com metabolismo mais lento.

A identificação dos isolados microbianos foi efetuada com base na observação das características macroscópicas e microscópicas, tais como textura e coloração das colônias, morfologia das hifas e estruturas reprodutoras (no caso dos isolados esporulados). As preparações foram coradas com azul de lactofenol e observadas no microscópio óptico e fotografadas.

3.4. Instrumentação

Os espectros Raman obtidos com linha de excitação em 532 nm (Nd^{3+} /YAG laser), 632,8 nm (He-Ne, Renishaw) e 785 nm (laser de diodo, Renishaw) foram registrados em microscópio Raman Renishaw inVia Reflex, equipado com câmera CCD (Renishaw, 600x400 pixels) termoeletricamente refrigerado e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500 M. As áreas sondadas nas amostras foram escolhidas utilizando lente objetiva Leica x50 (NA 0,75) e a potência do laser na amostra foi mantida tipicamente em valores abaixo de 1 mW, de maneira a evitar a degradação das amostras.

Os espectros FT-Raman foram obtidos no equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector Ge (resfriado com N_2 líquido) e laser Nd^{3+} /YAG

No caso específico das análises de material eflorescente, as lâminas de bisturi contendo as amostras foram afixadas sobre uma lâmina de vidro e posicionadas sobre a platina do microscópio Raman para o registro dos espectros. As amostras de óxidos de ferro

foram analisadas sobre lâmina de vidro coberta por folha de alumínio a fim de se evitar interferência da luminescência do vidro nos espectros Raman coletados.

Os espectros de reflectância difusa no UV-VIS-NIR foram obtidos em equipamento Shimadzu UV-3101PC, com acessório de reflectância difusa Shimadzu ISR-3100, empregando BaSO₄ diluente sólido para as análises de óxidos de ferro.

As análises de difratometria de raios X (XRD) foram realizadas no Instituto de Física da USP, com difratômetro da marca Bruker modelo D8 Discover com óptica Twin / Twin e detector Linxeye, usando a radiação K α do cobre em 1,5418 Å (fonte com anodo de cobre operando em 40 kV e 30mA).

As micrografias SEM foram obtidas utilizando-se dois diferentes microscópios eletrônicos de varredura:

- JEOL modelo JCM-500 NeoScope, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP.
- FEI modelo Quanta FEG 650, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Com a finalidade de melhorar a qualidade das micrografias, foram realizadas deposições de ouro ou platina, por *sputtering*, em todas as amostras, de modo a evitar o acúmulo de carga na superfície analisada.

3.4.1. Instrumentação - Universidade de Leicester, Reino Unido

Nos experimentos usando óxidos e oxi-hidróxidos de ferro para avaliar o desempenho de instrumentos Raman portáteis, empregou-se equipamento Raman portátil DeltaNu Inspector, com linha de excitação em 785 nm (laser de diodo com potência máxima de 120

mW) e detector CCD termoeletricamente refrigerado (1024 pixels). Este instrumento pesa aproximadamente 1,9 kg e tem permite a obtenção dos espectros entre 200 e 2000 cm^{-1} .

3.4.2. Instrumentação – Universidade de Évora, Portugal

As análises realizadas na pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra (Portugal) foram feitas na Universidade de Évora.

Foi utilizado microscópio Raman Horiba Xplora, com linha de excitação em 632,8 nm e 785 nm, ambos lasers de diodo. As áreas sondadas nas amostras foram escolhidas utilizando-se lente objetiva x50 (NA 0,75) e a potência do laser foi mantida em baixos valores (entre 0,1 e 1,0 mW), de maneira a evitar a degradação das amostras.

Os espectros μ -FTIR foram registrados utilizando-se espectrômetro Bruker, modelo Tensor 27, operando na região do infravermelho médio (MIR), com detector MCT (Mercury Cadmium Telluride - Telureto de Mercúrio e Cádmio), acoplado a microscópio Hyperion 3000 controlado pelo software OPUS 7.2 (Bruker Optik). As amostras foram analisadas no modo de transmissão utilizando uma objetiva de x15 e uma microcélula de compressão de diamante Diamond EX'Press cell (abertura de 1,6 mm). Todos os espectros foram registrados com 64 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

As análises SEM-EDS foram obtidas utilizando-se microscópio Hitachi 3700N acoplado com espectrômetro Bruker AXS com dispersão de energia de raios X (EDS). As micrografias SEM-EDS dos cortes estratigráficos foram realizadas sem recobrimento metálico. Os dados de EDS foram obtidos com base na distribuição de elementos por área amostrada.

As análises de μ -XRD foram realizadas com difratômetro da marca Bruker modelo AXS D8 usando a radiação $K\alpha$ do cobre.

As imagens de microscopia óptica (OM) dos cortes estratigráficos e microfragmentos de argamassa de pintura mural foram registradas em microscópio óptico Leica DM2500 M com luz refletida e campo escuro (DF), com magnificação de x100, x200 e x500.

A identificação dos isolados microbianos de pintura mural foi efetuada com base na observação das características macro e microscópicas das colônias, as quais foram observadas com microscópio óptico Motic BA410E e o fotografadas com câmara fotográfica Moticom Pro 282B, com resolução de 5 MP.

3.5. Softwares e sistemas de cor

Em algumas circunstâncias foram feitas análises estatísticas (incluindo PCA) dos espectros Raman (785 nm) e nesse caso utilizou-se o pacote Unscrambler X (Versão 10.1, Camo). A manipulação dos espectros Raman e FTIR foi feita por meio dos pacotes computacionais Grams AI (Thermo Sci. Inc.) e Origin (OriginLab, Northampton, MA). As coordenadas de cor L*, a* e b* do sistema de cor CIE foram obtidos usando o programa ColorCalculator v. 7.21 (Osram Sylvania Inc.). Os códigos de Munsell foram obtidos pela comparação das cores das amostras de Fe₂O₃ com as cartas de Munsell (Munsell Soil Color Charts 2009 Revised Edition).⁸

3.6. Referências bibliográficas

- (1) Jaiswal, A.; Banerjee, S.; Mani, R.; Chattopadhyaya, M. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1, 281-289.
- (2) Zoppi, A.; Lofrumento, C.; Castellucci, E.; Dejoie, C.; Sciau, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37, 1131-1138.
- (3) Wang, J.; White, W. B.; Adair, J. H. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, 88, 3449-3454.
- (4) Wang, X. G. *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 2513-2517.
- (5) Jia, C.-J.; Sun, L.-D.; Luo, F.; Han, X.-D.; Heyderman, L. J.; Yan, Z.-G.; Yan, C.-H.; Zheng, K.; Zhang, Z.; Takano, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 16968-16977.
- (6) Wang, X. *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 2513-2517.
- (7) Gornall, A. G.; Bardawill, C. J.; David, M. M. *Journal of biological chemistry* **1949**, 177, 751-766.
- (8) *Munsell Soil-Color Charts with genuine Munsell color chips*; Munsell Color MI, USA, 2009.

CAPÍTULO 4

Investigação e algumas propriedades ópticas de pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.1. Propriedades ópticas de Fe₂O₃

A história da utilização de óxidos de ferro como pigmento faz referência a tempos remotos, desde sua utilização na confecção de pinturas rupestres.¹ Neste contexto, a investigação desses compostos faz-se de notável importância, podendo fornecer informações para auxiliar na elucidação de sua origem e técnicas de processamento.

Mesmo nos dias atuais, os óxidos de ferro continuam sendo bastante empregados como pigmentos em bens culturais, e constituem um interessante objeto de estudo no que diz respeito às suas propriedades ópticas, com especial destaque para a hematita (α -Fe₂O₃) cuja variação de cor apresentada (de vermelho à púrpura — forma denominada como *caput mortuum*) ainda encontra-se incompletamente compreendida. Apesar de pouca profundidade no tratamento do problema, verifica-se na literatura um argumento ainda bastante empregado para a explicação desse fenômeno, o qual se baseia em uma abordagem puramente morfológica,² segundo a qual a cor púrpura apresentada pelo pigmento *caput mortuum* seria meramente uma consequência das dimensões micrométricas de suas partículas. Nesse contexto, a ausência de uma explicação detalhada para o fenômeno observado é o que justifica a motivação para que investigações mais extensivas das propriedades ópticas dos pigmentos de hematita sejam realizadas.

A descrição da cor de pigmentos de óxido de ferro(III), que varia de vermelho a púrpura, nem sempre é simples porque o termo púrpura é usado para descrever tanto a coloração com tonalidade mais azulada, quanto o vermelho mais escuro. Isso ocorre porque, de fato, púrpura não é uma cor definida (como é o violeta, por exemplo), mas resulta de combinações de quantidades diferentes de vermelho e azul, apresentando por isso grande variabilidade, daí a necessidade de uso de métodos que permitam a representação inequívoca de cores quando pigmentos de α -Fe₂O₃ são investigados. Além disso, a percepção das cores

pelos olhos é afetada por inúmeros fatores, reforçando a necessidade de representações quantitativas de cores, evitando-se assim a ambiguidade em sua descrição.

A detecção da cor pelo olho humano pode ser descrita como um fenômeno de percepção de um fluxo de radiação incidente (estímulo externo) que gera estímulos internos. Dessa forma, para uma dada energia radiante, com determinada intensidade e composição espectral, é gerada uma sensação de cor correspondente. De maneira análoga, porém distinta do que ocorre no olho humano, esse espectro pode ser convertido no que é chamado de *triestimulus*, convenientemente designado como X, Y e Z,³ possibilitando a descrição de determinada cor. Os valores de *triestimulus* dependem, obviamente, das propriedades de reflexão do objeto e do tipo de fonte de luz, portanto, para cada medição é imprescindível garantir a padronização das condições de iluminação.⁴

Para que se obtenha uma representação de uma dada cor a partir de métodos espectroscópicos, diferentes sistemas de padronização de cor podem ser usados, sendo o mais recorrente no estudo de óxidos de ferro o sistema de cor de Munsell. O sistema Munsell (Fig. 4.1) utiliza três eixos no espaço tridimensional representado por H V/C, no qual H é o matiz, V é a luminosidade e C é a pureza da cor (croma). O matiz (*hue*, na Fig. 4.1) é representado no eixo circular central e é responsável por classificar a cor aparente como verde (G), azul (B), vermelho (R), amarelo (Y) e seus intermediários (BG e YR, por exemplo); a luminosidade da cor é definida por valores (*value*, na Fig. 4.1) que vão do branco ao preto, e o croma (*chrome*, na Fig. 4.1) define a pureza da cor ou saturação.⁴ Como já dito acima, o sistema Munsell de classificação de cores faz uso de um código que corresponde à combinação desses três valores, dessa forma, um pigmento vermelho identificado por 10R 5/8, tem matiz 10R, luminosidade 5 e pureza de cor 8. Esses códigos são ainda agrupados, no

sistema Munsell, em conjuntos nominais de cores, como por exemplo as cores *weak red*, *red*, *dark red*, *dusky red* e *reddish black*.

Figura 4.2. Representação em coordenadas cilíndricas do sistema Munsell (Figura retirada da referência 2).

A obtenção da representação da cor pelo sistema Munsell constitui um procedimento de parametrização imediata, contudo, outros procedimentos de parametrização que envolvem o tratamento dos dados de espectroscopia de reflectância difusa (RD) dos pigmentos podem ainda ser usados, possibilitando o estudo das transições eletrônicas dos materiais.

Outro sistema de parametrização da cor bastante utilizado na investigação das propriedades ópticas de pigmentos hematita é o sistema CIEL*a*b*. O espaço de cor L*a*b* (também conhecido como CIELAB) consiste em uma coordenada de luminosidade (L*) que varia de 0 (preto) a 100 (branco) e duas coordenadas cromáticas a* (vermelho a verde) e b* (amarelo a azul). Usando esse sistema, a coloração laranja teria a* positivo (valores negativos representam contribuição da cor verde) e b* também positivo (valores negativos apontam para contribuição da cor azul) e a púrpura teria valores positivos de a* e negativos de b*, considerando que o púrpura resulta da mistura de diferentes quantidades de vermelho e azul. Apesar do uso do sistema L*a*b* ser recomendado pela CIE no caso de superfícies e

corantes, o espaço de cor $L^*u^*v^*$ (CIELUV) oferece uma descrição mais direta da percepção da cor, como mostrado na figura abaixo (Fig. 4.3.), que apresenta as coordenadas u' e v' para uma hematita vermelha.

Figura 4.3. Representação no espaço de cor CIELUV para uma hematita vermelha. A geração das coordenadas u' e v' foi feita usando os espectros de reflectância difusa da Hem1A, que será apresentada nas discussões desenvolvidas nesta Tese.

Usualmente, o espectro de RD é registrado utilizando-se um espectrômetro com fonte de radiação na região do UV-VIS-NIR, acoplado a um acessório de RD responsável pela coleta da luz refletida. A transformação mais útil dos dados de RD é fornecida pela teoria de Kubelka-Munk, que considera que quando as dimensões das partículas são comparáveis ou menores que o comprimento de onda da radiação incidente, a reflexão difusa já não permite separar a contribuição da reflexão, refração e difração.⁴ Dessa forma, a função de Kubelka-Munk, definida por $f(r) = (I-r)^2 / 2r \approx k / s$ (onde I é a intensidade, r é reflectância, k é o coeficiente de absorção e s o de espalhamento), fornece uma boa representação do espectro, uma vez que o coeficiente de espalhamento s é uma função de variação lenta do comprimento de onda (λ) para tamanhos de grão menores que 2λ .

Considerando que o coeficiente de espalhamento s varia pouco com o comprimento de onda sobre o intervalo de interesse, a função de remissão $f(r)$ e o espectro de absorção real sobre o mesmo intervalo de comprimento de onda serão idênticos,⁴ permitindo, portanto o estudo das transições eletrônicas contidas no espectro eletrônico.

De maneira geral, a possibilidade de correlação das características ópticas com características da estrutura cristalina da hematita tem sido bastante atrativa para diversos campos do conhecimento. No campo da geologia, por exemplo, é de bastante interesse a busca pela correlação entre o conteúdo de hematita e a cor dos solos,^{5,6} sendo a hematita o pigmento dominante em rochas sedimentares.⁷ Dessa forma, informações sobre a cristalinidade e capacidade de pigmentação da hematita são importantes, tanto do ponto de vista da pedogênese (formação de solos) quanto dos processos posteriores de modificação do solo por intervenção humana, como no caso de queimadas e fogueiras.⁸ A necessidade das ciências geológicas de desenvolver métodos que pudessem prever o conteúdo de hematita em baixas concentrações no solo (que não dependessem de equipamentos caros e de prolongado tempo de análise) resultou em grande contribuição nos estudos de suas propriedades ópticas, principalmente no que se refere à investigação da influência de impurezas metálicas na determinação da cor do mineral, como alumínio. Em estudo publicado por Barron e Torrent (1984),⁹ é demonstrada a correlação linear entre a luminosidade das hematitas sintéticas com o conteúdo de Al, no entanto, constatações como o retardamento do crescimento do cristal de hematita em baixas concentrações de alumínio,¹⁰ a variação da cor com o tamanho médio do cristal independentemente do conteúdo do metal¹¹ e a verificação de que a correlação entre a cor e tamanho de grão se dá apenas para hematitas sintéticas após processo de moagem (não é observada para hematitas de rochas sedimentares),¹² sugeriram a existência de outros fatores que influenciam a propriedade óptica de cor.

A geração de defeitos na superfície de cristais pelo processo de moagem é um procedimento conhecido, utilizado como mecanismo de ativação mecânica para aumento de atividade catalítica de materiais sólidos cristalinos.¹³ De fato, a existência de defeitos de superfície torna-se mais pronunciada quanto menor o tamanho de partícula, pela maior densidade de átomos na superfície,¹⁴ podendo resultar em alterações na estrutura eletrônica em toda a partícula.¹⁵ No que concerne a defeitos internos, como defeitos intersticiais (íons em posições normalmente não ocupadas na estrutura cristalina típica de um composto), estudos teóricos sugerem que sua ocorrência na estrutura cristalina de óxidos de ferro podem implicar no surgimento de novos níveis de energia e diminuição de *band-gap*, devido à diminuição da simetria do cristal e consequente rearranjo dos átomos e redistribuição de densidade eletrônica, conferindo também mudanças nas propriedades magnéticas do sólido cristalino.^{16,17}

O comportamento distinto de hematitas de rochas sedimentares, que não apresentaram evolução de cor de púrpura a vermelho quando submetidas ao processo de moagem foi relacionado à condição de agregados, na qual as partículas de hematita se encontravam no material sedimentar,¹² o que atenuaria a força mecânica, reduzindo a produção de defeitos na estrutura cristalina das partículas, tendo como resultado a persistência da coloração púrpura.

O efeito de agregados na determinação da cor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um fenômeno que pode ser previsto também em sínteses de hematita que utilizam tensoativos em protocolos que são comumente empregados na literatura para obtenção de partículas nanométricas monodispersas.¹⁸⁻²⁰ Em geral, após tratamento térmico final tem-se a eliminação do tensoativo, no entanto não se pode descartar que quantidade residual possa ainda ser encontrada na superfície das nano-partículas formadas. A agregação de partículas de hematita por tensoativos é descrita na literatura.²¹

Outro campo de estudo no qual o conhecimento das propriedades ópticas da hematita tem se mostrado relevante é o da exploração extraterrestre, especificamente nos estudos sobre o solo do planeta Marte. Esses estudos vêm sendo feitos através de métodos espectroscópicos em análise remota, experimentos em laboratório, simulações em ambientes terrestres análogos, e *in situ*, através do desenvolvimento de instrumentação compacta para exploração extraterrestre.^{22,23} O conhecimento dos diferentes tipos de hematita presentes no solo de Marte fornece importantes pistas sobre os tipos e diversidade de processos de intemperismo,²⁴ incluindo a possibilidade de processos que demandem a presença de água ou atividade biológica.²⁵ As diferentes respostas espectrais nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho médio (VIS-NIR-MIR) do espectro eletromagnético, dos diferentes tipos de hematita (vermelha, nanoparticulada e cinza), demonstraram a capacidade da técnica em inferir sobre a presença do tipo de formação mineral.²⁶

As absorções eletrônicas em sólidos formados por metais de transição são geralmente discutidas de acordo com três teorias principais: a teoria do campo cristalino,^{27,28} a teoria do orbital molecular²⁹ e a teoria do campo ligante.³⁰ Resumidamente, as principais diferenças entre estas abordagens, que limitam a sua escolha de forma a melhor descrever as transições eletrônicas observadas concentram-se, essencialmente, nos seguintes pontos: a teoria do orbital molecular considera transições ocorrendo entre orbitais moleculares que são formados pela contribuição dos orbitais atômicos, envolvidos na ligação química; a teoria do campo cristalino trata a interação entre o íon metálico central e os ligantes como meramente eletrostática, com a consequente perda da degenerescência dos orbitais d do metal, entre os quais ocorrem transições interatômicas; já a teoria do campo ligante introduz na teoria do campo cristalino o caráter covalente da ligação química entre o íon metálico e o ligante e, quando necessário, leva em consideração a sobreposição e orientação dos orbitais d de ambas

as espécies envolvidas na ligação. Dependendo do carácter covalente de uma ligação, uma determinada abordagem pode vir a ser mais adequada do que outra.

O espectro eletrónico da hematita foi pela primeira vez discutido em 1970, por Tandon e Gupta (1970),³¹ a partir de um estudo de espectroscopia de reflectância difusa de amostras puras e diluídas de óxido de ferro. Nessa investigação, os autores fizeram somente a correlação das bandas observadas nos espectros de absorção UV-VIS obtido com o esquema de níveis de energia das transições esperadas para Fe^{3+} coordenado octaetricamente. Dessa forma, bandas fracas abaixo de 22000 cm^{-1} (aproximadamente 454 nm) foram atribuídas a transições de campo cristalino proibidas por spin, enquanto bandas intensas em altas frequências foram atribuídas ao fenómeno de transferência de carga.³¹

Alguns anos mais tarde, Tossell *et al.* (1973, 1974) e Tossell (1978)³²⁻³⁴ estimaram o carácter ligantes dos orbitais através de cálculos baseados no método SCF- $X\alpha$ (self consistente field - $X\alpha$), fazendo importante contribuição ao elucidar os esquemas de níveis de energia dos orbitais dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} octaetricamente coordenados pelo oxigênio. Apesar de afirmar não ser possível calcular com exatidão as transições de baixa energia observadas em 11630 cm^{-1} (aproximadamente 860 nm) para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bandas de absorção em frequências maiores que 20000 cm^{-1} (500 nm) foram atribuídas ao fenómeno de *spin flip* ou transferência de carga.³² Tandon e Gupta (1970),³¹ contudo, não observaram todas as bandas de absorção calculadas por Tossell *et al.* (1973, 1974).

Em 1979, Strens e Wood³⁵ fizeram experimentos de espectroscopia de reflectância difusa com óxidos de ferro e utilizando cálculos de SCF- $X\alpha$, correlacionaram as energias de transição calculadas com o diagrama de energia de orbital molecular. Eles foram os primeiros a levar em conta a importância das características dos orbitais na predição das transições, como sua ocupância (totalmente preenchido, parcialmente preenchido e vazio), energias,

caráter (s, p, d) e simetria, uma vez estas são propriedades que determinam as energias de transição e suas intensidades. Os cálculos mostraram similaridade com os níveis de energia do orbital molecular de metais de transição comuns.³⁵ O diagrama do orbital molecular para o $(\text{FeO}_6)^{9-}$ proposto por Strens e Wood é mostrado na Fig. 4.4.

Figura 4.4. Diagrama para os níveis de energia dos orbitais moleculares para íons $3d^n$ com $0 < n < 10$ baseados em cálculos de Tossell *et al.* (1974) para Fe^{3+} coordenado octaetricamente ao oxigênio. As larguras e as energias relativas são indicadas (Figura retirada da referência 35). LEMO é o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia e HFMO é o orbital molecular ocupado de maior energia.

De acordo com a análise feita por Strens e Wood³⁵, os orbitais são convenientemente agrupados em bandas de caráter similar (Fig. 4.4). Assim, tem-se que os orbitais $1e_g$, $4t_{1u}$ e $5a_{1g}$ são próximos em energia e possuem pequeno caráter p ou d, todos sendo derivados dos orbitais atômicos 2s do oxigênio. Estes orbitais possuem um grupo de elétrons mais internos fortemente ligados e tem extensão radial pequena. Os orbitais difusos (raio médio maior) $7a_{1g}$ e $7t_{1u}$ ocorrem com energias de ligação baixa e provavelmente formam uma banda de

condução. Entre estes extremos estão os orbitais de campo cristalino $3e_g$ e $2t_{2g}$ que são mais estreitos em energia e usualmente parcialmente preenchidos (vazios em íons d^0 e preenchidos em d^{10}). Os principais orbitais da banda de valência são formados a partir dos orbitais atômicos do oxigênio, com contribuição dos orbitais 4s e 3d do metal. A intensidade das transições eletrônicas responsáveis pela absorção da luz são explicadas de acordo com as regras de seleção previstas: o princípio de exclusão de Pauli proíbe transições entre níveis preenchidos e obviamente nenhuma transição pode ocorrer entre níveis vazios. A regra de seleção de Laporte permite apenas aquelas transições nas quais o número quântico ℓ muda de ± 1 , ou seja s-p e p-d, mas nunca transições s-s, p-p, d-d ou s-d. A regra de seleção de spin proíbe transições nas quais há mudança na multiplicidade de spin, e há também restrições de simetria nas probabilidades de transição e, conseqüentemente, nas intensidades das bandas, com transições $g \leftrightarrow g$ e $u \leftrightarrow u$ proibidas e $g \leftrightarrow u$ permitidas.

O entendimento mais preciso das características dos orbitais envolvidos na ligação permitiu, dessa forma, a tentativa de uma atribuição mais acurada para as transições observadas. Ainda de acordo com a atribuição proposta por Strens e Wood (1979), as transições na região visível do espectro eletromagnético, que dariam cor aos óxidos de ferro coordenados octaedricamente pelo oxigênio, seriam apenas devido a fracas transições d-d proibidas por Laporte. Na região do ultravioleta (entre 400 e 250 nm) ocorreriam as transições entre a banda de valência (VB) e os níveis do campo cristalino (CF) e entre o campo cristalino e banda de condução (CB). Em aproximadamente 140 nm ocorreriam, por sua vez, transições entre bandas de valência e banda de condução. Os autores obtiveram espectro de reflectância difusa da hematita, que apresenta forte absorção centrada em 370 nm, parcialmente resolvida em quatro componentes em 230, 280, 370 e 510 nm, que, de acordo com os autores, seriam atribuídas à transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ (VB* para CF).

Apesar dos consideráveis avanços obtidos pela abordagem de Strens e Wood (1979), Sherman³⁶ e Sherman e Waite³⁷, em trabalhos publicados em 1985, argumentaram que atribuições específicas ainda precisavam ser feitas para melhor explicar as transições eletrônicas dos íons Fe³⁺ coordenados octaetricamente. Para isso, os autores utilizaram uma abordagem baseada na teoria do campo ligante e cálculos de orbital molecular pelo método SCF-X α -SW para a predição das transições de campo ligante e transferência de carga ligante-metal, além da comparação dos resultados teóricos com espectros de óxidos de íons Fe³⁺ obtidos experimentalmente^{36,37}. Nestes trabalhos, os autores utilizaram novos cálculos para a estrutura eletrônica dos clusters octaédricos (FeO₆)⁹⁻ e incorporaram clusters tetraédricos (FeO₄)⁵⁻ para que, dessa forma, pudesse ser incluído aspectos de distorção da estrutura cristalina presentes na hematita, melhorando a confiabilidade na predição das transições eletrônicas. A partir deste tratamento teórico, os autores estabeleceram que o espectro eletrônico de óxidos de Fe³⁺ seria dominado por transições de campo ligante do íon Fe³⁺, por transições de transferência de carga ligante-metal e, por último, por transições que resultam de excitações simultâneas envolvendo orbitais de cátion Fe³⁺ de sítios adjacentes magneticamente acoplados.³⁷ As particularidades dessa atribuição serão dadas a seguir.

Com o desdobramento do campo cristalino para o Fe³⁺ em coordenação octaédrica, as possíveis configurações eletrônicas dos orbitais t_{2g} e e_g dão origem a diferentes estados (Tabela 4.1),³⁸ para os quais há diferentes transições possíveis. A notação que define os estados é baseada na combinação do termo espectroscópico ^{2S+1}L com uma das diferentes simetrias possíveis para o campo cristalino dos orbitais atômicos 3d do Fe. A Tabela 4.1 apresenta os estados para o íon Fe³⁺ com coordenação de simetria O_h, D₃, C_{4v} e C_{2v} para o estado fundamental (⁶S) e primeiro estado excitado (⁴G). Os demais estados excitados são mostrados no diagrama de Tanabe-Sugano (Fig. 4.5).³⁷

Tabela 4.1. Estados do Fe^{3+} com coordenação O_h , D_3 , C_{4v} e C_{2v} para o estado fundamental (6S) e primeiro estado excitado (4G) (Tabela retirada da referência 38).

Free Ion Term	Symmetry of Environment			
	O_h	D_3	C_{4v}	C_{2v}
6S	6A_1	6A_1	6A_1	6A_1
4G	4A_1	4A_1	4A_1	4A_1
	4E	4E	4A_1	4A_1
			4B_1	4A_2
	4T_1	4A_2	4A_2	4A_2
		4E	4E	4B_1
				4B_2
	4T_2	4A_1	4B_2	4A_1
		4E	4E	4B_1
				4B_2

Na aproximação da teoria do campo ligante, as energias dos estados são expressas em termos de três parâmetros: $10Dq$, B e C , onde os parâmetros Racah B e C do campo ligante são medidas da energia de repulsão envolvidas no desdobramento dos orbitais t_{2g} e e_g . As energias desses estados são mostradas esquematicamente no diagrama de Tanabe-Sugano na Fig. 4.5 e são calculadas como uma função de $10Dq$ (considerando B e C constantes) a partir das expressões de Tanabe-Sugano, como é mostrado na Tabela 4.2.

Figura 4.5. Diagrama de Tanabe-Sugano de íons Fe^{3+} de alto spin coordenado octaetricamente ou tetraetricamente (Diagrama retirado da referência 37).

Tabela 4.2. Expressões de Tanabe-Sugano para as energias de estado do campo ligante de íons Fe^{3+} coordenados octaédricamente (Tabela retirada da referência 37). Os termos entre parênteses indicam os termos espectroscópicos ^{2S+1}L , onde $2S+1$ é o momento magnético do spin total e L corresponde ao momento angular nos sistemas multieletrônicos, resultando nos estados 4G , 4D , 4P e 4F para campo ligante do íon Fe^{3+} octaédricamente coordenado.

State	Configuration	Energy
$^4T_1(^4G)$	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	$-10Dq + 10B + 6C - 26B^2/10Dq$
$^4T_2(^4G)$	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	$-10Dq + 18B + 6C - 38B^2/10Dq$
$^4E, ^4A_1(^4G)$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$10B + 5C$
$^4T_2(^4D)$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$13B + 5C + x$
$^4E(^4D)$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$17B + 5C$
$^4T_1(^4P)$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$19B + 7C - x$
$^4A_2(^4F)$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$22B + 7C$

Observando o diagrama de Tanabe-Sugano (Fig. 4.5) é possível verificar que todas as transições advindas do estado fundamental $^6A_1(^6S)$ para os estados excitados do campo ligante são, em princípio, proibidas por spin e por paridade. Estas transições, entretanto, podem se tornar permitidas através do acoplamento dos spins eletrônicos de cátions Fe^{3+} imediatamente vizinhos na estrutura cristalina. Isso porque, se dois cátions estão fortemente acoplados, as regras de seleção devem ser consideradas para pares $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ e não mais para íons individuais. Além deste efeito, o acoplamento de cátions Fe^{3+} adjacentes resulta no surgimento de novas absorções, correspondendo à excitação simultânea de dois centros Fe^{3+} . Estas absorções ocorrem em energias que correspondem a aproximadamente duas transições de campo ligante para um único íon Fe^{3+} , e são frequentemente chamadas de processo de dupla excitação. Estas transições são também permitidas por spin.

Da comparação dos espectros eletrônicos dos compostos goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Sherman e Waite (1985)³⁷ estabeleceram que bandas de absorção próximas a 430, 360-380 e 290-310 nm corresponderiam às transições de campo ligante $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4E$, $^4A_1(^4G)$, $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4E(^4D)$, e

${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$, respectivamente. Apenas para hematita observa-se ainda banda de absorção em 405 nm, que corresponderia à transição de campo ligante ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$. A estrutura próxima a 485-550 nm é atribuída à excitação ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) + {}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ de um par Fe^{3+} - Fe^{3+} . Ainda na região do visível e infravermelho próximo (NIR), duas bandas de absorção em aproximadamente 640 nm e 900 nm foram observadas para todos os óxidos de ferro e atribuídas às transições ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ e ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$, respectivamente. Bandas na região de mais alta energia, em comprimentos de onda abaixo de 270 nm, foram atribuídas a transições de transferência de carga ligante-metal. Ainda de acordo com os autores, o arranjo *face-sharing* apresentado pela hematita resultaria em uma distorção trigonal, como será discutido a seguir.

A grande distorção trigonal pode ser explicada com base em sua estrutura de corindo apresentada pela hematita, na qual pares de oxigênio em configuração *face-sharing* do poliedro FeO_6 ocorrem ao longo do eixo c (Fig. 4.6); estes dímeros, por sua vez, estabelecem configuração *edge-sharing* e *corner-sharing* um com o outro formando folhas de poliedros FeO_6 no plano perpendicular ao eixo c.³⁶ A aproximação dos cátions Fe^{3+} vizinhos, gerada pela distorção, aumenta a polarização de spin do oxigênio que conecta as faces do poliedro, o que resulta em uma interação de supertroca (*superexchange* — polarização das funções de onda do oxigênio na presença de íons magnéticos Fe^{3+}) que, por sua vez, gera um acoplamento magnético consideravelmente mais forte em relação, por exemplo, à geometria *edge-sharing* apresentada por outros óxidos de ferro. Dependendo dos estados eletrônicos do íon Fe^{3+} em geometria *face-sharing*, algumas transições de campo ligante poderão ser muito intensificadas em relação a outras; a maior intensidade da banda em 430 nm para hematita (atribuída à transição de campo ligante ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$) pode ser explicada por esse fenômeno. A transição de campo ligante da dupla excitação do par Fe^{3+} - Fe^{3+} (${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow$

${}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$) em 530 nm também apresenta, no caso da hematita, intensidade muito maior em comparação ao observado para os demais óxidos de ferro (Fig. 4.7), o que também pode estar associado ao mesmo processo de intensificação. Essas características seriam, portanto, responsáveis pela coloração vermelha intensa, típica dos compostos de hematita.

Diferente do reportado por Sherman e Waite (1985), Galvez *et. al* (1999)³⁹ argumentaram que a transição em 430 nm (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$) e a transição em 488 nm (${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$), observadas para hematita, seriam características da estrutura cristalina da goetita. Com isso, os autores propuseram que a banda em 488 nm seria devida à distorção trigonal nos sítios octaédricos da hematita, que alteraria parcialmente sua geometria de modo a produzir sítios com geometria *edge-* e *corner-sharing*, característicos de goetita. Esse fenômeno foi definido como “defeitos do tipo goetita”.

Figura 4.6. Cella unitária (à esquerda) da hematita mostrando a configuração *face-sharing* dos dímeros octaédricos Fe₂O₆, formando cadeias na direção c (Figura retirada da referência 34).

Figura 4.7. Espectro de absorção no visível e ultravioleta da (a) goetita, (b) lepidocrocita, (c) maghemita e (d) hematita (Figura retirada da referência 30).

Quanto às transições de transferência de carga (LMCT) para a hematita, Sherman e Waite (1985)³⁷, a partir do cálculo de diagrama do orbital molecular de um agregado octaédrico $(\text{FeO}_6)^{9-}$ (Fig. 4.8) propuseram que as transições de transferência de carga de mais baixa energia ocorreriam a partir dos orbitais moleculares não-ligantes ($1t_{2u}$, $6t_{1u}$ e $1t_{1g}$ na Fig. 4.8) localizados nos átomos de oxigênio para os orbitais não ligantes? t_{2g} do $\text{Fe}(3d)$. As energias das transições $6t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ e $1t_{1g} \rightarrow 2t_{2g}$ calculadas correspondem a 38100 e 43600 cm^{-1} (aproximadamente 262 e 229 nm), respectivamente, em um cluster $(\text{FeO}_6)^{9-}$ com comprimento de ligação de 2,05 Å.³⁷

Figura 4.8. Diagrama do orbital molecular do $(\text{FeO}_6)^{9-}$ considerando a regra de seleção de restrição por spin. Os símbolos α e β referem-se aos orbitais eletrônicos *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. E_f refere-se ao nível de Fermi, abaixo do qual todos os orbitais estão ocupados (Figura retirada da referência 30).

A abordagem de Sherman e Waite (1985) para descrever as transições eletrônicas da hematita no visível perdurou por quase duas décadas, quando então Pailhé *et al.* (2008)⁴⁰ observaram algumas contradições nesta interpretação. Pailhé *et al.* propuseram que as transições entre 400 e 800 nm fossem atribuídas a duas transições de transferência de carga $2p(\text{O}^{2-}) \rightarrow 3d(\text{Fe}^{3+})$ originadas pela existência de uma distorção no sítio octaédrico dos óxidos de ferro, e não a transições de campo ligante, como proposto por Sherman e bem aceito até então na literatura.

De acordo com Pailhé *et al.*, a coloração vermelha da hematita se daria devido a uma absorção na região de alta energia do espectro eletromagnético (400–550 nm) e também a uma importante contribuição de transições de transferência de carga na região entre 550–800 nm. Pailhé *et al.* apresentaram os seguintes argumentos para refutar a atribuição proposta por Sherman e Waite: primeiramente, bandas de absorção intensas ocorreriam com

aproximadamente mesma intensidade para tanto para compostos anti-ferromagnéticos como paramagnéticos (MgFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, respectivamente, estudados por Mössbauer no referido estudo), o que estaria em completa contradição com a relação proposta por Sherman e Waite entre a intensidade das bandas observadas no espectro eletrônico da hematita e seu ordenamento antiferromagnético. O segundo argumento apresentado pelos autores se baseia na maior probabilidade com que as transições de transferência de carga $2p(O^{2-}) \rightarrow 3d(Fe^{3+})$ tendem a ocorrer na região do visível em relação às transições interatômicas d-d. Finalmente, como último argumento apresentado, está o fato de que a hematita exibe termocromismo reversível, variando do marrom avermelhado ao preto profundo com o aumento da temperatura. Este comportamento estaria principalmente associado com transições de transferência de carga e não com transições d-d, uma vez que também é observada em semicondutores com extensa banda de condução como ZnO e TiO₂, um fenômeno decorrente da expansão térmica da cela unitária e portanto do aumento das distâncias da ligação metal – oxigênio. Apesar das discordâncias, as atribuições dadas por Pailhé *et al.* para as bandas em *ca.* 640 nm e 860 nm estão de acordo com as atribuições realizadas por Sherman e Waite (1985)³⁷ como correspondentes às transições de campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ e ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$.

Quanto à investigação das transições na região do infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético da hematita, a atribuição de bandas acima de 800 nm é ainda pouco discutida na literatura. Para Galuza *et al.* (1998),⁴¹ a larga banda em aproximadamente 860 nm pode ser interpretada como constituída por três componentes: em 925 nm (atribuída à participação de dois fônons), em 895 nm (atribuída a dois magnons) e em 865 nm que envolveria um magnon e três fônons.

Como contribuição mais recente às atribuições das transições eletrônicas de óxidos de Fe³⁺, há na literatura um estudo publicado em 2011 por Liao e Carter (2011),⁴² no qual com base na interpretação do campo cristalino apresentada por Sherman, os autores introduzem algumas modificações na interpretação do espectro de absorção da hematita. Através de cálculos CASSCF (Complete Active Space Self-consistent Field) e CASPT2 (Complete Active Space With Second-order Perturbation) é proposto que as absorções abaixo de 335 nm corresponderiam à mistura de transições de campo ligante d-d, transferência de carga e dupla excitação, com a absorção na região em 495 nm sendo atribuída a transições de campo ligante d-d relacionadas a defeitos ou impurezas,⁴² o que se aproxima da atribuição dada por Galvez *et. al* (1999), que atribuiu a banda em 488 nm à defeitos estruturais do tipo goetita.

De maneira geral, a análise bibliográfica dos estudos observados na literatura após a publicação de Pailhé *et al.*, 2008, revela a falta de consenso que se estabeleceu no tratamento das transições eletrônicas dos óxidos de ferro. É possível observar considerável número de autores utilizando a abordagem de campo cristalino apresentada por Sherman,⁴³⁻⁴⁵ assim como também se observa um número relevante de estudos considerando apenas a abordagem de LMCT apresentada por Pailhé *et al.*⁴⁶⁻⁴⁸ Este panorama revela a dificuldade que se estabeleceu no estudo das propriedades ópticas dos óxidos de ferro coordenados octaetricamente, em especial da hematita, provavelmente devido a metodologias de estudo que não consideram eventuais particularidades como o efeito de distorções e defeitos na estrutura cristalina. Estes efeitos, por ocorrerem de maneira e em frequência variada (dependendo da procedência do Fe₂O₃), atribuem grande complexidade aos estudos que se dedicam à investigação das propriedades ópticas desses compostos.

As principais atribuições para as transições eletrônicas observadas para hematita, propostas na literatura e discutidas nesta Tese, são sumarizadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Principais atribuições encontradas na literatura^{35,37,40} para as transições eletrônicas observadas no espectro de absorção UV-VIS-NIR da hematita.

Bandas (nm)	Atribuição	Referência
230, 280, 370 e 510	Transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$	Strens e Wood (1979) ³⁵
269	Transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$	Sherman e Waite (1985) ³⁷
290 a 310	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	
360 a 380	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	
405	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	
430	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$	
485 a 550	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) + {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$ e um par $Fe^{3+} - Fe^{3+}$	
640	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	
900	Transição do campo ligante ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	
400 a 800	Transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$	Pailhé <i>et al.</i> (2008) ⁴⁰

4.2. Variações nos espectros Raman de pigmentos α -Fe₂O₃.

A espectroscopia Raman apresenta alta sensibilidade a variações na estrutura cristalina das substâncias e por esse motivo é uma técnica muito empregada na diferenciação de espécies Fe₂O₃, o que é de grande aplicação em investigações de bens culturais. Tal característica também justifica o grande empenho que se observa no desenvolvimento de equipamentos Raman compactos e miniaturizados, destinados ao envio em missões de exploração do planeta Marte,⁴⁹ onde as condições ambientais extremas (exposição a radiação e grandes amplitudes térmicas)^{50,51} geram consideráveis alterações na estrutura cristalina dos

minerais presentes em sua superfície. Com o uso a espectroscopia Raman, no contexto de exploração do regolito Marciano, espera-se identificar diferentes tipos de rochas, detectar componentes minoritários na sua composição, além de identificar produtos de alteração de minerais primários.

De maneira geral, a apreciação dos espectros Raman obtidos para hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e reportadas na literatura demonstra a necessidade de investigações mais completas, uma vez que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de diferentes procedências, podem apresentar grandes diferenças de largura, posição e intensidade de bandas, como é demonstrado na Fig. 4.9. A possibilidade de se verificar uma correlação das características espectrais Raman com a variação de cor da hematita é um desafio pouco explorado e ainda em aberto na literatura, sendo o principal foco do presente capítulo desta Tese.

Figura 4.9. Espectros Raman de *caput mortuum*, óxido de ferro puro, hematita mineral e ocre vermelho (Figura retirada da referência 2).

Apesar de controverso, o argumento ainda mais aceito para explicar a variação de cor apresentada pela hematita — de vermelha a púrpura (*caput mortuum*) — baseia-se na variação do tamanho de grão, proposta que foi sugerida por Bikiaris *et al.* em 2000.² Nas publicações que se seguiram, verifica-se que muitos autores adotaram o argumento de tamanho de grão na

explicação das propriedades ópticas do pigmento⁵²⁻⁵⁶ sem, contudo, apresentar nenhuma justificativa mais fundamentada, que levasse em consideração a estrutura eletrônica e cristalina do mineral.

Apesar de não estarem completamente compreendidas, as alterações observadas nos espectros Raman para diferentes hematitas, frequentemente estão associadas com ocorrência de distorções da rede cristalina, defeitos ou presença de impurezas no cristal.⁵⁷

Para sólidos cristalinos, os modos normais de vibração são comumente designados fônons, que são vibrações coletivas (ou sobreposição de ondas planas) que virtualmente se propagam ao infinito. Estes modos oscilando em fase com os átomos vizinhos são chamados fônons acústicos, e quando oscilando fora de fase são chamados fônons ópticos. Podem ainda se manifestar como longitudinais (LO) ou transversais (TO) dependendo da direção dos átomos em relação à direção de propagação dada pelo vetor de onda $\vec{k}$.⁵⁷

Para hematita (que possui estrutura cristalina de corindo) são esperados sete fônons ópticos do centro da zona de Brillouin permitidos por Raman.⁵⁸ Os modos abaixo de 620 cm^{-1} são bem conhecidos e correspondem ao conjunto de modos descritos como 226 (A_{1g}), 245 (E_g), 293 (E_g), 298 (E_g), 412 (E_g), 500 (A_{1g}) e 612 cm^{-1} .¹⁴ Já o modo responsável pela banda em aproximadamente 1320 cm^{-1} , apresenta origem distinta. Este modo foi pela primeira vez explicado por Hart *et al.* em 1976⁵⁹ como um espalhamento de dois magnons, com base em medidas de dependência de temperatura, o que foi também confirmado por Martin *et al.* em 1977.⁶⁰ Mais tarde, em 1988, realizando experimento similar em temperaturas muito mais altas para soluções sólidas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 , McCarty⁶¹ concluiu que a banda seria devido não ao espalhamento de dois magnons, mas sim ao fônon óptico longitudinal (LO) proibido por Raman, em aproximadamente 660 cm^{-1} , manifestando-se como um sobretom em aproximadamente 1320 cm^{-1} , o que foi confirmado por Massey *et al.* (1990).⁵⁸ A observação

deste modo no espectro Raman se daria pela quebra de simetria devido à presença de defeitos na estrutura cristalina. No mesmo trabalho, Massey *et al.* identificaram o espalhamento de dois magnons como o modo responsável por uma banda larga e de fraca intensidade em aproximadamente 1525 cm⁻¹. Esse mesmo modo foi observado por Rodriguez *et al.*,⁶² entretanto, em 1584 cm⁻¹, tendo ainda os autores observado a ocorrência de deslocamento da posição da banda para menor número de onda por efeito de confinamento de fônon (que considera a alteração de densidade dos estados eletrônicos com a diminuição do tamanho do cristal).⁶³

O modelo de confinamento de fônon leva em conta os fônons fora do centro da zona de Brillouin, que passam a contribuir para o espectro Raman se o domínio espalhador (nano-partícula) é suficientemente pequeno.⁶⁴ Nessas condições, deslocamentos de frequência e aumento de largura de banda são observados no espectro Raman; esses efeitos, porém, torna-se pouco perceptíveis para partículas maiores que 10 nm.⁶⁵ Chen *et al.*, no estudo da evolução de morfologia de nano-partículas de hematita, apresentaram o confinamento de fônon como explicação para a variação de intensidade da banda Raman em 223 cm⁻¹ (modo A_{1g}), que ocorreria na direção-c da rede cristalina devido a variação do crescimento das partículas ao longo deste eixo.⁶⁶

Além da sensibilidade da espectroscopia Raman a alterações na estrutura cristalina de pigmentos de óxidos de ferro, outra característica da técnica a ser explorada consiste no efeito Raman em condição de ressonância, pelo uso de diferentes comprimentos de onda de radiação. Em condição de ressonância — quando a energia da radiação excitante coincide com a energia de uma transição eletrônica —, alguns modos vibracionais sofrem drástica intensificação, o que torna mais apreciável a intensidade das bandas Raman, incluindo sobretons.⁶⁷ Estas características fazem da espectroscopia Raman uma técnica vibrônica e

permitem, portanto, o acesso a informações não somente do estado fundamental, mas também do estado eletrônico excitado da espécie química em investigação. Em outras palavras, a espectroscopia Raman pode ser utilizada como uma poderosa técnica de investigação das propriedades ópticas de um dado material, como será demonstrado, na presente Tese, pela apresentação dos resultados obtidos no estudo das propriedades ópticas de α -Fe₂O₃.

4.3.Resultados e Discussão

4.3.1. Caracterização morfológica e classificação da cor

O método hidrotérmico é considerado um método simples e prático para a obtenção de hematita nanoestruturada,⁶⁸ entretanto, mostra-se bastante sensível às condições experimentais. Por esse motivo, sínteses baseadas em dois protocolos diferentes — um baseado na mistura de soluções aquosas de FeCl₃ e NaH₂PO₄ (protocolo 1) e outro que utiliza os mesmos reagentes do protocolo 1 com adição de NH₃ aquoso (protocolo 2) — foram realizadas em duplicatas.

Os produtos de síntese foram analisados por SEM (micrografias mostradas nas Fig. 4.10 a 4.13) e denominados Hem1A (primeira síntese baseada no protocolo 1; nanoesferas de aproximadamente 100 nm de diâmetro), Hem1B (repetição da síntese baseada no protocolo 1; nanotubos de aproximadamente 300 nm de diâmetro), Hem2A (primeira síntese baseada no protocolo 2; mistura de nanocubos de tamanho de aresta entre 300 e 700 nm, em menor ocorrência, e predominância de nanobastões de tamanho médio de aproximadamente 30 x 150 nm) e Hem2B (repetição da síntese baseada no protocolo 2; nanocubos de aproximadamente 200 nm de aresta). A Fig. 4.14 mostra a micrografia da hematita sintética comercial HemD (nanoagulhas com comprimento médio aproximado de 800 nm).

Figura 4.10. Micrografia SEM do produto de síntese Hem1A (código Munsell: 7,5R3/6 – *dark red*).

Figura 4.11. Micrografia SEM do produto de síntese Hem1B (código Munsell: 10R4/6 – *red*).

Figura 4.12. Micrografias SEM do produto de síntese Hem2A (código Munsell: 2,5YR4/8 – red).

Figura 4.13. Micrografia SEM do produto de síntese Hem2B (código Munsell: 7,5R4/3 – *weak red*).

Figura 4.14. Micrografia SEM do produto de síntese HemD (código Munsell: 10R4/8 – *red*).

As diferenças de morfologia para produtos baseados em um mesmo protocolo de síntese (Hem1A e Hem1B, e Hem2A e Hem2B) podem ser justificadas com base em fatores inerentes ao método, como, por exemplo, eventuais oscilações de temperatura no interior da estufa que podem ocasionar diferenças na pressão gerada no interior do reator. No entanto, é importante destacar que, no caso da Hem1B, a formação de nanotubos parece ser favorecida pela presença de PO_4^{3-} no meio reacional, fornecida pela solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como é

justificado por Jia *et al.* (2005) ⁶⁹ em protocolo similar ao utilizado para Hem1B para a síntese de nanotubos de hematita em que emprega solução de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). O sucesso da síntese de nanotubos é atribuído, segundo os autores, à absorção seletiva dos íons PO_4^{3-} na superfície das partículas de hematita durante o que crescimento do cristal, ⁶⁹ pela coordenação que estabelecem com os íons Fe^{3+} .

A comparação dos traços dos pigmentos sintetizados (ver Apêndice A) revelou diferenças de cor entre as hematitas Hem1A, Hem1B, Hem2A, Hem2B e HemD. As hematitas Hem1A, Hem1B, Hem2A e HemD apresentaram cor vermelha, em contraste com a cor púrpura apresentada pela Hem2B. Na comparação dos traços, no entanto, é possível perceber que as cores das hematitas vermelhas (Hem1A, Hem1B, Hem2A e HemD) não são exatamente as mesmas, mais próxima ao marrom em alguns casos. A análise das cores pelo sistema Munsell revela as diferenças no matiz, luminosidade e pureza da cor. A Tabela 4.4 apresenta a classificação das cores das hematitas sintéticas, com morfologia definida (Hem1A, Hem1B, Hem2A e HemD), segundo o sistema Munsell.

Tabela 4.4. Classificação das cores das hematitas sintetizadas com morfologia definida, de acordo com o sistema Munsell

Hematita	Cor aparente	Código Munsell	Classificação nominal da cor pelo sistema Munsell
Hem1A	Vermelha	7,5R 3/6	<i>Dark red</i>
Hem1B	Vermelha	10R 4/6	<i>Red</i>
Hem2A	Vermelha	2,5YR 4/8	<i>Red</i>
Hem2B	Púrpura	7,5R 4/3	<i>Weak read</i>
HemD	Vermelha	10R 4/8	<i>Red</i>

É interessante notar que, mesmo apresentando evidentes diferenças na percepção das cores (o que é demonstrado pela comparação dos traços), as hematitas analisadas se localizam em um espaço muito próximo dentro do sistema de parametrização de Munsell — entre vermelho (R) e laranja (YR). A classificação de Hem2B como vermelha pelo sistema Munsell

chama bastante atenção, uma vez que ela é percebida como púrpura ao olho nu. Apesar da análise subjetiva da cor (pela comparação dos traços) não oferecer a mesma precisão de um método de parametrização, é notável a não distinção da cor apresentada pela Hem2B quando se utiliza o sistema Munsell. Observando os valores de matiz, luminosidade e pureza da cor, dados pelo código Munsell para Hem2B, nota-se que seu valor de luminosidade é o mesmo apresentado para Hem1B, Hem2A e HemD (igual a 4), com exceção de Hem1A, que apresenta índice de luminosidade igual a 3. Considerando que a variação de luminosidade é dada em uma escala de 0 a 10 no espaço Munsell, tem-se que o índice 4 de luminosidade localiza a cor próxima à condição de meio-brilho. A condição de meio-brilho é discutida por Eriksen e Hake (1955)⁷⁰ como uma condição limite em que o sistema Munsell não é capaz de discriminar diferentes cores (*hues*), o que pode explicar a similar classificação dada pelo sistema Munsell para as hematitas apresentadas na Tabela 4.3.

Entre as hematitas de morfologia definida analisadas, a Hem2B apresenta majoritariamente maior tamanho de partícula, com exceção da Hem2A que apresenta microcubos de maior tamanho, porém em menor quantidade. Essa observação é coerente com o relatado na literatura que relaciona a tendência à cor púrpura com o aumento do tamanho de partícula.² É interessante notar, contudo, que a forma cúbica dos microcristais de hematita parece ser constituída por aglomerados de bastões, o que é sugerido pelas micrografias SEM obtidas para Hem2A (Fig. 4.12), um mecanismo de crescimento já verificado na literatura.⁷¹

Para complementar a investigação da relação do tamanho e forma de partícula com a determinação da cor, hematitas de origem natural também foram investigadas. A avaliação dos fatores que determinam a cor de pigmentos de origem natural deve levar em conta a possível presença de impurezas de metais de transição na estrutura cristalina que podem alterar as propriedades ópticas desses compostos. A análise elementar realizada por SEM-

EDS para os pigmentos naturais *CCpurple*, *Marroco* e *CMViolet* (Apêndice B), contudo, não revelou a presença de impurezas metálicas em sua composição garantindo a confiabilidade das comparações que serão apresentadas a seguir.

A cor púrpura também foi observada para o traço da hematita natural *CCpurple* (micrografia SEM mostrada na Fig. 4.15) e a hematita natural *Marroco* (micrografia SEM mostrada na Fig. 4.16). Ambas as hematitas são caracterizadas por partículas na forma de placas, porém com tamanho médio bastante distinto (*ca.* 700 nm para *CCpurple*, e partículas da ordem de dezenas de micrômetros para *Marroco*). A hematita *Marroco*, contudo, além da cor púrpura, apresenta alto brilho, provavelmente devido à componente de reflexão especular associada à larga superfície plana da superfície de suas partículas, como também pode ser observado na Fig. 4.16. A característica de alta reflexão especular é também observada para os cristais de hematita natural cinza (HemNat), com tamanho de partícula da ordem de milímetros, cuja imagem de microscopia óptica é apresentada na Fig. 4.17.

Figura 4.15. Micrografia da hematita natural púrpura *CCpurple* (código Munsell: 7,5R 4/4 – *weak red*).

As diferentes superfícies verificadas por SEM para a hematita *Marroco*, que são destacada na Fig. 4.16 superior e inferior são características que provavelmente estão

relacionadas com a dupla percepção gerada na observação do pigmento, que apresenta traço púrpura e alta reflexão.

Uma particularidade apresentada pela HemNat na avaliação da cor pelo sistema Munsell foi que, além da evidente cor cinza (código Munsell: 10R 2,5/1, *reddish black*), também foi identificada uma componente de cor púrpura, que foi classificada como *dusky red* (código Munsell: 2,5RY 3/2) de acordo com o sistema Munsell. Como a cor cinza e a grande reflexão são características predominantes das partículas de HemNat, os resultados sugerem que a componente púrpura, menos evidente, seja característica de partículas menores que estão presentes em pequenas quantidades.

Figura 4.16. Micrografia da hematita natural púrpura *Marroco* (código Munsell: 2,5YR 3/2 – *dusky*

red).

Figura 4.17. Imagem de microscopia óptica de um cristal isolado da amostra de HemNat (hematita natural cinza, códigos Munsell: 10R2,5 5/1 – *reddish black* e 2,5YR 3/2 – *dusky red*)

A Fig. 4.18 apresenta a micrografia SEM do pigmento púrpura sintético *caput mortuum* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CMcom).

Figura 4.18. Micrografias do pigmento de hematita púrpura comercial *caput mortuum* (CMcom, código Munsell: 2,5YR 3/2 – *dusky red*).

As micrografias SEM mostradas na Fig. 4.18 revelam a ocorrência de partículas sub-micrométricas agregadas na hematita púrpura CMcom. Este resultado não é capaz de descartar completamente o efeito do tamanho de partícula, entretanto, chama a atenção para a possibilidade de efeitos de maior complexidade na determinação da cor. Essa constatação vai ao encontro do que foi observado por Torrent *et al.* (1987) no estudo de rochas sedimentares,¹² para as quais a cor púrpura seria atribuída ao efeito de agregação dos grãos.

Em contraste com os resultados obtidos para os demais pigmentos púrpuras analisados, a análise do pigmento púrpura natural *Caput Mortuum Violet* (CMViolet, Fig. 4.19) revelou duas características interessantes. Primeiramente, nota-se que a cor aparente do pigmento em pó difere substancialmente da cor aparente de seu traço, que apresenta coloração vermelha (ver apêndice A). Em segundo lugar, a constatação de traço vermelho para essa hematita, que apresenta micropartículas com morfologia globular (Fig. 4.19) contraria a tendência, argumentada na literatura, de partículas micrométricas apresentarem cor púrpura.

Figura 4.19. Micrografias do pigmento natural *Caput Mortuum Violet* (CMV, código Munsell: 10R 5/8 – red).

Como já mencionados, na investigação das propriedades ópticas de óxidos de ferro, a comparação entre hematitas de diferentes origens é uma abordagem de difícil resolução, uma vez que diferentes fatores como presença de impurezas, distorções e defeitos na estrutura cristalina, são capazes de alterar suas propriedades ópticas. Esses fatores são consideravelmente mais críticos, quando a análise envolve amostras de origem natural, que frequentemente apresentam impurezas. Dessa forma, a fim de reduzir variáveis que eventualmente podem influenciar na determinação das propriedades ópticas dos pigmentos de

hematita, o tratamento térmico de uma hematita sintética com morfologia definida foi escolhido como uma potencial estratégia de investigação.

A Fig. 4.20 apresenta a micrografia SEM de uma alíquota da Hem1A tratada termicamente (900°C por 8 horas), que foi denominada Hem1A900.

Figura 4.20. Micrografia SEM da Hem1A após tratamento térmico (Hem1A900, código Munsell: 5R 2,5/6 – red).

Como pode ser visto da comparação entre as Fig.4.10 (Hem1A) e Fig. 4.20 (Hem1A900), as nanoesferas de hematita sofreram sinterização com o aquecimento (formação de cristais alongados, como placas), resultando na perda de morfologia definida. Esse comportamento é esperado para materiais cristalinos aquecidos a altas temperaturas. O produto resultante do tratamento térmico apresentou tonalidade púrpura, como pode ser observado no quadro de traços dos pigmentos (Apêndice A).

A evolução para a cor púrpura da hematita sinterizada concorda, a princípio, com o argumento de tamanho de partícula, uma vez que o processo de sinterização também produz cristais com maior tamanho. A alteração da cor é confirmada pela mudança do código

Munsell (7,5R 3/6 para Hem1A e 5R 2,5/6), com deslocamento do matiz (cor correspondente) e luminosidade, sem alteração na pureza da cor. A diminuição do valor de *hue*, de 7,5R para 5R, sugere a diminuição da componente vermelha e aumento da componente amarela, mostrando novamente divergência entre a variação da cor percebida (de vermelho a púrpura; baseada na observação do traço, apêndice A) e a classificação de acordo com o sistema Munsell.

Seguindo protocolo similar, uma alíquota da Hem2B (microcubos, púrpura) foi submetida ao aquecimento a 950°C por 12 horas (produto resultante denominado Hem2B950). O aquecimento alterou a classificação de Munsell, de 7,5R 4/3 (Hem2B) para 5R 5/2 (Hem2B950), sugerindo deslocamento da cor para a componente amarela, como foi observado no tratamento térmico da Hem1A. Em contraste com os resultados obtidos pelo uso do sistema Munsell, a cor da Hem2B950 é percebida ainda como púrpura (ver Apêndice A), porém com menor luminosidade. Micrografias SEM não foram obtidas para Hem2B950 uma vez que a sinterização é esperada pelo aquecimento, assim como observado para Hem1A900.

A fim de explorar diferentes fatores que poderiam conferir coloração púrpura à hematita, foram sintetizadas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com 1% de alumínio (denominado HemAl) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro (denominado HemP), ambos a partir da mesma rota sintética (baseado na mistura dos reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, ureia, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH , com a substituição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em 1% para a síntese de HemAl).⁷² A introdução de Al em pequenas concentrações na estrutura cristalina da hematita parte do princípio de que defeitos estruturais podem ser introduzidos como consequência da diferença de tamanho entre os cátions metálicos (neste caso Al^{3+} e Fe^{3+} com raio iônico igual a 0,57 e 0,67 Å, respectivamente),⁷³ com a consequente contração e torções na rede cristalina de óxidos de ferro.^{9,11,74}

As cores percebidas dos traços para HemP e HemAl correspondem a marrom claro e marrom escuro, respectivamente, como é mostrado no quadro de traços dos pigmentos no Apêndice A. A diminuição da luminosidade observada com a introdução de alumínio é corroborada pela classificação obtida pelo uso do sistema Munsell, com 2,5YR 5/8 para HemP e 2,5YR 4/8, sem alteração da cor e valores de saturação. As micrografias SEM registradas para HemP e HemAl são mostradas, respectivamente, nas Fig. 4.21 e 4.22. Essas observações estão em concordância com a relação linear entre o conteúdo de alumínio e a alteração de luminosidade que foi observada por Barron e Torrent (1984).⁹

Observa-se que a hematita pura apresenta majoritariamente partículas com morfologia definida (pseudo-nanoagulhas de aproximadamente 500 nm) e material amorfo, ao passo que a HemAl não apresenta morfologia definida. Os resultados obtidos por XRD confirmam a formação de hematita cristalina (com a presença minoritária da fase amorfa de ferridrita) para ambas as hematitas, como mostrado na Fig. 4.23.

Figura 4.21. Micrografia SEM da HemP (código Munsell: 2,5YR 5/8– red).

Figura 4.22. Micrografia SEM da HemAl (código Munsell: 2,5YR 4/8- red).

Figura 4.23. Difratogramas das amostras (a) HemP e (b) HemAl. Em asterisco (*) são sinalizados picos devido à presença de ferridrita, precursor remanescente da hematita).⁷⁵

Menor cristalinidade da hematita pura (HemP) em relação a HemAl é sugerida pela estreita largura de pico observadas nos difratogramas da Fig. 4.23, entretanto, a diferenciação das características de cristalinidade de nano-partículas nem sempre é fácil. Padrões de difratogramas de nano-partículas de material cristalino podem, muitas vezes, ser típicos de material de baixa cristalinidade (alargamento de picos), devido ao seu tamanho finito que dificulta o espalhamento coerente,⁷⁶ tornando muito dificultosa a predição quanto à cristalinidade e tamanho de partículas com base apenas na técnica de XRD. No entanto, considerando a possibilidade sugerida, o aumento da cristalinidade pela inserção de 1% (mol)

de Al na estrutura cristalina da hematita pode, à primeira vista, parecer surpreendente, uma vez que da inserção de íons metálicos de raio iônico menor em comparação com os íons Fe³⁺ seja esperado efeito de distorção de rede. Apesar disso, verifica-se na literatura que, em pequenas concentrações, a adição de alumínio exerce um efeito de contração de rede com consequente aumento do empacotamento dos átomos, o que pode ser interpretado como aumento de cristalinidade, o que justificaria os resultados obtidos.^{10,77}

Diferente das demais hematitas tratadas termicamente (Hem1A900 e Hem2B), o tratamento térmico da hematita púrpura comercial *caput mortuum* (CMcom, tratada a 870 °C por 16 horas) não gerou alteração de cor segundo a avaliação pelo sistema Munsell (código Munsell: 10R3/2). Em concordância, também não foi verificada evolução da cor percebida.

A Fig. 4.24 apresenta as micrografias SEM registradas para a alíquota de CMcom tratada termicamente (denominada CMcom870).

Como demonstrado pelas micrografias, o agregado de partículas sub-microscópicas evolui para a formação de micropartículas sem morfologia definida, resultado do processo de sinterização que decorre do tratamento a altas temperaturas. A não evolução da cor mesmo com a alteração da morfologia, pode, a princípio, demonstrar que esses fatores não estão relacionados, o que também demonstra a insuficiência do argumento de tamanho de partícula muito frequentemente usado na literatura. Os resultados obtidos, portanto, conduzem à necessidade de serem explorados aspectos intrínsecos à estrutura cristalina, podendo revelar a influência de sua alteração nas transições eletrônicas responsáveis por dar cor aos compostos.

Figura 4.24. Micrografias SEM da Cmcom870 (código Munsell: 10R 3/2– *duky red*).

4.3.2. Espectroscopia de reflectância difusa no VIS-NIR

As Figuras a seguir (Fig. 4.27 e Fig. 4.28) apresentam os espectros de reflectância difusa (RD) de hematitas com perfis espectrais semelhantes na região acima de 300 nm. O primeiro conjunto, mostrado na Fig. 4.27, apresenta aos espectros de RD no UV-VIS-NIR de hematitas de traço púrpura (Hem2B, Hem2B950, Hem1A900, CMcom, CMcom870) e HemNat (traço cinza com alta reflexão, e traço púrpura). Já o segundo conjunto de espectros,

mostrados na Fig. 4.28, apresenta os espectros de RD no UV-VIS-NIR das hematitas de traço vermelho (HemD, Hem1A, Hem1B, Hem2A, HemP e HemAl).

Os espectros de RD no UV-VIS-NIR foram utilizados, primeiramente, para verificar a capacidade de diferenciação da cor pelo sistema CIELUV. A Fig. 4.25 apresenta as coordenadas u' e v' antes e após o aquecimento para a amostra Hem1A das quais foram obtidos os espectros de absorção no VIS-NIR. Apesar dessas amostras estarem bastante diluídas em BaSO_4 é possível observar que a amostra aquecida apresenta maior contribuição de azul.

Figura 4.25. Representação no espaço de cor CIELUV das amostras de Hem1A como sintetizada (à esquerda) e após aquecimento a 1000 °C por 12 horas (à direita). A geração das coordenadas u' e v' foi feita usando os espectros de reflectância difusa apresentados nas Fig.4.26 e 4.27.

Esse espaço de cor também descreve as diferenças observadas entre amostras comerciais de hematita vermelha e de *caput mortuum* descrito como pigmento púrpura (Fig.4.27), mas possivelmente a pouca intensidade das bandas no espectro de RD torna as variações nas coordenadas u' e v' muito sutis, inviabilizando seu uso como quantificadores na especificação de cor, o mesmo ocorrendo com as coordenadas a^* e b^* . Assim, essa discussão será feita com base nas janelas espectrais que são relevantes para a determinação da cor

aparente das amostras estudadas (absorções entre 400 e 500 nm e entre 650 e 800 nm), como será visto adiante.

Figura 4.26. Representação no espaço de cor CIELUV das amostras de HemD (comercial, vermelho vivo, à esquerda) e de CMcom (comercial, púrpura, à direita). A geração das coordenadas u' e v' foi feita usando os espectros de refletância difusa.

As variações espectrais apresentadas nos espectros de RD das hematitas, abaixo de 500 nm e acima de 800 nm sugerem grande influência das transições nessa região espectral na determinação da cor dos pigmentos. Da análise dos espectros de RD no VIS-NIR dos espectros mostrados na Fig. 4.27 e 4.28 é possível notar duas absorções mais intensas, localizadas em aproximadamente 560 nm e em aproximadamente 880 nm, cujas posições variam para cada hematita analisada, como apresentado na Tabela 4.5. Apesar da coincidência na posição de banda para hematitas púrpuras (Hem2B e Hem1A900) e vermelhas (HemP e HemAl), é possível notar a tendência das hematitas vermelhas apresentarem deslocamento da banda para menor comprimento de onda, e hematitas púrpuras apresentarem deslocamento para maior comprimento de onda, aproximando-se do valor observado para HemNat (910 nm), o que sugere similaridade entre as propriedades ópticas das hematitas púrpuras e HemNat.

Figura 4.27. Espectros de reflectância difusa (RD) no VIS-NIR para hematitas púrpuras: Hem2B (microcubos; traço púrpura), CMcom (agregados de partículas sub-micrométricas; traço púrpura), Hem2B950 (alíquota da Hem2B aquecida a 950 °C por 12 horas); placas de material sinterizado; traço púrpura), CMcom870 (alíquota da CMcom aquecida a 870° C por 16 horas; sinterizado; traço púrpura escuro), (Hem1A900 (alíquota da Hem1A aquecida a 900 °C por 8 horas; placas de material sinterizado; traço púrpura), e HemNat (partículas micrométricas cinzas de alta reflexão especular de traço cinza e púrpura).

Figura 4.28. Espectros de reflectância difusa (RD) no VIS-NIR para hematitas: Hem1A (nano-esferas; traço vermelho), Hem1B (nanotubos; traço vermelho), Hem2A (nano-bastões e microcubos; traço vermelho), HemD (nano-bastões; traço vermelho), HemP (pseudo nano-agulhas e material amorfo; traço vermelho) e HemAl (adaptação do protocolo para obtenção de HemP com a adição de 1% em Al; hematita sem morfologia definida; traço vermelho escuro).

Tabela 4.5. Posição da banda em aproximadamente 880 nm dos espectros de RD no VIS-NIR para as hematitas investigadas. V, p e c, indicam as cores observadas para as hematitas, correspondendo a vermelho, púrpura e cinza, respectivamente. ND indica os casos em que a posição do máximo de intensidade da banda em *ca.* 560 nm não foi determinada.

Hematita	Posição da banda / nm	
Hem1A (v)	860	ND
Hem1B (v)	860	ND
Hem2A (v)	860	ND
HemD (v)	860	ND
HemP (v)	870	ND
HemAl (v)	875	ND
Hem1A900 (p)	875	553
Hem2B (p)	870	552
Hem2B950 (p)	862 e 906	564
CMcom (p)	880	556
CMcom870 (p)	885	561
HemNat (c e p)	910	552

No conjunto de espectros de RD das hematitas apresentadas na Fig. 4.27 (hematitas púrpura e HemNat), a posição da banda em aproximadamente 880 nm apresenta maior variação de posição (de 870 a 910 nm) em relação a banda em aproximadamente 560 nm (552 a 572 nm). Para Hem2B950, são observadas dois máximos no envelope de bandas em *ca.* 862 e 906 nm.

De acordo com Sherman e Waite (1985),³⁷ a larga banda observada entre 800 e 900 nm corresponde a uma transição do campo cristalino octaédrico ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$, contudo, Galuza *et al.* (1998)⁴¹ sugeriram a contribuição de transições de dois fônons (925 nm), dois magnons (895 nm) e um magnon e três fônons (865 nm) na composição desta única banda. Já a banda em *ca.* 560 nm, de acordo com Sherman e Waite (1985)³⁷, corresponderia à transição de campo cristalino nm (${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$) de um par Fe^{3+} - Fe^{3+} , entretanto, de acordo com a atribuição feita por Pailhé *et. al* (2008)⁴⁰ esta banda estaria relacionada a uma transição de transferência de carga.

O deslocamento da posição das bandas em *ca.* 880 nm das amostras tratadas termicamente (Hem1A900, Hem2B950 e CMcom870), mostrado na Tabela 4.4, sugere que as

mudanças espectrais estejam relacionadas com o aumento da cristalinidade (resultante do processo de sinterização das partículas). Levando isso em consideração, a atribuição da banda em *ca.* 560 nm a uma transição de campo cristalino (${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$) é reforçada em detrimento da atribuição dada por Pailhé *et al.* (2008),⁴⁰ uma vez que, diferente do observado nos resultados aqui apresentados, a energia das transições de transferência de carga não seria afetada pela alteração no grau de cristalinidade da hematita. A fim de verificar as componentes do envelope de bandas entre 800 e 900 nm, sugerido por Galuza *et al.* (1998),⁴¹ fez-se o ajuste de curvas no espectro de RD no VIS-NIR de uma alíquota da hematita púrpura Hem2B (microcubos) aquecida a 870 °C por 12 horas (Hem2B870). A Fig. 4.29 apresenta os espectros de RD no VIS-NIR juntamente com o ajuste de curvas para Hem2B e Hem2B870.

Figura 4.29. Ajuste de curvas para o espectro de RD no VIS NIR para Hem2B e Hem2B870. Em preto o espectro experimental. As linhas coloridas correspondem às bandas obtidas pelo método de ajuste curvas (quatro bandas com funções gaussianas e lorentzianas) no software Grams AI.

O ajuste de curvas realizado para Hem2B mostrou a presença de bandas em 810, 889, 918 e 1076 nm. Após aquecimento a 950 °C por 12 horas, o produto resultante do tratamento térmico, denominado Hem2B950, apresentou bandas em 844, 902, 925 e 1046 nm. Portanto, com o aquecimento, observa-se deslocamento das bandas em 810, 889 e 918 nm para menor energia, em contraste com o deslocamento para menor energia observado para a banda em 1076 nm.

É sabido da literatura que o ordenamento dos sítios octaédricos da hematita apresenta distorções trigonais que geram sítios em geometria *edge-* e *corner-sharing*, o que aumenta a força de acoplamento Fe³⁺-Fe³⁺ em relação à geometria *face-sharing*, característica da hematita. Essas distorções são, portanto, favorecidas com o aumento da cristalinidade. Nessas condições, a ocorrência de excitações coletivas, que dependem desse acoplamento, também são favorecidas o que, portanto, pode explicar o aumento da intensidade das transições entre 800 e 900 nm para hematitas tratadas termicamente (Hem1A900, Hem2B950 e CMcom870), assim com observado para HemNat. Além disso, o aumento da força de acoplamento previsto com o aumento da cristalinidade sugere que o deslocamento da posição da banda para maior comprimento de onda esteja relacionado à maior contribuição das transições que envolvem o acoplamento de dois fônons ou dois magnons (925 nm e 895 nm, respectivamente, como sugerido por Galuza *et al.* (1998).⁴¹ Nenhuma atribuição para a transição eletrônica observada em aproximadamente 1076 nm, observada no ajuste de curvas (Fig. 4.29) e também experimentalmente, contudo, é encontrada na literatura.

Apesar da análise das características da banda em *ca.* 880 nm nos espectros de RD de apontar semelhanças entre as hematitas púrpuras e HemNat, e entre as hematitas vermelhas, discrepâncias são encontradas quando os valores de posição da banda em *ca.* 880 nm são analisados comparativamente para Hem1A900, Hem2B, HemP e HemAl — 870 nm para

Hem2B (púrpura) e HemP (vermelha), e 875 nm para Hem1A900 (púrpura) e HemAl (vermelha). Esta constatação indica que a análise do comportamento da banda em *ca.* 880 nm não é suficiente para diferenciar as hematitas e sugere a influência de outras características espectrais na determinação de sua cor.

Analizando a posição da banda em *ca.* 560 nm nos espectros de RD (Tabela 4.4.), verifica-se variação para o conjunto de hematitas púrpuras e HemNat (Fig. 4.27), enquanto sua posição é difícil de ser determinada para os espectros de RD das hematitas vermelhas (Fig. 4.28) devido à grande inflexão em aproximadamente 580 nm e da observação de estruturas de bandas abaixo de 550 nm. O fato de que as estruturas abaixo de 500 nm são mais intensas nos espectros de RD das hematitas vermelhas pode estar relacionado ao surgimento de novas transições de campo cristalino nessa região espectral devido à contribuição de sítios com menor simetria, como consequência de sua menor cristalinidade (que pode ser inferida a partir das mudanças espectrais nessa região após o tratamento térmico da Hem1A e Hem2B). Essa constatação reforça a atribuição das bandas entre 400 e 500 nm a transições de campo cristalino, como descrito por Sherman e Waite (1985).³⁷

Analizando a região abaixo de 500 nm nos espectros de RD é possível perceber que as hematitas púrpuras (Hem2B, Hem2B950, Hem1A900, CMcom, CMcom870, *CCpurple*, *Marroco* e *CMViolet*) apresentam menor absorção (e portanto maior reflectância) na região próxima a 430 nm, em relação às hematitas vermelhas. A menor absorção em torno de 430 nm contribui para a determinação da cor púrpura da hematita, uma vez que a cor púrpura é gerada pela combinação da cor azul com a cor vermelha.

De maneira a quantificar as diferenças espectrais observadas entre as hematitas púrpuras e vermelhas, a razão entre os valores absolutos de reflectância registrada em 400 nm e 900 nm (R_{400}/R_{900}) foi calculada. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Razão entre a reflectância registrada em 400 nm e 900 nm (R_{400}/R_{900}) para as diferentes hematitas investigadas.

Hematita	$R_{400} /$ %Reflectância	$R_{900} /$ %Reflectância	R_{400} / R_{900}
Hem1A	61,9	88,0	0,70
Hem1A900	95,3	98,0	0,97
Hem2A	67,9	87,1	0,78
Hem2B	69,9	77,8	0,90
HemP	74,0	93,8	0,79
HemAl	78,8	91,1	0,86
HemD	56,1	86,4	0,65
CMcom	76,4	77,4	0,99
CMcom870	81,1	77,2	1,05
HemNat	75,3	74,3	1,01
Hem1B	50,7	93,0	0,54

Como demonstrado pelos dados apresentados na Tabela 4.5, a relação entre os valores de reflectância em *ca.* 400 e 900 nm dos espectros de RD das hematitas é capaz de distingui-las de maneira correspondente à distinção feita com base nas cores observadas, agrupando as hematitas púrpuras e HemNat (que apresenta traço de cor cinza e púrpura) com maiores valores de R_{400} / R_{900} ($\geq 0,90$) e hematitas vermelhas com menores valores de R_{400} / R_{900} ($\leq 0,86$).

Mesmo dentro da abordagem do campo cristalino, a atribuição da banda situada entre 485 e 550 nm do espectro eletrónico da hematita é contraditória devido à observação de duas componentes nessa região feita por Torrent e Barrón (2003) que,⁷⁸ de acordo com os autores, corresponderia a uma transição esperada para hematita em conjunto com uma componente de “defeito do tipo goetita” (distorção trigonal nos sítios em que os octaedros encontram-se em configuração *face-sharing*).

A fim de verificar a atribuição das transições abaixo de 500 nm a uma componente “goetita”, amostras de goetita sintética aquecida em diferentes temperaturas (de 250 a 1000°C por 1 hora) foi analisada por RD para o acompanhamento das variações espectrais ao longo da

transformação da goetita a hematita, como mostra a Fig. 4.306. A transição de goetita para hematita é observada a partir de 250 °C.

Figura 4.30. Espectros de reflectância difusa no VIS-NIR da goetita à (a) temperatura ambiente, (b) aquecida a 250 °C, (c) 500 °C, (d) 750 °C e (e) 1000 °C.

Apesar de apresentar perfil espectral distinto, a grande absorção abaixo de 500 nm observada para goetita à temperatura ambiente (topo da Fig. 4.30) é semelhante ao observado para Hem2A (ver Fig. 4.28) sugerindo semelhança da estrutura cristalina desta hematita com a estrutura cristalina da goetita. Entre 250 °C e 750 °C há semelhança entre os espectros obtidos para as demais hematitas vermelhas (Fig. 4.28), enquanto a 1000 °C observa-se um perfil espectral semelhante ao obtido para hematitas púrpuras (Fig. 4.27).

O desaparecimento dessa componente com o aquecimento, no entanto, entra em conflito com o proposto por Torrent e Barrón (2003),⁷⁸, uma vez que de acordo com o proposto pelos autores entende-se que o aperfeiçoamento da geometria em *face-sharing* da hematita (consequente do aquecimento) aumentaria a intensidade relativa da banda em *ca.* 500 nm, característica da goetita. Semelhanças entre os espectros de RD das hematitas aquecidas e a goetita, contudo, são notadas na região em *ca.* 880 nm do espectro eletrônico, com o deslocamento desta banda para maior comprimento de onda até valores próximos ao observado para goetita. Em outras palavras, é possível que a distorção da geometria *face-sharing* dos octaedros da estrutura cristalina da hematita tenha um efeito mais pronunciado nas transições de campo cristalino dos pares Fe³⁺-Fe³⁺.

Os resultados de R₄₀₀ / R₉₀₀ apresentados na Tabela 4.5 para HemP e HemAl (0,79 para HemP e 0,86 para HemAl, ambas sintetizadas a partir do mesmo protocolo) sugerem que a substituição de alumínio resulta no aumento no valor reflectância em 450 nm. Da sobreposição dos seus respectivos espectros de RD mostrados na Fig. 4.28 é possível verificar, contudo, que as variações de intensidade relativa são sutis e ocorrem de forma homogênea em toda a região analisada do espectro eletrônico (400 e 1200 nm), com uma diminuição total de porcentagem de reflectância para HemAl. Em outras palavras, a substituição do ferro por alumínio na estrutura cristalina da hematita tornou a HemAl mais escura em relação ao seu análogo HemP. Esse comportamento é refletido na cor percebida (traços dos pigmentos) e também pelo sistema Munsell (2,5YR 5/8 para HemP e 2,5YR 4/8 para HemAl), que mostra diminuição de luminosidade como o único fator diferenciador do par de hematitas (de 5 para 4). Como já mencionado, alteração da luminosidade pela introdução de alumínio na estrutura cristalina da hematita está de acordo com o verificado na literatura.⁹

Os pigmentos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de origem natural *CMViolet*, *Marroco* e *CCpurple*, também foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS-NIR e seus espectros são apresentados na Fig. 4.31.

Figura 4.31. Espectros de reflectância difusa no VIS-NIR para pigmentos púrpuras de origem natural *CCpurple*, *CMViolet* e *Marroco*.

O pigmento *CCpurple* (traço púrpura) apresentou perfil espectral bastante semelhante ao das demais hematitas de cor púrpura. Já o pigmento *Caput Mortuum Violet* (que apresentou coloração entre o vermelho e o marrom) apresentou características espectrais distintas das demais hematitas analisadas abaixo de 560 nm, com porcentagem de reflexão quase constante, apesar da semelhança no perfil espectral acima de 800 nm. Para o pigmento *Marroco* (traço púrpura e com partículas altamente reflectoras), apesar da presença da banda de absorção próxima a 400 nm, que se estende para a região do ultravioleta e da banda em aproximadamente 900 nm, foi observado um perfil espectral entre 500 e 750 nm muito

diferente do esperado para α -Fe₂O₃, o que poderia ser devido à presença de outros minerais em sua composição. Nenhum dos pigmentos naturais usados nesta investigação, no entanto, apresentaram indícios de pureza (confirmado por SEM-EDS, Apêndice B).

4.3.3. Espectroscopia Raman em condição de ressonância

Diferenças nos espectros eletrônicos de α -Fe₂O₃ de diferentes procedências são esperadas devido à ocorrência de defeitos e distorções em sua estrutura cristalina, que podem alterar a energia dos estados eletrônicos, conforme mostrado anteriormente. Nesse sentido, o uso da espectroscopia Raman é bastante adequado na investigação das propriedades ópticas de Fe₂O₃, uma vez que, por ser uma técnica vibrônica, ela é capaz de refletir essas diferenças por meio das variações observadas nos espectros vibracionais. Além dessa característica, a possibilidade do uso de diferentes energias de excitação para o registro do espectro Raman permite ainda a investigação de transições eletrônicas específicas (condição de ressonância), especialmente aquelas que ocorrem na região do visível ou NIR do espectro eletromagnético, responsável por conferir cor aos compostos de Fe₂O₃.

Na condução da investigação das propriedades ópticas de α -Fe₂O₃, as amostras foram primeiramente inspecionadas com luz branca em microscópio óptico (objetiva de x50), o que revelou aparência heterogênea, com regiões escuras e claras, para todas as hematitas, como exemplifica a imagem registrada para HemAl, mostrada na Fig. 4.32. Por esse motivo, a cada radiação utilizada, entre 3 e 10 espectros foram registrados para cada amostra analisada, para a avaliação dos perfis espectrais Raman.

Figura 4.32. Imagem de microscopia óptica (x50) da HemAl (hematita com 1% mol de alumínio).

4.3.3.1. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 532 nm

Os espectros Raman com radiação excitante em 532 nm apresentaram baixa razão sinal / ruído, o que levou a necessidade de um elevado número de aquisições (média de 200 acumulações) para a obtenção de espectros com boa razão sinal / ruído. Além disso, mesmo com elevado número de aquisições em baixa potência do laser (0,1 mW), a amostra Hem2A apresentou alargamento das bandas e deslocamento para menor número de onda, que são efeitos característicos de estresse de rede devido à alta densidade de energia incidida na rede cristalina, como mostra a Fig. 4.33a para Hem2A. Em geral, esse efeito pode ser contornado diminuindo a densidade de energia na superfície, contudo, abaixo de 0,1 mW houve grande perda de sinal Raman com a radiação em 532 nm, resultando na obtenção de um espectro com baixa razão sinal / ruído mesmo após um elevado número de acumulações para a observação das bandas, como pode ser visto na Fig. 4.33(b-c) para Hem2A. Dada a necessidade de grande quantidade de espectros Raman para o desenvolvimento dessa investigação (que envolve grande número de amostras), optou-se por apresentar um número de espectros reduzidos, mas em número suficiente que pudesse refletir a existência de diferentes perfis espectrais em pontos diferentes de cada amostra, como será apresentado nos resultados a seguir.

Figura 4.33. Espectros Raman obtidos em 532 nm para Hem2A (nanobastões e microcubos) em diferentes pontos da amostra com potência do laser (a) igual a 0,1 mW, e (b-c) menor que 0,1 mW.

Outro efeito observado devido a alta densidade de energia da radiação incidente (potência do laser igual a 0,1 mW) foi a luminescência observada nos espectros Raman para o pigmento púrpura natural *CCpurple* (Fig. 4.34), acompanhada pelo grande alargamento e deslocamento para menor número de onda das bandas Raman, como destacado na Fig. 4.34b.

Figura 4.34. Espectros Raman obtidos em 532 nm para *CCpurple* demonstrando a luminescência e o efeito de alargamento e deslocamento das bandas observado no registro dos espectros para essa amostra.

As Fig. 4.35 a 4.40 apresentam os espectros Raman com radiação excitante em 532 nm para as hematitas com morfologia definida, Hem1A (nanoesferas; cor vermelha), Hem2A (nanobastões e microcubos; cor vermelha), Hem2B (microcubos; cor púrpura), Hem1B (nanotubos ocos; cor vermelha) e HemD (nanobastões; cor vermelha). O número de espectros apresentado para cada hematita demonstra a variedade de perfis espectrais considerados representativos das variações observadas. As discussões de intensidade relativa das bandas foram feitas com base no modo E_g em *ca.* 408 cm^{-1} .

Figura 4.35. Espectros Raman obtidos em 532 nm para Hem1A (nanoesferas; cor vermelha) em diferentes pontos da amostra.

Os espectros Raman obtidos para Hem1A (nanoesferas, Fig. 4.35) apresentaram pequena variação de intensidade relativa e largura das bandas nos diferentes pontos analisados. Considerando a homogeneidade de tamanho e forma das partículas para Hem1A (que sugere grande uniformidade das características da estrutura cristalina das partículas de hematita), a variação de intensidade observada para as bandas Raman pode estar associada à orientação preferencial dos cristais que interagem com a radiação laser incidente (que é polarizada) nos diferentes domínios da superfície da amostra no registro de cada espectro.

Figura 4.36. Espectros Raman obtidos em 532 nm para Hem2A (nanobastões e microcubos; cor vermelha) em diferentes pontos da amostra.

Os espectros Raman registrados para Hem2A (nanobastões e microcubos, Fig. 4.36) apresentaram grande variação de largura de banda, além da presença de uma banda não característica de hematita em *ca.* 476 cm^{-1} . Os valores de largura de banda não foram obtidos devido à baixa relação sinal / ruído dos espectros, porém o aumento da largura de banda é evidente para as bandas em 291 e 408 cm^{-1} nos diferentes pontos apresentados (Fig. 4.36). As variações observadas nos espectros Raman da Hem2A podem estar ligadas à presença de partículas com diferentes tamanhos e formas (nanobastões e microcubos), sendo esperada grande contribuição de defeitos devido às pequenas dimensões dos nanobastões (inferior a 60 nm). As dimensões das nanopartículas na Hem2A (nanobastões) são menores que as verificadas para Hem1A (nanoesferas com diâmetro médio de 100 nm), o que pode explicar o

efeito mais pronunciado de alargamento de banda ter sido verificado nos espectros Raman da Hem2A (Fig. 4.36 inferior).

Os espectros Raman registrados para Hem2B apresentaram pequenas variações de intensidade relativa das bandas, como é mostrado na Fig. 4.37. A princípio, esta característica pode estar relacionada com a uniformidade do tamanho e forma de partículas, verificada por SEM (Fig. 4.13).

Figura 4.37. Espectros Raman obtidos em 532 nm para Hem2B (microcubos; cor púrpura) em diferentes pontos da amostra.

Uma característica particular, observada nos espectros Raman da Hem1B (Fig. 4.38) é a presença da banda em *ca.* 1595 cm^{-1} , atribuída ao acoplamento de dois magnons.^{58,62} Esta

banda, contudo, não foi observada em todos os pontos analisados na amostra, o que pode sugerir uma dependência da sua observação com a orientação dos nanocristais (a radiação laser usada é polarizada).

Figura 4.38. Espectros Raman obtidos em 532 nm para Hem1B (nanotubos; cor vermelha) em diferentes pontos da amostra.

A banda atribuída ao acoplamento de dois magnons, para hematita, é resultado da orientação dos seus sítios octaédricos na direção em que fazem contato em configuração *face-sharing*.³⁶ Nesse caso, a observação da banda em 1595 cm^{-1} com intensidade tão significativa nos espectros Raman excitados em 532 nm da Hem1B pode ser explicada se a orientação em *face-sharing* coincidir com o eixo de crescimento do cristal (eixo c) que intersecciona o plano basal do nanotubo, como mostrado na Fig. 4.39. Nesse caso, a parede do tubo concentraria as oscilações coletivas de magnons, resultando na maior intensidade observada.⁶⁶

Fig. 4.39. Face basal dos nanotubos de hematita (Hem1B), mostrando o eixo-c saindo do plano da figura, com diâmetro estimado de aproximadamente 80 nm, estimado a partir das micrografias SEM (Figura modificada da referência 34).

Assim como para Hem1B, a banda atribuída a excitação coletiva de dois magnons também foi observada para a hematita natural *CMViolet* (Fig. 4.40b). Porém, essas hematitas apresentam morfologia bastante distinta, com *CMViolet* caracterizada com morfologia globular sem tamanho definido. A *CMViolet*, entretanto, é uma hematita natural comercial (da marca Kremer) e não se tem acesso a eventuais processamentos que ela tenha sofrido que poderiam afetar seu comportamento.

Figura 4.40. (a) Espectros Raman obtidos em 532 nm para *CMViolet* (morfologia globular, púrpura) e (b) Hem1B (nanotubos; cor vermelha) em diferentes pontos das amostras.

Diferente do observado para as demais hematitas vermelhas, a HemD não apresentou bandas em *ca.* 660 e 690 cm^{-1} como mostram os espectros Raman apresentados na Fig. 4.41. Como será mostrado mais adiante, a diminuição de intensidade destas bandas é um efeito verificado para hematitas vermelhas após tratamento térmico.

Figura 4.41. Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos da amostra HemD.

As Tabelas de 4.7 a 4.9 apresentam os valores de posição e largura de banda para Hem1A, Hem1B e Hem2B, obtidos por ajuste de curva a partir de espectros registrados em três diferentes pontos de cada hematita.

Tabela 4.7. Valores de posição e largura de banda obtidos por ajuste de curva a partir de espectros registrados em três diferentes pontos da Hem1A.

Hematita	Banda (cm ⁻¹)	Largura de banda (cm ⁻¹)
Hem1A Ponto 1	221	10,4
	240	11,8
	289	19,0
	404	20,8
	495	26,4
	606	24,4
	653	28,3
	687	33,4
Hem1A Ponto 2	1308	84,0
	240	13,0
	288	18,7
	403	21,3
	494	26,4
	604	25,3
	658	17,7
	675	29,0
Hem1A Ponto 3	1310	68,4
	226	24,3
	401	25,3
	489	26,6
	601	30,0
	650	25,3
	684	19,2
	1305	81,5

Tabela 4.8. Valores de posição e largura de banda obtidos por ajuste de curva a partir de espectros registrados em três diferentes pontos da Hem2B.

Hematita	Banda (cm⁻¹)	Largura de banda (cm⁻¹)
Hem2B Ponto 1	222	10,1
	241	10,7
	287	14,9
	293	18,5
	405	18,8
	491	38,0
	606	28,0
	656	34,2
	694	26,8
	1313	48,4
Hem2B Ponto 2	221	11,8
	240	13,0
	286	17,6
	292	19,6
	404	18,8
	489	36,7
	604	26,9
	658	33,6
	695	30,8
	1312	88,4
Hem2B Ponto 3	221	9,4
	240	10,7
	287	12,8
	294	17,2
	404	18,2
	494	24,4
	606	25,2
	658	46,9
	693	21,1
	1314	60,1

Tabela 4.9. Valores de posição e largura de banda obtidos por ajuste de curva a partir de espectros registrados em três diferentes pontos da Hem1B.

Hematita	Banda (cm^{-1})	Largura de banda (cm^{-1})
Hem1B Ponto 1	220	15,4
	237	9,8
	290	22,8
	402	22,3
	484	28,6
	606	48,8
	653	38,2
	682	70,9
	1318	53,2
	1594	79,0
Hem1B Ponto 2	220	17,2
	238	15,1
	290	24,6
	406	18,4
	493	33,8
	604	33,4
	653	54,6
	702	28,6
	1310	92,1
	1595	69,1
Hem1B Ponto 3	222	13,0
	242	15,0
	291	16,7
	407	16,9
	495	30,6
	610	30,2
	655	41,0
	704	40,7
	1315	52,9

De maneira geral, para Hem1A, Hem2B e Hem1B, os valores de intensidade relativa e posição, para todas as bandas Raman (532 nm), apresentaram variação em todos os pontos analisados. Essas variações, porém, são significativamente maiores nos espectros registrados para Hem1B (Tabela 4.9).

A dimensão do cristal na parede dos nanotubos de hematita (seção contida nos planos perpendiculares ao eixo c) são da ordem de dezenas de nanômetros, o que implica na maior ocorrência de defeitos na estrutura cristalina (defeitos de borda) que, por sua vez pode provocar mudanças na simetria dos cristais e consequente alteração nas transições eletrônicas.

A grande largura das bandas Raman para Hem1B, a cada ponto, portanto, pode ser resultado da maior extensão de defeitos em sua estrutura cristalina. No entanto, o efeito de alargamento das bandas pode ainda estar relacionado com possíveis efeitos de confinamento de fônon devido à pequena dimensão da borda do tubo. Esse efeito é relatado na literatura⁷⁹ quando o material cristalino atinge dimensões abaixo de 10 nm, condição em que contribuições do efeito de confinamento de fônon no espectro Raman passam a ser possíveis, o que resultam no alargamento e deslocamento das bandas Raman, como de fato foi observado para Hem1B. Apesar das magnificações obtidas nas micrografias SEM da Hem1B não serem suficientes para mensurar com exatidão a espessura média da parede dos nanotudos, a constatação de que o diâmetro médio dos nanotubos é cerca de 80 nm sugerem a possibilidade de paredes com espessura suficiente para a observação desse efeito.

Os espectros Raman (532 nm) das hematitas sintetizadas HemP (pseudo nanoagulhas e material amorfo) e HemAl (partículas cristalinas sem morfologia definida e material amorfo) são mostrados na Fig. 4.42.

Os espectros Raman registrados para HemAl apresentaram maior intensidade relativa da banda relacionada à defeitos tetraédricos (690 cm^{-1}) em relação ao observado para HemP, o que pode ser devido à introdução de Al na estrutura cristalina da hematita. Apesar da maior cristalinidade conferida pela introdução de Al^{3+} na estrutura cristalina da hematita (verificado por XRD, Fig. 4.23), devido à contração da rede, a presença de Al^{3+} , que apresenta tamanho inferior ao cátion Fe^{3+} poderia gerar sítios com cátions deslocados para sítios octaédricos, característica desse tipo de defeito (defeito tetraédrico). Outra diferença observada nos espectros Raman apresentados na Fig. 4.42 são os menores valores de intensidade relativa (em relação ao modo E_g da hematita em *ca.* 408 cm^{-1}) para a banda em aproximadamente 1310 cm^{-1} para HemP em comparação com HemAl, com 0,43 para HemP e 0,53 para HemAl,

calculado a partir da média dos valores obtidos para quatro pontos analisados. Além disso, os espectros Raman para HemAl apresentaram um ombro em 482 cm^{-1} que pode estar relacionado ao abaixamento da simetria do cristal devido a presença de Al^{3+} na estrutura cristalina.

Figura 4.42. Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos das hematitas HemAl (a) e HemP (b).

A Fig. 4.43a apresenta os espectros Raman registrados em 532 nm para HemNat em dois diferentes pontos da amostra, demonstrando a variação de intensidade relativa e largura

de banda observadas. Além desses aspectos, observa-se ainda o surgimento de uma banda em 475 cm^{-1} (assim como foi observado nos espectros Raman em 532 nm da Hem2A e HemAl, ambos mostrados na Fig. 4.43.

Figura 4.43. (a) Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos da amostra HemNat. (b) Hem2A (microcubos e nanobastões; cor vermelha) e (c) HemAl (sem morfologia definida).

O alargamento das bandas Raman foi relatado por Chernyshova *et al.* (2007)¹⁴ no estudo de nanopartículas de hematita por espectroscopia Raman (632,8 nm). No referido estudo, o efeito foi relacionado ao aumento de defeitos cristalinos. O fato de que HemNat apresenta partículas da ordem de milímetros é conflitante com essa observação, o que sugere que o alargamento de banda observado nos espectros Raman em 532 nm seja devido a efeitos de outra natureza.

Apesar da similaridade entre a HemNat e a hematita *Marroco*, que apresentam partículas altamente refletoras, sugerindo alta cristalinidade, o efeito de alargamento de banda e observação de bandas não características de hematita foi observado apenas para HemNat, como mostra Fig. 4.44a e 4.44b abaixo.

Figura 4.44. (a) Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos da amostra *Marroco*. (b) Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos da amostra HemNat.

A fim de investigar a relação das características espectrais com a cor e alteração da morfologia, as amostras de hematita tratadas termicamente foram analisadas por espectroscopia Raman, observando a evolução da sua cor após o tratamento térmico. A Fig. 4.45 apresenta os espectros Raman da Hem1A (vermelha, nanoesferas) em comparação com sua alíquota tratada termicamente a 900 °C (Hem1A900, púrpura e sinterizada).

Figura 4.45. Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos para Hem1A (a) e Hem1A900 (b).

São observadas grandes variações de intensidade e largura de banda, a cada ponto, após o tratamento térmico da Hem1A, o que pode estar relacionado a não homogeneidade das

transformações (induzidas pelo tratamento térmico) na rede cristalina, levando à formação de cristais com características variadas em diferentes domínios.

É notável o aumento de intensidade relativa da banda em *ca.* 1310 cm⁻¹ após tratamento térmico. De acordo com a cor percebida pelo traço e também indicado pelo uso do sistema Munsell, o aumento da intensidade relativa da banda em *ca.* 1310 cm⁻¹ após tratamento térmico da hematita parece acompanhar a diminuição da luminosidade (valores de luminosidade iguais a 3 para Hem1A e 2,5 para Hem1A900).

Por se tratar de um sobretom da banda em *ca.* 660 cm⁻¹, o aumento da intensidade da banda em *ca.* 1310 cm⁻¹ em detrimento da intensidade da banda em 660 cm⁻¹ é surpreendente. Os resultados aparentemente contraditórios na correlação da intensidade dessas bandas podem ser entendidos quando se leva em consideração dois efeitos distintos que podem determinar a atividade do modo em 1310 cm⁻¹ por quebra de simetria: a diminuição da simetria do cristal pela presença de defeitos tetraédricos e distorção de rede e, por outro lado, a distorção trigonal esperada em cristais perfeitos de α -Fe₂O₃. O primeiro efeito citado estabeleceria a correlação entre as intensidades das bandas em 660 cm⁻¹ (relacionada a defeitos tetraédricos) e 690 cm⁻¹ (relacionada à distorção de rede) com a banda em 1310 cm⁻¹; o segundo efeito seria gerado pelo efeito do tratamento térmico. Contudo, a atribuição do modo observado em 1310 cm⁻¹ como um sobretom do modo observado em 660 cm⁻¹ não é capaz de explicar que apenas o modo em 1310 cm⁻¹ sofra intensificação por efeito Raman ressonante. A investigação por Raman em outras radiações, contudo, pode fornecer informações que esclareçam essa questão.

A variação da cristalinidade de uma hematita processada (tratamento térmico, por exemplo) pode ser avaliada com base nas larguras de banda dos espectros Raman. No entanto, para 532 nm, grande variação de largura de banda é observada a cada espectro em regiões

diferentes de uma mesma amostra, o que acaba por dificultar a estimativa da largura de banda média para cada amostra. A origem dessa variação a cada ponto não é conhecida.

O tratamento térmico da Hem2B (Hem2B950) parece não exercer o mesmo efeito de aumento da intensidade da banda em *ca.* 1320 cm^{-1} que foi observado para Hem1A900, como mostram os espectros na Fig. 4.45, o que sugere que outros fatores, que não apenas o aumento da cristalinidade, devem estar relacionados com o aumento de intensidade desta banda. A diminuição da intensidade das bandas em 660 e 690 cm^{-1} com o tratamento térmico da Hem2B, por outro lado, é coerente com o observado com o tratamento térmico da Hem1A, com a supressão de suas intensidades.

Figura 4.45. Espectros Raman (532 nm) registrados em diferentes pontos para Hem2B e Hem2B950.

A morfologia particular dos microcubos presentes na Hem2B (formados pela agregação de nanobastões) sugere que fatores como a maior ocorrência de defeitos possam ser responsáveis pelo comportamento distinto desta hematita. Como já foi discutido a partir dos resultados de RD no UV-VIS-NIR a menor simetria gerada pela presença de defeitos deve influenciar as transições eletrônicas responsáveis pela cor da hematita, aspectos que por sua vez devem ser refletidos nos espectros Raman. Isso sugere a grande influência da organização atômica na estrutura cristalina da hematita na determinação de suas propriedades ópticas, cuja investigação poderia fornecer uma explicação para com o comportamento observado para Hem2B.

De acordo com a classificação de Munsell, a hematita Hem2B apresenta cor mais próxima ao amarelo do que Hem2B950 (7.5R 4/3 e 5R 4/2, respectivamente), além de maior saturação para Hem2B950. A perda da componente amarela cor pode estar relacionada com a diminuição da intensidade das bandas em 660 e 690 cm⁻¹. Para verificar esta relação, levando em conta que a presença dessas bandas também é relatada para goetita defectiva,⁸⁰ alíquotas de goetita tratadas termicamente a diferentes temperaturas (350 °C, 500 °C, 750 °C e 1000 °C), foram analisadas por espectroscopia Raman em 532 nm, como é mostrado na Fig. 4.46.

Figura 4.46. Espectros Raman ex-sito (532 nm) registrados em diferentes pontos para goetitas após tratamento térmico por 1 hora (250 °C, 500 °C, 750 °C e 1000 °C).

A conversão de goetita para hematita é observada já em 250 °C, porém as bandas características de hematita apresentam maior largura em relação às amostras tratadas termicamente em temperaturas maiores, o que é coerente com a baixa cristalinidade esperada nos estados iniciais de transição de fase (maior desorganização da estrutura cristalina).⁸⁰ Nessas condições, a presença de defeitos e distorções de rede também é esperada, o que também é coerente com a maior intensidade relativa observada para os modos em 660 e 690 cm⁻¹. A relação entre esses fatores com a baixa cristalinidade é corroborada pela diminuição de intensidade desses modos e diminuição da largura das bandas Raman com o aumento da temperatura de aquecimento. Aumento significativo da intensidade relativa da banda em 1320 cm⁻¹, no entanto, só é observada a partir de 1000 °C.

Analisando a classificação de Munsell, a luminosidade das hematitas produzidas pelo aquecimento da goetita diminui de 5 para 3, até 750 °C. A partir disso, não é observada posterior queda na luminosidade quando o aquecimento é realizado em 1000 °C. Diferente das demais hematitas aquecidas, mesmo em 1000 °C ainda é possível observar a banda em 660 cm⁻¹ com fraca intensidade. Essa observação sugere que o efeito de temperatura na goetita aquecida a 1000 °C não ocorreu com a mesma extensão ao observado para Hem1A900 e Hem2B870, o que pode explicar a não diminuição da luminosidade a partir de 750 °C, como observado para as demais hematitas após tratamento térmico. A variação da cor da goetita aquecida de 750 °C para 1000 °C parece sofrer influência do valor de saturação que, de acordo com o avaliado pelo sistema Munsell, evolui de 6 para 2 entre o aquecimento a 750 °C e 1000 °C). De acordo com o sistema Munsell, a diminuição da saturação para valores próximos a zero desloca a cor para cinza. Nesse sentido, a amostra tratada termicamente a 1000 °C (10R 3/2) se aproximada das demais hematitas púrpuras Hem2B950 (5R 5/2), CMcom (10R 3/2),

Marroco (2,5YR 3/2) e da componente púrpura identificada na HemNat (2,5TR 3/2), de acordo com a classificação pelo sistema Munsell.

A amostra de CMcom (pigmento púrpura *caput mortuum* comercial, caracterizado por SEM como partículas aglomeradas) não apresentou mudanças significativas após tratamento térmico a 870 °C (CMcom870), como mostra a Fig. 4.47. Apesar disso, é possível notar a grande intensidade relativa da banda em *ca.* 1315 cm^{-1} , como observado no tratamento térmico de Hem1A.

Figura 4.47. Espectros Raman (532 nm) registrados para CMcom (a) e após tratamento térmico a 870 °C (CMcom870).

4.3.3.2. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 632,8 nm

As Fig. 4.48, 4.4 e 4.50, mostram os espectros Raman (632,8 nm) registrados para as hematitas com morfologia definida (Hem1A, Hem2A e Hem2B). São mostrados os espectros sobrepostos de diferentes pontos da amostra ($n = 8$) de maneira a evidenciar as variações de intensidade de banda observadas. As intensidades foram normalizadas com a intensidade da banda em aproximadamente 409 cm^{-1} (modo E_g).

Figura 4.48. Espectros Raman (normalizados pela intensidade da banda em *ca.* 409 cm^{-1}) obtidos em 632,8 nm para Hem1A em diferentes pontos da amostra ($n = 8$).

Figura 4.49. Espectros Raman (normalizados pela intensidade da banda em *ca.* 409 cm⁻¹) obtidos em 632,8 nm para Hem2A em diferentes pontos da amostra.

Figura 4.50. Espectros Raman (normalizados pela intensidade da banda em *ca.* 409 cm^{-1}) obtidos em 632,8 nm para Hem2B em diferentes pontos da amostra.

A partir da análise comparativa dos espectros normalizados apresentados nas Fig. 4.48 a 4.50, é verificado que as bandas em aproximadamente 225 e 292 e 1317 cm^{-1} apresentaram maior variação de intensidade para as diferentes hematitas analisadas (Hem1A, Hem2A e Hem2B), com relação à banda em 408 cm^{-1} . No entanto, comparando os resultados obtidos para cada uma das hematitas, maior variação das bandas em 225 e 292 cm^{-1} foi observada

para Hem2B, enquanto a maior variação de intensidade da banda em 1317 cm⁻¹ foi observada para Hem2A. A variação de intensidade da banda em 1317 cm⁻¹, para Hem2A acompanha a variação de intensidade das bandas em aproximadamente 660 e 690 cm⁻¹, assim como demonstrado nos resultados Raman com radiação excitante em 532 nm, para as amostras não aquecidas.

A maior variação de intensidade para as bandas em 660 e 690 cm⁻¹ ter sido observada para Hem2A, pode ser devido às diferentes morfologias (nanobastões e microcubos) presentes nessa hematita, o que é coerente com o variado grau de defeitos e distorção de rede esperado para hematitas de procedência diferente o que, nesse caso, seria correspondente às variadas morfologias (que são determinadas por fatores de crescimento e geometria do cristal).

Levando em conta a pequena variação das bandas em 660 e 690 cm⁻¹ (a cada ponto para uma dada amostra) para Hem1A e Hem2B, o ajuste de curvas para as bandas em aproximadamente 610, 660 e 690 cm⁻¹ foi obtido para os espectros médios destas hematitas, como mostra a Fig. 4.51. Os valores das áreas integradas, de cada componente do envelope de bandas são mostrados na Tabela 4.10.

A relação entre as áreas integradas das bandas A_{690}/A_{610} se mostrou comparável para as hematitas analisadas, descartando a relação de defeitos tetraédricos com a forma e tamanho de partícula. Como Hem1A e Hem2B apresentam cores diferentes, a influência de defeitos tetraédricos na determinação da cor, também pode ser descartada. Esse comportamento também é observado para a Hem1B (nanotubos ocos) como será visto adiante.

Figura 4.51. Ajuste de curvas realizado para as bandas em 610, 658 e *ca.* 700 cm^{-1} . As bandas em 658 e *ca.* 700 cm^{-1} estão associadas, respectivamente à distorção de rede e defeitos tetraédricos.

Tabela 4.10. Áreas integradas das bandas Raman 658 cm^{-1} (distorção de rede) e *ca.* 690 cm^{-1} (defeitos tetraédricos) para Hem1A (nano-esferas; vermelha) e Hem2B (microcubos; púrpura).

Hematita	610 cm^{-1}	658 cm^{-1}	<i>ca.</i> 690 cm^{-1}	A_{658}/A_{610}	A_{690}/A_{610}
Hem1A	78360	74.944	15.868	0,96	0,20
Hem2B	70446	111.589	12.139	1,58	0,17

A relação entre as áreas integradas A_{658}/A_{610} , por sua vez, se apresenta bastante distinta em Hem1A (vermelha) e Hem2B (púrpura), com maior valor de A_{658} para Hem2B. Isso sugere uma possível dependência da banda em 658 cm^{-1} com a morfologia de partícula ou influência na determinação da cor, contudo, essa influência não é confirmada quando se verifica que sua intensidade diminui nos espectros Raman de hematitas púrpuras produzidas por aquecimento, como foi demonstrado pelos resultados de espectroscopia Raman (532 nm) das Hem1A900 e Hem2B870 e em 632,8 nm nas Fig. 4.52 e 4.53.

A maior intensidade da banda em *ca.* 660 cm⁻¹ para Hem2B demonstra a característica altamente defectiva dos nanobastões que constituem os microcubos desta hematita, confirmando o sugerido anteriormente a partir das análises SEM.

A comparação dos valores de A_{658}/A_{610} e A_{690}/A_{610} demonstra a não correlação entre distorções de rede e defeitos tetraédricos, diferente do sugerido por Chernyshova *et al.* (2007)¹⁴.

Figura 4.52. Espectros Raman (632,8 nm) registrados em diferentes pontos para Hem1A900.

Figura 4.53. Espectros Raman (632,8 nm) registrados em diferentes pontos para Hem2B870.

Um característica interessante dos espectros Raman registrados em 632,8 nm é que, diferente do observado na investigação em 532 nm, o padrão de intensidade das bandas do espectro Raman da hematita abaixo de 620 cm^{-1} são muito similares para a maioria das hematitas analisadas, sendo que apenas as hematitas naturais HemNat, *CMViolet*, *Marroco* e a hematita sintética Hem1B apresentam padrão de intensidade relativa diferentes nessa região. Os espectros Raman para as hematitas sintéticas Hem1A, Hem2A, Hem2B, HemD e hematita natural *CCpurple*, em diferentes pontos das amostras, com padrão de intensidade relativa semelhante abaixo de 620 cm^{-1} , são mostrados na Fig. 4.54 e 4.55. A Fig. 4.56 apresenta os espectros registrados para HemNat, *CMViolet* e *Marroco*, em diferentes pontos das amostras, para as quais foram observados padrões de intensidade abaixo de 620 cm^{-1} diferentes do apresentado na Fig. 4.54 e 4.55. Os espectros Raman registrados para Hem1B, HemAl e HemP, em diferentes pontos da amostra, são mostrados na Fig. 4.57.

Figura 4.54. (a) Espectros Raman médios ($n = 8$) em 632,8 nm obtido para (a) Hem1A, (b) Hem2A e (c) Hem2B.

Figura 4.55. (a), (b) e (c) Espectro Raman (632,8 nm) obtido para HemD e (d-e) *CCpurple*.

Figura 4.56. Espectros Raman (632,8 nm) obtidos em diferentes pontos da amostra para HemNat (a-c), (d-f) *CMViolet* e (g-h) *Marroco*.

Figura 4.57. Espectros Raman (632,8 nm) obtidos em diferentes pontos da amostra ($n = 10$) para (a-c) Hem1B . (d-f) HemAl e (g-i) HemP.

Uma característica que chama a atenção é a maior intensidade relativa da banda em 225 cm⁻¹ para Hem1B (Fig. 4.57a, 4.57b, 4.57c) e HemAl (Fig. 4.57d, 4.57e, 4.57f) um comportamento que não foi observado nos espectros das demais hematitas apresentadas com exceção de um dos espectros registrados para *CMViolet* (Fig. 4.56e). A intensificação do modo em *ca.* 225 cm⁻¹ foi relatada por Chen *et al.* (2010)⁶⁶ no estudo da evolução de morfologia de nanopartículas de hematita e relacionada, pelos autores, com o efeito de confinamento de fônon, que ocorreria na direção-c da rede cristalina devido a variação do crescimento das partículas ao longo deste eixo.⁶⁶

Quando as hematitas são analisadas por espectroscopia Raman com comprimento de onda da radiação excitante em 632,8 nm, é esperado que os espectros Raman reflitam as contribuições das transição eletrônica em 640 nm (atribuída à transição de campo ligante ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$). A partir disso, é possível supor que as variações apresentadas para as hematitas naturais (HemNat, *CMViolet* e *Marroco*, Fig. 4.56), Hem1B e HemAl (Fig. 4.57), sejam devidas à contribuição de diferentes transições eletrônicas que ocorrem com energia próxima e não coincidente com a transição em 640 nm. A transição mais próxima a 640 nm, atribuída para hematita, é descrita por Sherman e Waite³⁷ como a estrutura próxima a 485-550 nm, que os autores atribuíram à excitação ${}^6A_1({}^6S) + {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$ de um par Fe^{3+} - Fe^{3+} . De acordo com os resultados obtidos em 532 nm, Hem1B apresenta maior contribuição do eixo c da estrutura cristalina, na qual se encontrariam alinhados os cristais em configuração *face-sharing*, onde haveria condições favoráveis de acoplamento Fe^{3+} - Fe^{3+} . Dessa forma, seria esperada maior contribuição das transições entre 485 e 550 nm para Hem1B na condição ressonante em 632,8 nm do que o esperado para as demais hematitas que não apresentam essa característica, o que poderia explicar seu perfil espectral único com o modo em 225 cm⁻¹ mais intenso nos espectros Raman de todos os pontos analisados. Os resultados, portanto, sugerem

a dependência do modo 225 cm⁻¹ (A_{1g}) com as transições eletrônicas do par Fe³⁺-Fe³⁺ (⁶A₁(⁶S) + ⁶A₁(⁶S) → ⁴T₁(⁴G) + ⁴T₁(⁴G)). Como o perfil espectral abaixo de 620 cm⁻¹ para Hem1B excitada em 632,8 nm e 532 nm (Fig. 4.34) é semelhante essa hipótese é reforçada, uma vez que as duas radiações excitantes estariam em um mesmo envelope de transições eletrônicas.

Comparando os espectros Raman obtidos para Hem1B, hematitas naturais (HemNat, *CMViolet* e *Marroco*) e HemAl, a grande variação do padrão de intensidade em todos os pontos para as hematitas naturais e HemAl pode estar relacionado à menor orientação de suas estruturas cristalinas. Como já foi discutido, a presença de impurezas influenciando os espectros Raman das hematitas naturais é descartada com base nos resultados de SEM-EDS, que não mostraram presença de impurezas metálicas em sua composição (Apêndice B).

A partir dos resultados apresentados para HemAl, Fig. 4.58a (abaixo), observa-se ainda uma aparente relação entre o aumento de intensidade da banda A_{1g} em *ca.* 225 cm⁻¹ com o aumento de intensidade da banda em *ca.* 710 cm⁻¹ (relacionada com a presença de defeitos tetraédricos). Essa relação, porém, é descartada por não ser observada para *CMViolet*, uma vez que no ponto em que o espectro Raman apresenta o aumento da intensidade relativa da banda em *ca.* 224 cm⁻¹ (Fig. 4.58b) a banda em *ca.* 708 cm⁻¹ não sofre aumento de intensidade relativa.

Figura 4.58. Espectros Raman (632,8 nm) obtidos em diferentes pontos da amostra para (a-c) HemAl e (d-f) CMViolet.

Quando se observa a intensidade relativa da banda em *ca.* 1315 cm^{-1} (dada em relação à intensidade da banda em *ca.* 410 cm^{-1} (modo E_g), nota-se que há grande variação entre as hematitas analisadas e também em uma mesma amostra, o que dificulta a investigação da correlação desta banda (1315 cm^{-1}) com as demais características espectrais. Contudo, na análise da variação das intensidades relativas com o tratamento térmico das hematitas (Hem1A900 e Hem2B950), a intensidade relativa da banda em *ca.* 1315 cm^{-1} não aumenta significativamente em 632,8 nm, diferente do observado com radiação excitante em 532 nm.

Esse comportamento sugere que o sobretom em 1315 cm^{-1} seja ressonante com o comprimento da radiação excitante em 532 nm , o que poderia explicar sua intensificação seletiva em detrimento da sua correspondente fundamental em *ca.* 660 cm^{-1} nas amostras aquecidas.

A Fig. 4.59 apresenta espectros Raman ($632,8\text{ nm}$) obtidos do pigmento de hematita púrpura comercial *caput mortuum* (CMcom). A análise de pigmentos comerciais deve levar em conta a possibilidade da presença de impurezas, além do fato da rota de síntese empregada ser frequentemente desconhecida. Frente às demais hematitas caracterizadas, a CMcom apresentou morfologia bastante distinta, com agregados de particuladas sub-micrométricas.

Figura 4.59. Espectros Raman ($632,8\text{ nm}$) representativos dos diferentes perfis espectrais em diferentes áreas na amostra ($n = 10$) obtidos para CMcom.

Os espectros apresentaram bandas características de hematita em *ca.* 226 , 245 , 293 , 410 , 498 , 612 , 660 e 1320 cm^{-1} , e para um dos pontos analisados o espectro Raman apresentou bandas em posições características de sulfatos (452 e 986 cm^{-1}), sugerindo a presença de resíduos da utilização de tensoativos aniônicos.²¹ A presença de tensoativos explica o efeito de agregação, como foi verificado e discutido a partir das micrografias SEM. Os espectros mostrados na Fig. 4.60 revelam que mesmo após o aquecimento (CMcom870) a

banda em 660 cm^{-1} continuou sendo observada, indicando que o tratamento térmico não foi suficiente para diminuir efetivamente sítios cristalinos com distorção de rede.

Figura 4.60. Espectros Raman (632,8 nm) representativos dos diferentes perfis espectrais em diferentes áreas na amostra ($n = 10$) obtidos para CMcom870.

4.3.3.3. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 785 nm

Os espectros registrados para Hem1A, Hem2A e Hem2B, em 785 nm apresentaram variações muito pequenas em intensidade, largura e posição de bandas. Por esse motivo, são apresentados os espectros médios ($n = 10$), para essas hematitas, na Fig. 4.61.

Apesar das diferenças observadas nos espectros de reflectância difusa no VIS-NIR (Fig. 4.27 e Fig. 4.28), os produtos de síntese Hem1A, Hem2A e Hem2B apresentaram perfis espectrais Raman (632,8 nm e 785 nm) bastante semelhantes, com a presença das bandas características de hematita em aproximadamente 224, 242, 299, 243, 291, 407, 496, 609 e 1315 cm^{-1} .⁸¹ Analisando os espectros Raman das hematitas Hem1A, Hem2A e Hem2B, são verificadas diferenças em largura de banda, com menor valor médio para Hem1A (nanoesferas) em comparação com Hem2B (microcubos), que apresentou maior largura de banda. Apesar dos espectros da amostra Hem2A estarem na Fig. 4.61, a largura de banda não será discutida, uma vez que foi verificada grande variação de largura e posição de banda em cada ponto analisado. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato dessa amostra

ser constituída por nanobastões e microcubos. A Fig. 4.62 apresenta o desvio padrão ($n = 10$) da Hem1A, Hem2A e Hem2B.

Figura 4.61. Espectros Raman médios (dez espectros de cada amostra) obtidos com radiação excitante em 785 nm para Hem1A, Hem2A e Hem2B (de cima para baixo).

Figura 4.62. Desvio padrão dos espectros Raman (785 nm) para Hem1A, Hem2A e Hem2B, considerando a banda em aproximadamente 407 cm^{-1} (esquerda) e em todo o espectro, abrangendo a região entre 200 e 1800 cm^{-1} (direita).

A maior variação na posição da banda em *ca.* 408 cm^{-1} para Hem2A pode estar relacionada com a concentração das espécies com diferentes tipos de morfologia nos pontos analisados, variando o perfil espectral a cada domínio. A orientação dos cristais pode afetar a intensidade relativa de bandas. Isso é mostrado para o caso de um cristal de hematita cinza natural (HemNat) que foi analisado em 785 nm variando sua orientação nos eixos *xy* em relação à radiação laser incidente (Fig. 4.63).

Figura 4.63. Imagem do microscópio óptico (ampliação de 1000x) de um cristal de Hem natural. O ponto vermelho no centro do cristal mostrado na imagem indica o ponto em que o espectro Raman foi registrado. Os espectros Raman (785 nm) foram registrados em duas diferentes orientações (a e b). Abaixo a sobreposição dos espectros nas duas diferentes orientações do cristal, evidenciando a variação de intensidade relativa das bandas.

De acordo com os resultados apresentados na Fig. 4.63 mostra claramente a influência da orientação do cristal na intensidade relativa de algumas bandas. A possibilidade de defeitos e distorções de rede distribuídos de forma não homogênea pode ser considerada, uma vez que estes aspectos podem refletir no alargamento das bandas devido ao abaixamento da simetria do cristal. Esse argumento se justifica devido à influência de defeitos de estrutura cristalina e tamanho do cristal sobre a densidade eletrônica da rede cristalina da hematita, o que provoca alterações nas energias das transições eletrônicas. Torções na geometria do cristal provocam mudanças nas distâncias de ligação, o que pode alterar a energia e intensidade de transições eletrônicas. Com a excitação Raman ocorrendo na região visível do espectro eletromagnético,

os modos vibracionais associados a transições eletrônicas específicas são sondados, acabando por refletir as características do estado eletrônico excitado, gerando as alterações apreciáveis nos espectros Raman.

Outro importante aspecto a ser notado nos resultados de variância apresentados na Fig. 4.62 está no fato de que os modos vibracionais fundamentais, abaixo de 620 cm^{-1} , apresentam maior variância de intensidade em relação às demais bandas presentes no espectro para todas as hematitas analisadas (Hem1A, Hem2A e Hem2B).

A fim de avaliar a capacidade de diferenciação da técnica, o conjunto de espectros Raman registrados com radiação excitante em 785 nm , para cada um dos produtos de síntese (Hem1A, Hem2A e Hem2B), foi submetido ao método quimiométrico de análise de componentes principais (PCA). A Fig. 4.64 apresenta o gráfico de *scores* do PCA da análise dos produtos de síntese Hem1A, Hem2A e Hem2B.

Figura 4.64. Gráfico de *scores* do PCA (Principal Component Analysis) de PC-2 em função de PC-1 para análise da Hem1A (conjunto a), Hem2A (conjunto b) e Hem2B (conjunto c) a partir dos espectros Raman (785 nm). A análise de PCA foi feita utilizando-se algoritmo NIPALS e rotação Varimax. Para tal procedimento, os espectros Raman (785 nm) foram pré-processados empregando-se alisamento

com função Fourier entre 20 e 30%, correção de linha base e primeira derivada, no intervalo de frequência de 200 a 800 cm^{-1} .

A análise por PCA mostrou dois conjuntos bem separados, correspondentes às hematitas Hem1A (nano-esferas) e Hem2B (nano-cubos). Em contrapartida, os espectros Raman da Hem2A mostraram pouca capacidade de diferenciação, o que é coerente com a variação de posição e largura de banda observada para esta amostra. Os resultados PCA para Hem2A, os resultados demonstram a capacidade da espectroscopia Raman em diferenciar hematitas com morfologia definida e homogênea, refletindo perfis espectrais Raman distintos e característicos para cada uma das espécies.

A menor largura média das bandas nos espectros Raman de Hem1A sugere sua maior cristalinidade em relação à Hem2B (Fig. 4.65). A estreita largura de banda evidencia a presença do ombro em 298 cm^{-1} (modo E_g), cuja presença é confirmada pelo ajuste de curvas apresentado na Fig. 4.66.

Figura 4.65. Espectros Raman médios ($n = 10$) em 785 nm obtidos para Hem1A e Hem2B na região espectral entre 180 e 320 cm^{-1} .

Figura 4.66. Ajuste de curvas para o espectro médio de Hem1A. Em vermelho, espectro Raman médio obtido para Hem1A; em preto, o ajuste curvas obtido em quatro bandas com funções gaussianas + lorentzianas.

A observação mais evidente do ombro em 298 cm^{-1} em 785 nm , em relação às radiações excitantes em 532 e $632,8\text{ nm}$ pode estar relacionada à melhor resolução espectral esperada quando se utiliza radiação de maior comprimento de onda usando uma mesma rede de difração. Na literatura comumente é verificado o alargamento das bandas Raman com a diminuição do tamanho de partícula, contudo, esse efeito de alargamento nos espectros Raman é geralmente observado para hematitas com partículas de tamanho menor que 10 nm ,^{82,83} quando as dimensões do cristal são suficientes pequenas para promover o confinamento de fônons,⁸⁴ o que não pode ser considerado no caso verificado para Hem1A, uma vez que suas partículas apresentam tamanho médio de 100 nm . Esses aspectos reforçam a hipótese de maior cristalinidade para Hem1A em relação à Hem2B.

A maior cristalinidade da hematita vermelha (Hem1A) em relação à Hem2B, manifestada pela estreita largura de banda, é uma característica também observada para hematitas naturais cinzas,¹⁴ que comumente apresentam cristais de grande dimensão (da ordem de milímetros ou centímetros). A alta cristalinidade para ambas as hematitas com

diferentes colorações (Hem1A, vermelha e HemNat, cinza com componente púrpura) sugere que a cristalinidade não é um fator determinante da cor.

Para investigar a relação da cristalinidade com as variações espectrais Raman observadas, as hematitas tratadas termicamente (Hem1A900 e Hem2B950) foram analisadas com radiação em 785 nm, como mostram as Fig. 4.67 e 4.68.

Figura 4.67. Espectro Raman em 785 nm obtido para Hem1A900.

Figura 4.68. Espectro Raman (785 nm) obtido para Hem2B950.

A diminuição da largura de banda com o aquecimento, para ambas as hematitas (Hem1A900 e Hem2B950), confirma o esperado como resultado do tratamento térmico, que gera maior ordenamento dos cristais devido à sinterização. Diferente dos resultados de espectroscopia Raman em 532 e 632,8 nm, a presença dos modos relacionados a defeitos tetraédricos (660 cm^{-1}) e distorções de rede (690 cm^{-1}) é dificilmente percebida nos espectros Raman obtidos com radiação excitante em 785 nm. Esse comportamento talvez possa ser explicado pela inexistência de intensificação desses modos em 785 nm ao contrário do que ocorre em 532nm e 632,8 nm. Por esse motivo, a discussão dos resultados obtidos em 785 nm será centrada nas demais características espectrais que não a presença de defeitos tetraédricos e distorção de rede.

Hematitas naturais com alto grau de reflexão especular são altamente cristalinas, como demonstrado pelos espectros Raman de HemNat nas diferentes radiações utilizadas (532 nm, 632,8 nm e 785 nm) na análise da HemNat. A reflexão especular pode ser vista como uma consequência do grande ordenamento na orientação dos cristalitos na superfície do cristal e é uma característica que pode estar relacionada à pequena variação na reflectância (ΔR (%)) observada nos espectros da reflectância difusa de hematitas naturais no VIS-NIR entre 400 e 800 nm. Dessa forma, com a intenção de utilizar esse parâmetro para verificar a cristalinidade das hematitas, um gráfico da largura de banda (obtida dos espectros Raman em 785 nm para Hem1A, Hem1A900 e Hem2B) é apresentado na Fig. 4.69. A largura de banda é, nesse caso, tratada como um indicador de cristalinidade.

Figura 4.69. Variação da componente refletida no espectro de reflectância difusa no VIS NIR em função da largura de banda Raman (banda em aproximadamente 410 cm⁻¹).

A análise do gráfico mostra comportamento semelhante para Hem1A900 e HemNat, o que a princípio correlacionaria a maior cristalinidade com pequenos valores de ΔR (%), e permitiria utilizar ΔR (%) como uma medida da cristalinidade através da análise de RD no VIS-NIR. No entanto, a Hem2B, que é menos cristalina em relação a Hem1A (verificado pela largura das bandas Raman em 785 nm), apresenta um valor de ΔR (%) inferior a Hem1A, o

que descarta a correlação entre esses fatores. Em outras palavras, a não linearidade da relação ΔR (%) / largura da banda em *ca.* 410 cm^{-1} demonstra que não há relação do aumento de cristalinidade com ΔR (%). Os resultados, portanto, sugerem que ΔR (%) está refletindo outra característica da estrutura cristalina, que não o grau de cristalinidade.

As Fig. 4.70 e 4.71 apresentam os espectros Raman (785 nm) registrados em diferentes pontos da amostra para HemD (nanobastões) e Hem1B (nanotubos ocos).

Figura 4.70. Espectros Raman (785 nm) de diferentes regiões da amostra de HemD.

Figura 4.71. Espectros Raman (785 nm) de diferentes regiões da amostra de Hem1B.

Os espectros Raman (785 nm) para HemD apresentaram padrão de intensidades relativas abaixo de 620 cm⁻¹ semelhantes ao verificado para as demais hematitas como morfologia definida (Hem1A, Hem2A e Hem2B) na mesma radiação, no entanto com maior intensidade relativa para a banda em *ca.* 1315 cm⁻¹.

No caso dos espectros Raman obtidos para Hem1B em 785 nm, verifica-se o mesmo padrão de intensidade relativa das bandas que foi observado a amostra em 532 nm e 632,8 nm na região abaixo de 620 cm⁻¹, contudo, a intensidade das bandas em *ca.* 660 e 690 cm⁻¹ é quase imperceptível, assim como a banda em *ca.* 1315 cm⁻¹ apresenta menor intensidade em relação ao observado nas demais radiações (532 e 632,8 nm) devido ao efeito Raman ressonante.

Os espectros Raman (785 nm) para HemP e HemAl são mostrados na Fig. 4.72 e ambos apresentam variação das intensidades relativas das bandas com o ponto analisado. Apesar disso, para ambas as hematitas é possível notar a maior intensidade relativa da banda em *ca.* 224 cm⁻¹, assim como é observado para Hem1B nas radiações 532 nm, 632,8 nm e 785 nm. Essa semelhança sugere a presença de partículas com características cristalinas semelhantes à Hem1B nas hematitas HemP e HemAl. Esse resultado é aparentemente contraditório, uma vez que da caracterização morfológica da HemP (pseudo nanoagulhas) e HemAl (agregados sem morfologia definida) presume-se menor organização cristalina em relação ao verificado para Hem1B (nanotubos ocos). Assim como sugerido pelos resultados apresentados para Hem2B, esse comportamento pode ser justificado pela ocorrência de partículas em dimensões menores que devido a limitação das magnificações oferecidas pelas micrografias SEM apresentadas não puderam ser identificadas.

Figura 4.72. Espectros Raman em 785 nm obtidos para as hematitas HemAl (a) e (b) e HemP (c) e (d).

Os espectros Raman em 785 nm registrados para CMcom (Fig. 4.73) mostram as bandas relacionadas à distorção de rede e defeitos tetraédricos (660 e 690 cm^{-1} , respectivamente) com intensidades muito fracas. As bandas, em geral, são finas (largura igual 15 cm^{-1} para a banda em *ca.* 408 cm^{-1}), revelando o ombro em 297 cm^{-1} que sugere alta cristalinidade, como é evidenciado na Fig. 4.73 inferior.

Figura 4.73. Espectros Raman em 785 nm de diferentes regiões da amostra de CMcom, evidenciando o ombro em 297 cm^{-1} .

Os espectros Raman para a alíquota aquecida CMcom870 são mostrados na Fig. 4.74. Pequena diminuição da largura de banda com o aquecimento foi observada para CMcom870, o que concorda com a não variação da cor percebida (púrpura).

Figura 4.74. Espectros Raman em 785 nm de diferentes regiões da amostra de CMcom870.

Os espectros Raman (785 nm) dos demais pigmentos púrpura de hematita são semelhantes e são mostrados nas Fig. 4.75 a 4.77. Os espectros registrados para *CCpurple* (Fig. 4.75) apresentaram estreita largura de banda e semelhante perfil de intensidade relativa de banda com as hematitas de morfologia definida (Hem1A, Hem2A, Hem2B e HemD), com exceção da Hem1B.

A hematita *Marroco* (Fig. 4.76) apresentou variação do padrão de intensidade relativa de bandas a cada ponto, inclusive variação de intensidade entre as componentes E_g em 291 cm^{-1} e ombro em 297 cm^{-1} , como observado para HemNat (Fig. 4.63).

Para *CMViolet* (Fig. 4.77), as bandas em *ca.* 660 e 690 cm^{-1} que são intensas em 632,8 nm, ainda são observáveis em 785 nm. Além disso, a presença de sulfato de cálcio é sugerida pela observação da banda em 1008 cm^{-1} em diferentes pontos analisados (em 5 de 10 espectros registrados), o que foi confirmado pela análise EDS (Apêndice B). Esse resultado indica que possivelmente o pigmento foi misturado intencionalmente ao carbonato de cálcio para a modificação da cor, de acordo com o uso pretendido.

Figura 4.75. Espectros Raman (785 nm) de diferentes regiões da amostra de *CCpurple*.

Figura 4.76. Espectros Raman (785 nm) de diferentes regiões da amostra de *Marroco*.

Figura 4.77. Espectros Raman (785 nm) de diferentes regiões da amostra de *CMViolet*.

4.3.3.4. Espectroscopia Raman com radiação excitante em 1064 nm

Com o uso da radiação excitante em 1064 nm espera-se a obtenção de resultados que possam contribuir para o entendimento da origem da intensa absorção por volta de 880 nm do espectro eletrônico da hematita, atribuída à transição do campo cristalino ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ (ver Fig. 4.27 e 4.28). Além disso, o uso dessa radiação pode possibilitar a investigação da natureza da banda em 1076 nm, identificada a partir do ajuste de curvas apresentado na Fig 4.29.

As Fig. 4.78 a 4.82 apresentam os espectros Raman com radiação excitante em 1064 nm das diferentes hematitas analisadas.

Figura 4.78. Espectros Raman (1064 nm) registrados para Hem1A (vermelha, nano-esferas), Hem2A (púrpura, nanobastões e microcubos), Hem1B (vermelha, nanotubos ocos), HemP (vermelha, nano-agulhas e material amorfo) e HemAl (vermelho escuro, material cristalino sem morfologia definida). Região entre 200 e 1800 cm^{-1} . Tratamento de linha base foi aplicado aos espectros com uma função de sexto grau, utilizando-se 12 pontos, com o software Grams AI.

Figura 4.79. Detalhe dos espectros Raman (1064 nm) registrados para Hem1A vermelha, (nano-esferas), Hem2A (púrpura, nanobastões e microcubos), Hem1B (vermelha, nanotubos ocos), HemP (vermelha, nano-agulhas e material amorfo) e HemAl (vermelho escuro, material cristalino sem morfologia definida). Região entre 1000 e 1800 cm^{-1} .

Figura 4.80. Espectros Raman (1064 nm) registrados para Hem1A900 (púrpura, material sinterizado a partir de Hem1A), Hem2B (púrpura, microcubos), Hem natural (cinza, cristais da ordem de milímetros), CMcom (púrpura, partículas sob micrométricas) e Hem2B950 (púrpura, material sinterizado a partir de Hem2B). Região entre 200 e 1800 cm^{-1} .

Figura 4.81. Detalhe dos espectros Raman (1064 nm) registrados para Hem1A900 (púrpura, material sinterizado a partir de Hem1A), Hem2B (púrpura, microcubos), Hem natural (cinza, cristais da ordem de milímetros), CMcom (púrpura, partículas sob micrométricas) e Hem2B950 (púrpura, material sinterizado a partir de Hem2B). Região entre 1000 e 1800 cm^{-1} .

Há em todos os espectros um fundo de luminescência que pode obscurecer as bandas Raman no caso das amostras Hem1A900, CMcom, CMcom870, HemNat e Hem2B950 (Fig. 4.80 e 4.81). Em todos os espectros é evidenciada uma fraca banda em aproximadamente 1560 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao espalhamento de dois magnons.⁶² As demais bandas Raman observadas estão de acordo com o esperado para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ca. 224, 242, 299, 243, 291, 407, 496, 609 e 1315 cm^{-1}). Nesse comprimento de onda (1064 nm), as bandas relacionadas a defeitos tetraédricos (690 cm^{-1}) e distorção de rede (660 cm^{-1}) não são observadas.

Espectros das amostras de hematita púrpura naturais não puderam ser obtidos em 1064 nm devido à pequena quantidade de amostra disponível para preencher o compartimento de amostras no equipamento FT-Raman.

É interessante notar que os espectros Raman em 1064 nm para as hematitas vermelhas (Fig. 4.78 e 4.79), com exceção de Hem2A (possivelmente devido à variação das características de estrutura cristalina de partículas de morfologias distintas) apresentou relação sinal / ruído muito baixa, mesmo após um longo tempo de acumulação para o registro da medida. Amostras púrpuras e Hem natural cinza apresentaram espectros (1064 nm) com excelente qualidade sinal / ruído com menor tempo de acumulação para o registro da medida, no entanto, estas mesmas amostras (com exceção de Hem2B) apresentaram grande luminescência, como mostra a Fig. 4.80. Devido à dificuldade de obtenção de espectros Raman de qualidade para hematitas vermelhas em 1064 nm, a comparação das intensidades relativas da banda atribuída ao espalhamento de dois magnons (*ca.* 1560 cm⁻¹) não pode ser realizada.

A radiação em 1064 nm encontra-se muito próxima em energia da banda em 860 nm do espectro eletrônico da hematita, que é atribuída à participação de dois fônons (925 nm), dois magnons (895 nm) e um magnon e três fônons (865 nm).⁴¹ Como é mostrado pelos espectros de reflectância difusa no UV-VIS-NIR das diferentes hematitas (Fig. 4.27 e Fig. 4.28), esta banda apresenta grande variação em posição de máximo de intensidade, compreendendo um intervalo entre aproximadamente 850 a 900 nm. Esses valores estão mais próximos a 900 nm para hematitas púrpuras (com exceção de Hem2B) e HemNat, além da banda ser mais intensa nesses casos. A proximidade com a radiação excitante em 1064 nm é provavelmente o motivo da melhor relação sinal/ruído e alta luminescência para hematitas púrpuras (com exceção de Hem2B) e HemNat.

A Fig. 4.81 apresenta os espectros Raman em 1064 nm para goetita aquecida em diferentes temperaturas, resultando em hematita.

Figura 4.81. Espectros Raman (1064 nm) para goetita aquecida de 250 a 1000 °C. A formação de hematita é prevista a partir de 500 °C à temperatura ambiente. Tratamento de linha base foi aplicado aos espectros com uma função de sexto grau, utilizando-se 12 pontos, com o software Grams AI.

Observa-se maior razão sinal/ruído quanto maior a temperatura de aquecimento. Além disso, diferente das hematitas púrpuras aquecidas, não é observado aumento significativo da intensidade relativa da banda em *ca.* 1320 cm^{-1} para a goetita aquecida a 1000 °C.

O comportamento luminescente com o aquecimento da goetita (Fig. 4.79) é progressivo, tendendo ao observado para hematitas púrpuras (com exceção de Hem2B) e HemNat, porém, a 1000 °C o comportamento do fundo luminescente é semelhante ao observado para Hem1A (vermelha).

Figura 4.81. Espectros Raman (1064 nm) para goetita aquecida de 250 a 1000 °C (1 hora de aquecimento) sem correção de linha base.

A atenuação da luminescência pode estar relacionada a mudanças na energia das transições eletrônicas em *ca.* 900 nm ou a algum mecanismo interno da estrutura cristalina na supressão de luminescência. Apesar de ainda pouco explorados na literatura, mecanismos de supressão de fluorescência estimulados pela presença de defeitos na estrutura cristalina são descritos em trabalhos de substituição de P elementar em SiO₂.⁸⁵ A mesma explicação pode ser dada para a não apreciação da luminescência nas hematitas vermelhas e Hem2B excitadas em 1064 nm.

A excitação de α -Fe₂O₃ em 1064 nm ocorre muito próxima à energia da transição de dois fônons em aproximadamente 925 nm, que contribui para o envelope de transições que dá origem à banda em *ca.* 860 nm. Isso sugere a possibilidade da luminescência ser devida ao decaimento de dois fônons promovidos ao estado excitado, com essa probabilidade sendo maior quanto maior for a condição de ressonância (quanto mais intensa a banda em 860 nm). É relatado na literatura que a luminescência devida à excitação de dois fônons em semicondutores tem maior probabilidade de ocorrer, uma vez que o decaimento de múltiplos fônons decresce com o número de fônons (n) no estado excitado.⁸⁶

4.3.4. Estudo do desempenho de equipamentos portáteis na investigação de Fe₂O₃

O estudo do desempenho de equipamentos portáteis foi desenvolvido durante o doutorado sanduíche realizado na Universidade de Leicester (Reino Unido) e motivado pelo envolvimento do grupo de pesquisa da Universidade de Leicester no projeto EXOMARS, que se dedica ao desenvolvimento de equipamentos compactos para a exploração *in situ* do regolito marciano envolvendo, entre outros aspectos, a caracterização e identificação de óxidos de ferro presente na superfície de Marte. A pareceria foi realizada visando a contribuição que a tecnologia desenvolvida nesse campo de estudo tem trazido para a áreas de bens culturais.

4.3.4.1. Efeito de densidade de energia (DE)

Goetita pura cristalina e diferentes amostras de óxidos de ferro amorfos, com defeitos cristalinos produzidos pela introdução de impurezas metálicas (Mn, Al e Cr) em quantidades de 2 a 8% foram sintetizados e analisados por espectroscopia Raman em equipamento de

bancada (Renishaw inVia Reflex) e equipamento portátil DeltaNu Inspector para a avaliação comparativa dos espectros obtidos.

A Fig. 4.82 apresenta diferentes espectros Raman de uma mesma área analisada para a amostra de hematita contendo 4% de Al (HA14) obtidos em 785 nm com equipamento Raman portátil DeltaNu Inspector. Espectros em baixa potência de laser foram registrados após a exposição da região analisada a maiores valores de potência (30 mW, 60 mW e 120 mW).

Figura 4.82. Efeito da densidade do laser (DE) no espectro Raman da hematita Al-substituída 4 mol% (HA14) obtido com Raman portátil DeltaNu (785 nm) em baixa potência (12 mW ou $DE = 4 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-2}$): (a) 400 s de aquisição; (b) 400 s de exposição, após exposição a 30 mW por 100 s; (c) o mesmo que (b), mas após exposição a 60 mW por 20 s, e (d) mesmo que (b), mas após exposição a 120 mW por 100 s.

Na Fig. 4.83, a mesma amostra foi analisada utilizando-se equipamento Raman de bancada equipado com microscópio (Renishaw InVia), com comprimento de onda de

excitação em 785 nm, em dois diferentes valores de DE.

Figura 4.83. Efeito da DE no espectro Raman da HA14 obtido com microscópio Raman Renishaw inVia Reflex (785 nm): (a) 0,3 mW ($6 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$) e (b) 0,6 mW ($1,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$).

Embora tenham sido notadas diferenças em termos de intensidade relativa, os espectros apresentados nas Fig. 4.82(a) e 4.83(a) são os mesmos e, portanto, a partir dessas figuras é possível concluir que abaixo de $6 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-2}$ os espectros Raman obtidos em ambos equipamentos não são afetados pela densidade de energia do laser, sendo representativos de óxido de ferro amorfo (ferridrita).⁸⁷ No entanto, em *ca.* $1,2 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$ as bandas características de hematita são claramente observadas nos espectros obtidos no equipamento portátil (Figuras 4.82(b-d) e Fig. 4.83b), o que estabelece o valor de DE em *ca.* $6,0 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-2}$ como um valor limite para a transição de óxido de ferro amorfo para hematita cristalina.

Transições de fase induzidas pela excitação do laser incidente em óxidos de ferro são dependentes da morfologia da superfície iluminada, como é mostrado na literatura⁸¹ e demonstrado na Fig. 4.84I e 4.84II: os espectros Raman (632,8 nm) 4.84I foram obtidos com microscópio Raman com baixa potência de laser sobre a superfície da magnetita (Fig. 4.84Ia). Os espectros em (4.84Ib) e (4.84Ic) mostram o efeito da alta potência de laser sobre superfície

rugosa e lisa da magnetita, respectivamente; a Fig. 4.84II apresenta espectros Raman de goetita obtido a (a) baixa potência e (b) alta potência de laser.

Figura 4.84. (I) Espectros Raman (632,8 nm) de magnetita, usando: (a) baixa potência de laser ($4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$); (b) alta potência de laser ($4 \cdot 10^4 \text{ W cm}^{-2}$) sobre uma área lisa, e (c) alta potência de laser ($4 \cdot 10^4 \text{ W cm}^{-2}$) sobre uma área rugosa. Os espectros mostrados em (a) e (b) são idênticos. (II) Espectros Raman (632,8 nm) de goetita, usando: (a) baixa potência de laser ($4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$); (b) alta potência de laser ($4 \cdot 10^4 \text{ W cm}^{-2}$).

A conversão de goetita a hematita através do fenômeno de desidratação é um processo bem conhecido que pode ser acompanhado por experimentos de espectroscopia Raman.⁸⁰ A Fig. 4.85 apresenta espectro Raman obtido de uma amostra de goetita sintética cristalina com equipamento Raman portátil a baixa potência de laser (12 mW) e com o equipamento Raman de bancada Renishaw inVia (40 μW).

Figura 4.85. Espectros Raman (785 nm) de goetita, obtido com: (a) Microscópio Raman Renishaw InVia Reflex com 40 μW na amostra ($\text{DE} = 8,0 \cdot 10^4 \text{ W cm}^{-2}$), e (b) Raman portátil DeltaNu Inspector usando $4 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-2}$ (espectro médio). A intensa banda em aproximadamente 1050 cm^{-1} (*) e banda em 712 cm^{-1} são devidas a resíduos de íons nitrato dos reagentes utilizados na síntese.

O espectro médio dos dados obtidos do equipamento Raman portátil foi usado, uma vez que 1/3 dos espectros registrados apresentaram características de hematita, mesmo utilizando-se baixa potência de laser (valor mínimo possível no equipamento portátil), como mostrado na Figura 4.86. Esses dados claramente demonstram que há áreas na superfície do mineral que são mais susceptíveis que outras de serem afetadas pela incidência da radiação do laser.

Figura 4.86. Espectros Raman (785 nm) de goetita obtido com: (a) Microscópio Raman Renishaw InVia Reflex com $40\ \mu\text{W}$ na amostra ($\text{DE} = 8,0 \times 10^4\ \text{W cm}^{-2}$), e (b) Raman portátil DeltaNu usando $4 \times 10^2\ \text{W cm}^{-2}$ (espectro médio). A banda de fraca intensidade em aproximadamente $1050\ \text{cm}^{-1}$ é devido a resíduos de íons nitrato dos reagentes utilizados na síntese.

Mudanças no perfil espectral foram também observadas para hematita amorfa não-substituída (amostras denominadas Hem1 e Hem2, obtidas a partir de dois protocolos de síntese distintos), como mostrado na Fig. 4.87, que reporta espectros Raman obtidos para Hem1 utilizando-se equipamento Raman de bancada Renishaw InVia (Fig. 4.87a) e equipamento Raman portátil (Figura 4.87b e 4.87c). Na Fig. 4.87c, a menor largura de banda em aproximadamente $412\ \text{cm}^{-1}$ e a banda larga e bem definida banda em aproximadamente $1320\ \text{cm}^{-1}$ indicam a presença de hematita mais cristalina, contudo, não está claro se essa maior cristalinidade decorre da ação da radiação laser usada ou se simplesmente a presença de hematita não foi detectada por XRD (técnica utilizada para confirmar se a amostra consistia material amorfo) devido à sua baixa concentração.

Figura 4.87. Espectros Raman de Hem1 obtidos com (a) Microscópio Raman Renishaw inVia Reflex com 40 μW na amostra (785 nm, $\text{DE} = 8,0 \cdot 10^4 \text{ W cm}^{-2}$) e com Raman portátil DeltaNu em baixa potência de laser ($4 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-2}$), onde (b) e (c) representam diferentes regiões da amostra.

Como sugerido por Colomban⁸⁸ o perfil espectral obtido a partir de instrumentos Raman portáteis tende a apresentar artefatos de fundo quando não é devidamente ajustado. É provável que esta seja a razão para as diferenças observadas da comparação entre as figuras 4.87(b) e 4.87(c).

Na Figura 4.88 o efeito da mudança de comprimento de onda é demonstrado.

Figura 4.88. Espectros Raman de Hem1 obtidos em diferentes condições experimentais: (a) com Raman portátil DeltaNu (785 nm e $DE = 4 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-2}$); (b) com microscópio Raman Renishaw InVia Reflex (785 nm e $DE = 4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$) e (c) com Renishaw System 3000 (514,5 nm com $1,4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-2}$).

A amostra Hem1 foi estudada com equipamento portátil (12 mW , $4 \cdot 10^2 \text{ W cm}^{-1}$), com microscópio Raman de bancada em mesmo comprimento de onda (785 nm) mas com alta potência de laser ($4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-1}$), e com o microscópio Raman de bancada em 514,5 nm, mas com potência de laser menor do que a usada em 785 nm ($1,4 \cdot 10^3 \text{ W cm}^{-1}$). A linha de excitação em 514,5 nm foi escolhida por ser próxima a 532 nm, comprimento de onda que será usado no protótipo que será enviado na missão à Marte, selecionado por ser considerado melhor opção para análises mineralógicas por espectroscopia Raman devido à possível presença de carotenoides no contexto marciano que apresentam Raman ressonante nesse comprimento de onda.

Os resultados mostraram que, levando-se em conta a expectativa de se encontrar material com baixa cristalinidade na superfície de Marte, a DE da radiação excitante pode ser

um problema em potencial, particularmente considerando o comprimento de onda, uma vez que os espectros aqui reportados foram obtidos em 785 nm e o equipamento Raman a ser enviado na missão ExoMars deverá operar utilizando radiação em 532 nm. Nessas condições espera-se, portanto, que as transformações induzidas por laser, descritas neste estudo, podem ser muito mais pronunciadas

4.3.4.2. Capacidade de diferenciação entre fases de óxido de ferro amorfo.

A Fig. 4.89 apresenta espectros de óxidos de ferro amorfos (I) Cr-substituída 2 mol%, (II) Al-substituída 8 mol%, (III) Cr-substituída 4 mol% e (IV) Mn-substituída 2mol% registrados de diferentes regiões das amostras com o equipamento Raman de bancada (Fig. 4.89a) utilizando-se potências muito baixas (*ca.* 40 μ W na amostra ou 3×10^2 W cm⁻²) e com o equipamento portátil (Fig. 4.89b-d) quando a potência do laser foi mantida em aproximadamente 12 μ W ou 4×10^2 W cm⁻²) na amostra. O padrão espectral muda de um ponto para o outro devido à heterogeneidade e na maioria dos casos, mesmo quando se utilizam valores mínimos de potência de laser, bandas de hematita são observadas. Mesmo assim, os diferentes padrões espectrais observados na Figura 4.89(I)-(IV) demonstram que o sistema portátil é capaz de discriminar diferentes fases que coexistem em misturas heterogêneas e/ou amorfas.

Figura 4.89. Espectros Raman de hematita (I) Cr-substituída 2 mol%, (II) Al-substituída 8 mol%, (III) Cr-substituída 4 mol% e (IV) Mn-substituída 2mol% obtidos com microscópio Raman Renishaw inVia Reflex em 785 nm e $\text{DE} = 8,0 \cdot 10^4 \text{ W cm}^{-2}$ (a) e com equipamento portátil Raman DeltaNu (b-d) em baixa potência, em diferentes regiões das amostras.

Há três principais diferenças a serem consideradas em termos de desempenho quando ambos os instrumentos são comparados: sensibilidade, resolução espectral e área analisada. Devido à baixa cristalinidade das amostras analisadas, as bandas são naturalmente largas e assim, a resolução espectral deixa de ser importante. A área analisada com a radiação 785 nm é muito diferente para os dois tipos de equipamento (aproximadamente $2,7 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2$ e $16 \mu\text{m}^2$, para o equipamento portátil e o equipamento de bancada, respectivamente), mas na verdade este não é necessariamente um problema desde que o espectro médio obtido com o instrumento de bancada (pela soma de muitos espectros) e o espectro obtido com o equipamento portátil sejam similares; ambos os instrumentos são, portanto, sensíveis aos mesmos constituintes das amostras. Nessa investigação, contudo, diferentes espectros são

obtidos de diferentes áreas amostrais em amostras heterogêneas, confirmando que há distribuição das espécies químicas na amostra e demonstrando que informação consistente do regolito marciano pode apenas ser obtida de um número médio de espectros registrados de diferentes áreas amostrais. Portanto, o protocolo a ser utilizado para se obter espectros deve levar isso em conta.

Apesar disso, considerando as características esperadas para o regolito marciano, a maior área de prova do equipamento portátil, em comparação com o equipamento microscópio Raman de bancada, constitui uma vantagem. A baixa densidade de energia minimiza os riscos de degradação da amostra, além do fato de que cada espectro reflete a contribuição de muitas fases minerais presente na área de prova.

4.5. Referências bibliográficas

- (1) Ball, P. *Bright earth: art and the invention of color*; University of Chicago Press, 2003.
- (2) Bikiaris, D.; Daniilia, S. X.; Sotiropoulou, S.; Katsimbiri, O.; Pavlidou, E.; Moutsatsou, A. P.; Chrysosoulakis, Y. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2000**, 56, 3-18.
- (3) Wyszecki, G.; Stiles, W. S. *Color science : concepts and methods, quantitative data and formulae*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1982.
- (4) Torrent, J.; Barrón, V. *Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides*, 2002; Vol. 1.
- (5) Torrent, J.; Schwertmann, U.; Fechter, H.; Alferez, F. *Soil Science* **1983**, 136, 354-358.
- (6) Fernandez, R. N.; Schulze, D. G. *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde* **1992**, 155, 473-478.
- (7) Blodgett, R. H.; Crabaugh, J. P.; McBride, E. F. In *Soil Color*; Bigham, J. M., Ciolkosz, E. J., Eds., 1993; Vol. 31; pp 127-159.
- (8) Wondafrash, T. T.; Sancho, I. M.; Miguel, V. G.; Serrano, R. E. *Soil Science* **2005**, 170, 495-503.
- (9) Barron, V.; Torrent, J. *Clays and Clay Minerals* **1984**, 32, 157-158.
- (10) Schwertmann, U.; Fitzpatrick, R. W.; Taylor, R. M.; Lewis, D. G. *Clays and Clay Minerals* **1979**, 27, 105-112.
- (11) Kosmas, C. S.; Franzmeier, D. P.; Schulze, D. G. *Clays and Clay Minerals* **1986**, 34, 625-634.
- (12) Torrent, J.; Schwertmann, U. *Journal of Sedimentary Petrology* **1987**, 57, 682-686.
- (13) Pourghahramani, P.; Forssberg, E. *Powder Technology* **2007**, 178, 30-39.
- (14) Chernyshova, I. V.; Hochella, M. F.; Madden, A. S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 1736-1750.
- (15) Fei, X. S.; Ai, X. C.; Gao, M. Y.; Yang, Y. Q.; Zhang, T. Q.; Shen, J. C. *Journal of Luminescence* **1995**, 66-7, 345-348.
- (16) Rivera, R.; Gonzalez, S.; Stashans, A. *Superlattices and Microstructures* **2010**, 47, 225-231.
- (17) Rivera, R.; Stashans, A. *Solid State Sciences* **2010**, 12, 1409-1412.

- (18) Sayed, F. N.; Polshettiwar, V. *Scientific Reports* **2015**, 5.
- (19) Ciesla, U.; Demuth, D.; Leon, R.; Petroff, P.; Stucky, G.; Unger, K.; Schuth, F. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 1387-1388.
- (20) Tolbert, S. H.; Sieger, P.; Stucky, G. D.; Aubin, S. M. J.; Wu, C. C.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 8652-8661.
- (21) Kosmulski, M.; Maczka, E.; Hartmann, J. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2017**, 38, 403-408.
- (22) Baranoski, G. V. G.; Kimmel, B. W.; Chen, T. F.; Miranda, E.; Ieee In *2014 Ieee International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, 2014.
- (23) Roach, L. H.; Mustard, J.; Gendrin, A.; Fernandez-Remolar, D.; Amils, R.; Amaral-Zettler, L. *Earth and Planetary Science Letters* **2006**, 252, 201-214.
- (24) Hynek, B. M.; Arvidson, R. E.; Phillips, R. J. *Journal of Geophysical Research-Planets* **2002**, 107.
- (25) Catling, D. C.; Moore, J. A. *Icarus* **2003**, 165, 277-300.
- (26) Lane, M. D.; Morris, R. V.; Mertzman, S. A.; Christensen, P. R. *Journal of Geophysical Research-Planets* **2002**, 107.
- (27) Bethe, H. A. *Ann. Physik* **1929**, 3, 133.
- (28) Van Vleck, J. *Physical Review* **1932**, 41, 208.
- (29) Van Vleck, J. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, 3, 807-813.
- (30) Griffith, J.; Orgel, L. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1957**, 11, 381-393.
- (31) Tandon, S. P.; Gupta, J. P. *Spectroscopy Letters* **1970**, 3, 297-&.
- (32) Tossell, J. A.; Vaughan, D. J.; Johnson, K. H. *Nature-Physical Science* **1973**, 244, 42-45.
- (33) Vaughan, D. J.; Tossell, J. A.; Johnson, K. H. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1974**, 38, 993-1005.
- (34) Tossell, J. A. *Physical Review B* **1978**, 17, 484-487.
- (35) Strens, R. G. J.; Wood, B. J. *Mineralogical Magazine* **1979**, 43, 347-354.
- (36) Sherman, D. M. *Physics and Chemistry of Minerals* **1985**, 12, 161-175.
- (37) Sherman, D. M.; Waite, T. D. *American Mineralogist* **1985**, 70, 1262-1269.
- (38) Morris, R. V.; Lauer, H. V.; Lawson, C. A.; Gibson, E. K.; Nace, G. A.; Stewart, C. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **1985**, 90, 3126-3144.
- (39) Galvez, N.; Barron, V.; Torrent, J. *Clays and Clay Minerals* **1999**, 47, 375-385.
- (40) Pailhe, N.; Wattlaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 1040-1047.
- (41) Galuza, A. I.; Beznosov, A. B.; Eremenko, V. V. *Low Temperature Physics* **1998**, 24, 726-729.
- (42) Liao, P. L.; Carter, E. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 20795-20805.
- (43) Glasscock, J. A.; Barnes, P. R. F.; Plumb, I. C.; Savvides, N. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 16477-16488.
- (44) He, Y. P.; Miao, Y. M.; Li, C. R.; Wang, S. Q.; Cao, L.; Xie, S. S.; Yang, G. Z.; Zou, B. S.; Burda, C. *Physical Review B* **2005**, 71.
- (45) Huo, L. H.; Li, W.; Lu, L. H.; Cui, H. N.; Xi, S. Q.; Wang, J.; Zhao, B.; Shen, Y. C.; Lu, Z. H. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 790-794.
- (46) Souza, F. L.; Lopes, K. P.; Longo, E.; Leite, E. R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 1215-1219.
- (47) Zhao, M. C.; Han, A. J.; Ye, M. Q.; Wu, T. T. *Solar Energy* **2013**, 97, 350-355.
- (48) Liu, L. L.; Han, A. J.; Ye, M. Q.; Zhao, M. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, 132, 377-384.
- (49) Wang, A.; Jolliff, B. L.; Haskin, L. A. *Journal of Geophysical Research-Planets* **1999**, 104, 8509-8519.
- (50) Kleinbohl, A.; Wilson, R. J.; Kass, D.; Schofield, J. T.; McCleese, D. J. *Geophysical Research Letters* **2013**, 40, 1952-1959.

- (51) Grotzinger, J. P.; Crisp, J.; Vasavada, A. R.; Anderson, R. C.; Baker, C. J.; Barry, R.; Blake, D. F.; Conrad, P.; Edgett, K. S.; Ferdowski, B.; Gellert, R.; Gilbert, J. B.; Golombek, M.; Gomez-Elvira, J.; Hassler, D. M.; Jandura, L.; Litvak, M.; Mahaffy, P.; Maki, J.; Meyer, M.; Malin, M. C.; Mitrofanov, I.; Simmonds, J. J.; Vaniman, D.; Welch, R. V.; Wiens, R. C. *Space Science Reviews* **2012**, *170*, 5-56.
- (52) Marshall, L. J. R.; Williams, J. R.; Almond, M. J.; Atkinson, S. D. M.; Cook, S. R.; Matthews, W.; Mortimore, J. L. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *61*, 233-241.
- (53) Kerker, M.; Scheiner, P.; Cooke, D. D.; Kratochvil, J. P. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *71*, 176-187.
- (54) Sanchez-Maranon, M.; Soriano, M.; Melgosa, M.; Delgado, G.; Delgado, R. *European Journal of Soil Science* **2004**, *55*, 551-565.
- (55) Elias, M.; Chartier, C.; Prevot, G.; Garay, H.; Vignaud, C. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2006**, *127*, 70-80.
- (56) Ryde, N. P.; Matijevic, E. *Applied Optics* **1994**, *33*, 7275-7281.
- (57) Gouadec, G.; Colomban, P. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, *53*, 1-56.
- (58) Massey, M. J.; Baier, U.; Merlin, R.; Weber, W. H. *Physical Review B* **1990**, *41*, 7822-7827.
- (59) Hart, T. R.; Adams, S. B. *Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids*; John Wiley: New York 1976.
- (60) Martin, T. P.; Merlin, R.; Huffman, D. R.; Cardona, M. *Solid State Communications* **1977**, *22*, 565-567.
- (61) McCarty, K. F. *Solid State Communications* **1988**, *68*, 799-802.
- (62) Rodriguez, R. D.; Sheremet, E.; Deckert-Gaudig, T.; Chaneac, C.; Hietschold, M.; Deckert, V.; Zahn, D. R. T. *Nanoscale* **2015**, *7*, 9545-9551.
- (63) Sagar, D. M.; Atkin, J. M.; Palomaki, P. K. B.; Neale, N. R.; Blackburn, J. L.; Johnson, J. C.; Nozik, A. J.; Raschke, M. B.; Beard, M. C. *Nano Letters* **2015**, *15*, 1511-1516.
- (64) Stehlik, S.; Varga, M.; Ledinsky, M.; Jirasek, V.; Artemenko, A.; Kozak, H.; Ondic, L.; Skakalova, V.; Argentero, G.; Pennycook, T.; Meyer, J. C.; Fejfar, A.; Kromka, A.; Rezek, B. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 27708-27720.
- (65) Jubb, A. M.; Allen, H. C. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 2804-2812.
- (66) Chen, L. Q.; Yang, X. F.; Chen, J. A.; Liu, J.; Wu, H.; Zhan, H. Q.; Liang, C. L.; Wu, M. M. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 8411-8420.
- (67) Rea, D. G. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1960**, *4*, 499-506.
- (68) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schuth, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 1222-1244.
- (69) Jia, C. J.; Sun, L. D.; Yan, Z. G.; You, L. P.; Luo, F.; Han, X. D.; Pang, Y. C.; Zhang, Z.; Yan, C. H. *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 4402-4407.
- (70) Eriksen, C. W.; Hake, H. W. *Journal of Experimental Psychology* **1955**, *50*, 153.
- (71) Mitra, S.; Das, S.; Mandal, K.; Chaudhuri, S. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 275608.
- (72) Wang, X. G. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47*, 2513-2517.
- (73) Murray, H. H. *Developments in clay science* **2006**, *2*, 7-31.
- (74) Stiers, W.; Schwertmann, U. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1985**, *49*, 1909-1911.
- (75) Fan, H. L.; Song, B. Z.; Yang, Z. Q.; Li, Q. X. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1100-1104.
- (76) Billinge, S. J. L.; Levin, I. *Science* **2007**, *316*, 561-565.
- (77) Majzlan, J.; Navrotsky, A.; Evans, B. J. *Physics and Chemistry of Minerals* **2002**, *29*, 515-526.
- (78) Torrent, J.; Barron, V. *Clays and Clay Minerals* **2003**, *51*, 309-317.
- (79) Lin, K.-F.; Cheng, H.-M.; Hsu, H.-C.; Hsieh, W.-F. *Applied physics letters* **2006**, *88*, 263117.
- (80) de Faria, D. L. A.; Lopes, F. N. *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *45*, 117-121.
- (81) deFaria, D. L. A.; Silva, S. V.; deOliveira, M. T. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, *28*, 873-878.

- (82) Owens, F. J.; Orosz, J. *Solid State Communications* **2006**, 138, 95-98.
- (83) Arora, A. K.; Rajalakshmi, M.; Ravindran, T. R.; Sivasubramanian, V. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, 38, 604-617.
- (84) Rajalakshmi, M.; Arora, A. K.; Bendre, B. S.; Mahamuni, S. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, 2445-2448.
- (85) Hiller, D.; López-Vidrier, J.; Gutsch, S.; Zacharias, M.; Nomoto, K.; König, D. *Scientific Reports* **2017**, 7, 863.
- (86) Richards, B. S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 1189-1207.
- (87) Mazzetti, L.; Thistlethwaite, P. J. *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, 33, 104-111.
- (88) Colomban, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, 43, 1529-1535.

CAPÍTULO 5

**Investigação de efeitos
associados na
determinação de
eflorescências em
têmpera e pintura
mural: dois estudos de
caso**

5.1. Eflorescências em pinturas contemporâneas e pintura mural: aspectos gerais

A conservação preventiva de bens culturais é uma área do conhecimento que visa o controle de fatores ambientais (como temperatura, umidade relativa, luminosidade, poluentes e proliferação de microorganismos) ¹ com o objetivo de minimizar o decaimento inevitável e irreversível previsto para qualquer bem material prolongando, assim, sua durabilidade e, dessa forma, cumprindo o papel de preservar seu valor cultural, social e histórico.² Para isso, abordagens de investigação como a identificação da natureza química dos materiais que o compõem, o acompanhamento da modificação das características físico-químicas desses materiais sob condições ambientais específicas, além da caracterização de seus produtos de degradação, tornam-se essenciais para a obtenção de informações que possibilitem a elaboração de estratégias adequadas para a conservação² e auxiliem em atividades de restauração do bens,³ quando estas se fizerem necessárias.

O processo de degradação que envolve o surgimento de eflorescências na superfície de pinturas (caracterizada pela alteração de sua aparência) é um termo que não é específico, uma vez que é observada uma vasta nomenclatura na descrição de processos de degradação que englobam diferentes fenômenos.⁴ Apesar disso, frequentemente alguns autores utilizam o termo *haze* (ou *hazing*)⁴⁻⁸ para englobar os diferentes fenômenos de alteração na aparência da superfície de obras de arte. Esse termo pode ser traduzido livremente para o português como “névoa” ou enevoamento, o que, de fato, sugere a consequente perda do aspecto original da superfície da obra, que adquire aparência turva com a evolução do processo de degradação. Na ausência de um termo específico em língua portuguesa para classificar o fenômeno, optou-se por utilizar o termo eflorescência de maneira genérica para tratar os processos de alteração na superfície das pinturas que serão apresentados nesta Tese.

Van Loon (2008)⁴ realizou uma compilação dos principais termos utilizados, em língua inglesa, para descrever o fenómeno de *hazing*. São eles: *blanching* (quebra física da superfície da pintura), *blooming* (migração de componentes liberados do interior da pintura para a sua superfície, geralmente precipitados de origem orgânica); *chalking* (ruptura do meio aglutinante devido suas interações com os pigmentos); *clounding*; *sweating* (ácidos graxos livres ou sabões metálicos eclodindo da tinta); *flooding/flotation*; *fading* ou *bleaching* (perda da cor de um pigmento); *whitening*; *crystallization*; *crazing*, *micro-fissures*, *microcracking* ou *micro-voids* (quebra física da tinta); *blushing*; *mold* ou *mildew* (relativo ao crescimento de microorganismos na superfície); *transferred images* ou *ghost images* (quando componentes da pintura são liberados e depositados do lado de dentro do vidro protetor, colocado à frente da pintura); *white surface depositions* (exsudatos); *precipitates* ou *crusts*. Apesar do termo *efflorescence* (traduzido na língua portuguesa como eflorescência) ser mais adequado especificamente para depósitos inorgânicos de sais solúveis na superfície das obras,⁴ verifica-se também, na literatura, o uso desse termo para descrever de maneira geral a migração de componentes da pintura ou de produtos de degradação, como por exemplo a ocorrência de expressões como “eflorescências de sabões metálicos” e “eflorescências de ácidos graxos livres”.^{9,10}

O conceito de biodeterioração de bens culturais pode ser definido como um processo geofísico e geoquímico de degradação, resultado de um complexo processo de interação entre microorganismos, substratos e o meio ambiente, que é favorecido em condições climáticas específicas como luminosidade, temperatura, umidade relativa, poluentes e, no caso de monumentos em áreas externas, também a chuva ácida.^{11,12}

É conhecido de micologistas que fungos possuem a habilidade de habitar, alterar e degradar a quase totalidade de materiais orgânicos e inorgânicos conhecidos,¹² no entanto,

pinturas de cavalete ou pinturas murais, quando apresentam componentes biodegradáveis (colas, gomas, ovo, celulose, etc) fornecem um meio consideravelmente mais propício para proliferação de microorganismos.¹³

A Tabela 5.1 apresenta a compilação¹¹ dos principais microorganismos encontrados em obras de arte e seus mecanismos de degradação.

Tabela 5.1. Microorganismos envolvidos na biodeterioração de construções arquitetônicas e obras de arte. Dados compilados por Dakal *et al.*, 2012¹¹ (tabela adaptada da referência 11).

Microorganismos	Tipo de deterioração	Mecanismo de deterioração
Cianobactéria	Deterioração química	Formação de biofilme; pátinas; crostas; alteração da cor; intemperismo biológico; formação de sais de cálcio e minerais secundários
Líquens	Deterioração química e mecânica	Extração de nutrientes da superfície da pedra; formação de oxalato; produção de ácidos carbônicos associado a intemperismo biológico; intrusões físicas em poros pequenos
Algas	Deterioração química	Formação de biofilme; crostas; alteração da cor
Musgos e hepáticas	Deterioração química	Perda de coloração; manchas verde-acinzentadas; extração de minerais da superfície da pedra
Bactérias nitrificantes e oxidantes de enxofre	Deterioração química	Formação de crostas pretas
Bactérias heterotróficas	Deterioração química	Formação de crostas; patinas; esfoliação; alteração da cor
Actinomicetos	Deterioração estética	Formação de pó verde esbranquiçado; patinas; eflorescências salinas brancas
Fungos	Deterioração química, mecânica e estética	Diagênese; alteração da cor; formação de oxalatos; intemperismo biológico e atividade quelante provocada por ácidos secretados; intrusão física ou penetração de hifas de fungos; desestabilização da estrutura da pedra
Bactérias redutoras de enxofre	Deterioração química	Conversão de sulfato em sulfito como uma fonte de nutrição

A metodologia atualmente empregada na investigação de biodeterioração em bens culturais inclui avançadas técnicas de biologia molecular capazes de identificar microorganismos envolvidos nos processos de degradação dos materiais. Apesar disso, observando o caráter preventivo das práticas de conservação que traz a necessidade de detecção em estágios iniciais de colonização, técnicas de microscopia óptica e eletrônica apresentam grande importância nas etapas preliminares de investigação.¹⁴ Da mesma maneira, podem ser destacadas técnicas espectroscópicas de caracterização molecular como a microscopia Raman^{15,16} e espectroscopia de absorção no infravermelho,¹⁷ capazes de identificar produtos de excreção (geralmente ácidos orgânicos como ácido oxálico e ácido cítrico)¹¹ em concentrações relativamente baixas. No caso da espectroscopia Raman, metodologias de preparo de amostra tem sido desenvolvidas para a investigação de células de microorganismos, como observado por Mikoliunaite *et. al* (2015)¹⁸ que estudou células de leveduras depositadas em diferentes substratos (ouro, vidro, silicone, SiO₂/Si e grafite pirolítico altamente orientado), observando aumento do sinal Raman quando células de levedura são depositadas em superfície de ouro.

No caso de pinturas murais, as condições climáticas que favorecem a proliferação de microorganismos (como alta umidade do meio) também favorece o surgimento de eflorescências salinas, o que justifica a frequente ocorrência desses dois processos de degradação como fenômenos associados.^{11,19-22} O surgimento de eflorescências salinas é resultado de repetidos ciclos de solubilização-recristalização aos quais os sais presentes no material, são submetidos em determinadas condições climáticas,²³ levando à formação de aglomerados salinos. Com o passar dos ciclos e consequente aumento do tamanho dos aglomerados, o processo de produção de eflorescências finalmente leva à ruptura e destacamento da camada pictórica,²⁴ provocando a deterioração física e estética da obra.

Como já foi mencionado, o surgimento de eflorescências em uma obra de arte pode apresentar diversas causas, o que dificulta a determinação do mecanismo envolvido no processo de degradação. A composição básica de tintas utilizadas na confecção de obras de arte consiste de pigmentos dispersos em aglutinantes,²⁵ que podem ser proteináceos (albumina do ovo, caseína e cola animal), gomas naturais e óleos vegetais.²⁶ A variedade na composição das tintas implica em uma vasta possibilidade de mecanismos de degradação. Esses processos podem envolver reações de oxidação a partir de radicais livres, quebra de ligações peptídicas devido à interação com a luz, hidrólise química ou ação microbiológica, além de possíveis reações químicas entre componentes orgânicos e inorgânicos da tinta.²⁵ Maior complexidade é ainda esperada no caso de pinturas contemporâneas, que frequentemente apresentam grande variedade de materiais em sua composição.⁶

Apesar do efeito danoso verificado pela colonização de pinturas por microorganismos, são descritos na literatura procedimentos utilizando determinados microorganismos não patogênicos para a limpeza e bio restauração de bens culturais (como monumentos, esculturas e pinturas afresco).^{27,28} Como exemplos podem ser citados o uso de bactérias redutoras de sulfato (*Desulfovibrio desulfuricans*) para a remoção de crostas de sulfato de cálcio em esculturas de mármore, remoção de sais de nitrato de monumentos de pedra pelo uso de bactérias redutoras de nitrato (*Pseudomonas stutzeri*) e o uso de bactérias como a *P. stutzeri* para a limpeza de eflorescências orgânicas (aglutinantes como caseína e cola animal) em afrescos.²⁷

O princípio no qual se baseia a aplicação de microorganismos para a remoção de substâncias proteicas (aglutinantes), geralmente presente em afrescos e têmperas, consiste na degradação do material por meio de biotensoativos que são liberados do metabolismo de microorganismos.²⁸ O uso de biotensoativos é uma alternativa bastante interessante do ponto

de vista da ciência da conservação, uma vez que representa uma alternativa aos métodos de limpeza baseados no uso de produtos químicos comerciais,^{29,30} que potencialmente podem oferecer riscos à integridade físico-química da obra.²⁸ A aplicação de substâncias químicas para a limpeza de obras de arte é assunto que causa grande preocupação devido às múltiplas possibilidades de interação e efeitos sinérgicos com os materiais presentes na obra, podendo desencadear processos de degradação.

Quando se trata da investigação de processos de degradação de pinturas a base de aglutinantes proteicos, verifica-se um número de publicações ainda pouco expressivo na literatura, ao contrário do observado para óleos vegetais.³¹⁻³⁶ Por esse motivo, pouco se conhece a respeito do comportamento de proteínas em camadas pictóricas, a partir do processo de secagem e envelhecimento da tinta.

A variação da concentração de água exerce forte influência sobre a estrutura tridimensional de proteínas. Em meio aquoso, a estrutura tridimensional de proteínas é estabilizada por uma série de interações entre os grupos aminoácidos que as constituem, como ligações de hidrogênio, ligações de enxofre, interações hidrofóbicas e eletrostáticas. Com a eliminação da água, as regiões que anteriormente encontravam-se preenchidas, tornam-se vazias, forçando as proteínas a se rearranjarem de forma a preencher esses espaços vazios.³⁷ Além desse rearranjo, também são previstas mudanças de conformação espacial devido à interação com o ambiente (luminosidade, poluentes) e com os demais componentes da pintura.

Em trabalho publicado por Elert *et. al* (2018),³⁸ abordando sistemas baseados em dosímetros recobertos por uma tinta produzida pela mistura de calcita e cola animal, os autores demonstraram que, devido a baixa solubilidade da calcita, a ligação dos grupos carboxílicos dos aminoácidos com o íon Ca^{2+} seria pouco provável e que, por esse motivo,

não seria esperada a incorporação da proteína pelos cristais de CaCO_3 . A fraca interação entre os íons Ca^{2+} e proteínas implicaria, consequentemente, na baixa estabilidade da proteína em condições de alta umidade e temperatura, o que levaria à sua migração para o exterior da camada pictórica.³⁸

Alguns trabalhos podem ser citados na experiência do nosso grupo de pesquisa com a caracterização de produtos de degradação de obras de arte. Em trabalho publicado em 2016, Puglieri *et al.*⁶ caracterizaram eflorescências observadas na obra “Incêndio” (1990), produzida por Emmanuel Nassar. Nesse estudo de caso, ácido palmítico (majoritariamente), ácido esteárico e ésteres metílicos (em menor quantidade) foram identificados como produtos de degradação da composição da tinta, através das técnicas de microscopia Raman, ATR-FTIR, SEM-EDS e GC-MS. Como conclusão desse trabalho, os resultados sugeriram o processo de degradação como resultado da migração de componentes da tinta, provavelmente influenciado por fatores ambientais como umidade e flutuações de temperatura. Já em trabalho publicado por De Faria *et al.*,² em 2013, a investigação de produtos de corrosão em esculturas policromáticas barrocas (utilizando como técnicas de caracterização a microscopia Raman, FTIR, EDX, XRD e SEM) revelou a presença de carbonatos e formiatos de chumbo como produtos de corrosão, chamando a atenção para a presença de poluentes como fatores micro ambientais responsáveis pelo processo de degradação na superfície da obra. Quando à investigação de processos de degradação desencadeados pela interação entre componentes de camada pictórica, pode ser citado o trabalho publicado em 2014 por Bernardino *et al.*,³⁹ que oferece interessante perspectiva no estudo do efeito de pigmentos MnO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre aglutinantes orgânicos. Nesse trabalho, foi demonstrada a aceleração do processo de degradação da gordura animal pelos pigmentos investigados, o que representou importante contribuição para esta área de estudo.

Neste Capítulo, serão apresentados resultados obtidos a partir de estudos de caso de processos de degradação observados na pintura contemporânea “Barco com bandeirinhas e pássaros” (1955, têmpera) de Alfredo Volpi e na pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal (séc. XVIII – XIX, elaborada por diferentes pintores, com técnicas de *secco* e *fresco*).

Por se tratar de um artista contemporâneo, cujas obras atingiram considerável popularidade em sua época, informações sobre a composição dos materiais utilizados por Alfredo Volpi na confecção de suas obras encontram-se disponíveis em entrevistas concedidas pelo autor a revistas de circulação nacional. É conhecido, por exemplo, o método de preparação de suas telas, baseado na mistura de gelatina (ou cola de boi) com carbonato de cálcio (ou sulfato de cálcio),⁴⁰ além do uso de tintas produzidas pelo próprio autor a partir da mistura de pigmentos inorgânicos e ovo (têmpera), com adição de óleo de cravo ou óleo damar (para acelerar o processo de secagem da tinta). Considerando a diversidade de materiais geralmente empregada por artistas contemporâneos, o conhecimento prévio das técnicas usadas representa uma grande vantagem na investigação de obras contemporâneas, sendo de fundamental importância para a compreensão dos resultados obtidos e fenômenos observados.

Nesse contexto, a presente Tese se propõe a investigar o fenômeno de degradação caracterizado por alterações superficiais em bens culturais, como pelo embranquecimento ou crescimento de material estranho na superfície de pinturas, com especial foco em estudos de caso envolvendo pinturas contemporâneas e pintura mural.

5.2. Resultados e discussão

5.2.1. Investigação da pintura em têmpera “Barco com bandeirinhas e pássaros”

As coletas de amostras para a investigação da natureza da eflorescência observada na obra “Barco com bandeirinhas e pássaros” de Alfredo Volpi (têmpera, 1955), pertencente ao Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC-USP), foram realizadas em duas campanhas de coleta, em 2013 e em 2016, de acordo com a necessidade de análises adicionais para o acompanhamento do processo de degradação em curso na obra. As coletas foram realizadas sob a orientação da restauradora Marcia Barbosa, do MAC-USP, assegurando um procedimento minimamente invasivo à pintura para a obtenção do material. A Fig. 5.1 apresenta a fotografia da pintura, juntamente com a imagem de microscopia óptica do material coletado (esbranquiçado e de consistência macia) que cobria a superfície da obra. Na imagem (Fig. 5.1, direita), são evidentes as partículas dos pigmentos amarelo e azul usados pelo artista.

Figura 5.1. Pintura “Barco com Bandeirinhas e pássaros” e imagem do microscópio óptico (aumento de 500x) do material eflorescente (direita).

Por se tratar de uma obra em têmpera sobre tela baseada, na mistura de um aglutinante proteico e pigmentos, a possibilidade da eflorescência se tratar de colonização por

microorganismos foi considerada. Essa hipótese, no entanto, foi descartada a partir da análise do material por microscopia óptica realizada pela micologista Alejandra Fazio, que não detectou a presença de estruturas morfológicas que pudessem ser atribuídas a espécies de fungo ou bactéria.

Uma amostra do material eflorescente da região azul da tela foi analisada por microscopia Raman (785 nm), sendo verificada a presença de substância proteica pela observação de bandas em regiões características dos grupos amida I, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$, amida III, $\nu(\text{CC})$ do anel aromático e $\nu(\text{CS})$ da cisteína (1666, 1445, 1367, 1309, 999 e 636 cm^{-1}), como destacado no espectro Raman mostrado na Fig. 5.2, além de bandas em 1086 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} , características das formas calcita e dolomita do CaCO_3 , respectivamente.⁴¹ A confirmação da natureza proteica da substância encontrada na eflorescência foi confirmada pela realização do teste qualitativo de Biureto.

Figura 5.2. Espectro Raman (785 nm) da amostra de eflorescência coletada da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”, de Alfredo Volpi. Tratamento de linha base de múltiplos pontos foi aplicado ao espectro, com o software Grams AI.

De acordo com as informações disponíveis sobre os aglutinantes e base de preparação das telas frequentemente usados pelo artista, pode-se considerar as seguintes possibilidades para a substância proteica encontrada nas eflorescências: gelatina, ovoalbumina ou cola de boi. A Fig. 5.3 apresenta os espectros Raman (785 nm) do material eflorescente em conjunto com os espectros de padrões das substâncias acima mencionadas.

Figura 5.3. (a) Espectros Raman (785 nm) da eflorescência coletada da obra “Barco com bandeirinha e pássaros” em dois diferentes pontos, e dos padrões de (b) gelatina, (c) ovoalbumina e (d) cola de boi.

O espectro Raman do material eflorescente (Fig. 5.3a) não apresentou correspondência com nenhum dos padrões analisados, no entanto, possíveis modificações na estrutura química e tridimensional da proteína devido ao envelhecimento do material usado na obra, podem justificar a dificuldade na sua identificação. Na literatura, o deslocamento de bandas

vibracionais (verificado por espectroscopia de absorção no infravermelho) para proteínas após a interação com carbonato de cálcio é descrito e atribuído à mudança de conformação da estrutura tridimensional da proteína devido à interação com CaCO_3 .³⁸ Esse fato poderia explicar as características espectrais observadas, uma vez que mesmo a busca na literatura não permitiu a identificação do padrão espectral Raman característico apresentado pelo material eflorescente.

Além de CaCO_3 (bandas Raman em 1086 e 1097 cm^{-1}), uma investigação mais detalhada do material eflorescente (por meio do registro de espectros Raman em diversos pontos da amostra) permitiu a identificação de sulfato de cálcio (CaSO_4 , 1007 cm^{-1})⁴² e dos pigmentos azul ultramarinho ($\text{Al}_6\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{S}_3\text{Si}_6$, 547 cm^{-1})⁴³ e sulfato de bário (BaSO_4 , 983 cm^{-1})⁴⁴ como mostra a Fig. 5.4.

Figura 5.4. Espectros Raman (785 nm) em diferentes pontos da amostra de eflorescência coletada da obra “Barco com bandeirinha e pássaros”.

Espectros Raman de um fragmento da camada pictórica azul da pintura “Barco com bandeirinhas e pássaros” (Fig. 5.5), por outro lado, confirmaram apenas a presença de BaSO_4

e azul ultramarinho como pigmentos, o que sugere que o CaSO_4 e o CaCO_3 , identificados no material eflorescente, não fazem parte da composição da camada pictórica, indicando a possibilidade de ter ocorrido migração de material da base de preparação da tela para a superfície da pintura, resultando na eflorescência observada.

Figura 5.5. Espectros Raman (785 nm) da camada pictórica azul da obra “Barco com bandeirinha e pássaros”.

Após o período aproximado de dois anos, uma segunda campanha de coleta de amostras foi realizada com o objetivo de complementar as análises feitas. No momento da coleta, entretanto, observou-se que, além da presença de eflorescências nas áreas azuis e aparente perda da coloração nessas regiões, ocorreram também perdas de coloração nas camadas pictóricas e vermelhas, evidenciando a evolução do processo de degradação.

Diferente do material coletado na primeira campanha de coleta (de textura macia e levemente aderido à superfície), as eflorescências observadas na segunda campanha de coleta apresentaram características distintas, com maior dureza e forte adesão à superfície.

O pigmento vermelho (que não havia sido analisado na primeira etapa da investigação), presente na eflorescência, foi identificado como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apresentando bandas Raman características em 224, 290, 408, 495, 610, e 1316 cm^{-1} , como é

mostrado na Fig. 5.6. As bandas em 982 e 1006 cm^{-1} correspondem a BaSO_4 e CaSO_4 , respectivamente.

Figura 5.6. Espectros Raman (785 nm) do pigmento vermelho presente na eflorescência da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”.

As amostras coletadas da superfície da pintura em fitas adesivas de carbono foram recobertas por ouro e analisadas por SEM. A micrografia SEM da amostra denominada Azul 1 (eflorescência coletada na superfície com camada pictórica azul) é mostrada na Fig. 5.7. A observação de aglomerados de microestruturas ovaladas e esféricas levantou a possibilidade de colonização por microorganismos, uma vez que as estruturas observadas apresentam morfologia bastante similar a leveduras.⁴⁵ Essa possibilidade foi reforçada uma vez que o espectro Raman registrado para a mesma amostra analisada por SEM (micrografias mostradas na Fig. 5.7), recoberta com ouro, apresentou bandas características de células de levedura (Fig. 5.8). A identificação foi realizada por meio da presença das bandas em 1195 cm^{-1} (carotenoides), 1260 e 1295 cm^{-1} (amida III), 1335 e 1361 cm^{-1} (DNA/RNA), 1391 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$), 1492 cm^{-1} (DNA/RNA), 1543 cm^{-1} (Trp, $\nu(\text{CC})$), e 1583 cm^{-1} (Trp, Phe e Tyr).^{18,46}

Figura 5.7. Micrografias SEM do material coletado da superfície da pintura (Azul 1), na camada pictórica azul da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”.

Figura 5.8. Espectro Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) do material eflorescente coletado na camada pictórica azul

(Azul 1) da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”. O espectro foi registrado após o recobrimento da superfície com ouro.

A análise dos materiais eflorescentes coletados nas demais regiões da pintura não apresentou os mesmos resultados obtidos para a região Azul 1, para a qual os resultados sugeriram a presença de levedura. Esse fato pode ser interpretado pela possibilidade de que a os microorganismos encontrava-se em fase final de colonização no momento da segunda campanha de coleta, diminuindo a probabilidade de serem encontrados microorganismos com baixa quantidade amostral (número de regiões nas quais as amostras foram coletadas, igual a 8). Além disso, é relatada na literatura a dificuldade de serem obtidos espectros Raman de leveduras, havendo a necessidade de se desenvolver metodologias específicas para promover a intensificação do sinal.¹⁸ Por esse motivo, é possível que tenha ocorrido intensificação do sinal Raman, devido ao recobrimento da amostra com ouro, resultando na obtenção do espectro apresentado na Fig. 5.8. Essa explicação é satisfatória para explicar a não obtenção de espectro semelhante para amostras não recobertas por ouro, entretanto, a explicação para a não obtenção de espectro característico nas demais amostras recobertas com ouro pode estar relacionada com a inexistência de leveduras nessas outras áreas.

É importante destacar que a identificação inequívoca de microorganismos por meio de espectroscopia Raman nem sempre é fácil, uma vez que diferentes células apresentam composição semelhante. Dessa forma, o resultado apresentado deve ser visto apenas como um indicativo preliminar, trazendo a necessidade da realização de análises microbiológicas para a confirmação da natureza microbiológica da eflorescência. Por esse motivo, amostras de material coletado nas regiões para as quais foram observados sinais mais evidentes de embranquecimento da pintura foram encaminhadas para análise microbiológica, em meio de cultura. Contudo, não foi observado crescimento de microorganismos mesmo após o período

de três semanas.

Na tentativa de entender o papel dos pigmentos no processo de degradação, foram analisadas amostras de pigmentos da obra “Pássaros de papelão” também de Alfredo Volpi, para a qual não foi observada degradação, confeccionada no mesmo ano (1955) utilizando a mesma técnica (têmpera). Assim como a obra “Barco com bandeirinhas e pássaros”, esta obra também é mantida na reserva técnica do MAC e, portanto, se pressupõe condições similares de acondicionamento das obras ao longo do período compreendido até a verificação do processo de degradação na pintura “Barco com bandeirinhas e pássaros”.

A análise de microscopia Raman do pigmento azul da obra “Pássaros de papelão” revelou azul ultramarinho como pigmento azul (547 cm^{-1}) e TiO_2 (anatase) como pigmento branco (143 cm^{-1}).^{47,48} Na comparação dos resultados, temos que, essencialmente, o que difere as regiões azuis das duas diferentes obras consiste na utilização de pigmento branco de natureza diferente (BaSO_4 para a obra “Barco com bandeirinhas e pássaros” e TiO_2 para a obra “Pássaros de papelão”). O espectro Raman obtido do pigmento azul da obra *Pássaro de papelão* é mostrado na Fig. 5.9.

Figura 5.9. Espectro Raman (785 nm) obtido do pigmento azul da obra “Pássaro de papelão”. Espectro característica de TiO_2 (anatase).

A alta estabilidade de aglutinantes em pinturas com pigmentos TiO_2 é relatada na literatura, sendo atribuída à forte interação do TiO_2 com grupos terminais NH_3^+ e COO^- proteínas.⁴⁹⁻⁵¹ O comportamento de aglutinantes na presença de BaSO_4 não é conhecido, no entanto, o emprego de TiO_2 como pigmento na obra “Pássaros de papelão” é coerente com a estabilidade verificada no estado de conservação da obra.

À parte dos fatores de inibição de eflorescência proporcionados pelo uso de TiO_2 como pigmento, convém ser levada em consideração a propriedade antibacteriana e fungicida do TiO_2 ,^{52,53} um aspecto também ainda pouco explorado na área de conservação,⁵⁴⁻⁵⁶ que talvez contribua para o bom estado de conservação verificado para a obra “Pássaros de papelão”.

Apesar de inconclusivo, devido a impossibilidade de identificação da substância proteica encontrada na eflorescência coletada na primeira campanha de amostragem, os resultados sugerem que o mecanismo de deposição de CaCO_3 e CaSO_4 na superfície da pintura está envolvido com a migração de aglutinante da camada de preparação da tela, por efeito de arraste, como é ilustrado no Esquema 1. Faz necessária a investigação da composição química da camada de preparação das pinturas analisadas para a complementação dos resultados.

Esquema 1. Migração de proteína (colágeno) para a superfície da pintura.

5.2.2. Investigação da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal (sec. XVII – XIX)

A colaboração com o grupo de pesquisa HERCULES (Laboratório de Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda) da Universidade de Évora, Portugal, motivada pela reconhecida experiência do grupo em estudos de património cultural e pela ótima infraestrutura que dispõem (devido ao grande investimento da União Europeia em estudos de conservação-restauração de património cultural), propiciaram a participação na investigação da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal.

Esta investigação foi realizada no contexto da restauração da pintura mural da Sala do Trono, devido à necessidade de dar suporte e fornecer informações sobre a composição dos materiais utilizados para a equipe responsável pela restauração da Sala (Diretoria Regional do Alentejo).

Em particular, nosso interesse se concentrou na problemática de degradação que se encontrava bastante avançada em determinadas regiões da pintura (ver mapa da Figura 3.4, “área degradada”), a princípio com características de eflorescências salinas.

Os microfragmentos de camada pictórica e eflorescências salinas foram analisados por espectroscopia Raman e FTIR, sendo ainda realizadas análises microbiológicas de manchas observadas no painel central da pintura (Tabelas 3.2 a 3.4).

As Fig. 5.10 a 5.13 apresentam as imagens de microscopia óptica de campo escuro e luz ultravioleta obtido dos microfragmentos coletados da área degradada da pintura mural.

Figura 5.10. Corte estratigráfico da camada pictórica azul (AP).

Figura 5.11. Corte estratigráfico da camada pictórica vermelha (VermP).

Figura 5.12. Corte estratigráfico da camada pictórica verde (VP).

Figura 5.13. Corte estratigráfico da camada pictórica vermelha (VermP).

As amostras de pigmentos azul (AP), amarelo (AmP), verde (VP) e VermP das áreas de eflorescências salinas da pintura, foram analisadas por microscopia Raman (785 nm).

A amostra AmP apresentou espectro Raman característico do pigmento amarelo PbCrO_4 (bandas em 338 e 840 cm^{-1})⁵⁷ como mostra a Fig. 5.14.

Figura 5.14. Espectro Raman (785 nm) do fragmento de pigmento amarelo da região degradada da pintura mural.

Por se tratar de uma pintura realizada no início do Século 18, a presença do pigmento PbCrO_4 denota a ocorrência de repintes posteriores à data de confecção da pintura, uma vez que este pigmento tem seu uso registrado pela primeira vez no início do Século 19.

A amostra AP apresentou espectro Raman característico do pigmento azul ultramarinho, com banda característica em 546 cm^{-1} ,⁵⁸ como mostra a Figura 5.15.

Figura 5.15. Espectro Raman (785 nm) do fragmento de pigmento azul da região degradada da pintura mural.

A amostra VermP apresentou espectro característico dos pigmentos vermelhos hematita (bandas em 223, 293, 408, 495, 610 e 1310 cm^{-1}) e HgS (bandas em 252, 284 e 343 cm^{-1}),⁵⁹ como são apresentados nas Fig. 5.16.

Figura 5.16. Espectros Raman (785 nm) do fragmento de pigmento vermelho da região degradada da pintura mural em diferentes pontos da amostra.

A amostra VP (pigmento verde) apresentou espectros característicos dos pigmentos azul ultramarinho (546 cm^{-1}), goetita (243, 298, 391 e 543 cm^{-1})⁶⁰ e PbCrO₄ (358 e 838 cm^{-1}), como são mostrados na figura 5.17.

Figura 5.17. Espectros Raman (785 nm) do fragmento de pigmento verde da região degradada da pintura mural.

Análises por μ -FTIR revelaram a presença de sulfato de cálcio (3525 e 3390 cm^{-1}),⁶¹ caulinita (1070 , 1099 e 1034 cm^{-1}),⁶² calcita (1441 e 1426 cm^{-1}) e óleo (1740 e 1560 cm^{-1})⁶³ na composição dos microfragmentos de pintura analisados (AmP, AP, VP e VermP). Além

disso, análises de eflorescências salinas (Fig. 5.18) presentes nas amostras apresentaram um dublete em 1441 e 1426 cm^{-1} , levantando a suspeita da presença de carbonato de cálcio amorfo em sua composição.⁶⁴ A confirmação da natureza da eflorescência, contudo, ainda necessita de confirmação. Resultados de μ -XRD do material presente nas eflorescências salinas foram obtidos (Fig. 5.19), porém não puderam ser analisados dentro do prazo de conclusão desta Tese, sendo, portanto apresentados aqui como objeto de futuras investigações.

Figura 5.18. Espectro μ -FTIR de eflorescências salinas coletadas nas regiões degradadas da pintura mural.

Figura 5.19. Difratogramas (μ -XRD) dos sais eflorescentes nas regiões degradadas da pintura mural (não analisado).

O estudo microbiológico da pintura mural realizado pela Dra. Tânia Rosado (laboratório HERCULES) pela inoculação das amostras em diferentes meios de cultura (Tabela 5.2). Foi verificado crescimento de culturas nos meios NA (Nutrient Agar) e MEA (Malt Extract Agar) e não foi observado para o meio ASM-1.

Maior incidência de contaminação foi apresentada pela amostra Bio Sais (coletada na região com eflorescência salina da pintura mural), o que é coerente com os danos estruturais observados na região degradada (destacamento das camadas de pintura). O método analisado permite a identificação de apenas 1% da população total de microorganismos, uma vez que nem todos os microorganismos são cultiváveis, levando à necessidade do uso de técnicas de biologia molecular para a identificação da população.^{11,65,66}

Tabela 5.2. Comunidades microbiológicas presente nas amostras coletadas nas regiões painel central e região degradada da pintura mural. A fotografia correspondente a cada região é mostrada na Tabela 3.2 e 3.4.

Amostra	Meio de cultura	
	NA	MEA
A01 Manchas pretas com suspeita de contaminação microbiológica
A02 Manchas pretas com suspeita de contaminação microbiológica
Bio Branco Manchas brancas com suspeita de contaminação microbiológica
Bio Castanho Manchas castanhas com suspeita de contaminação microbiológica
Bio Sais Eflorescências de aspecto salino com suspeita de presença de microorganismos

A análise de isolados microbiológicos dos meios de cultura apresentados na Tabela 6 revelou a presença de fungos (*Cladosporium* e *Penicillium* na forma de leveduras e filamentos) e bactérias (Bacilos), de acordo com o apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Isolados microbiológicos presentes nas amostras coletadas nas regiões painel central e região degradada da pintura mural.

Amostra	Observação macroscópica	Observação microscópica	Identificação
A01 A02 Bio castanho Manchas castanhas com suspeita de contaminação microbiológica			Bacilos
A01 A02 Bio castanho Manchas castanhas com suspeita de contaminação microbiológica			<i>Penicillium</i> sp.
Bio sais Eflorescências de aspecto salino com suspeita de presença de microorganismos			<i>Cladosporium</i> sp.

As amostras A01, A02 e Bio castanho (retiradas do painel central da pintura) apresentam contaminação pelos mesmos microrganismos, o qual pode ser responsável pelas manchas pretas e castanhas observadas na superfície da pintura (ver Tabela 1, Capítulo 2).

O não desenvolvimento de microrganismos para a amostra Bio branco, por outro lado, não é um resultado conclusivo para determinar a ausência de contaminação microbiológica, uma vez que o não crescimento (mesmo após o período de quatro semanas)

pode estar relacionado com o fato da população microbiológica existente pode não ser cultivável ou possuir desenvolvimento mais lento.

Os isolados de fungo foram caracterizados através das suas características macroscópicas e microscópicas, resultando na identificação de fungos do género *Cladosporium* e *Penicillium*. A identificação das espécies, contudo, não possível através da análise dos meios de cultura. Apesar disso, a determinação do género dos microorganismos detectados é considerada suficiente para a correlação com os danos estéticos e estruturais observados na pintura mural, fornecendo informações necessárias para que estratégias preventivas e de remediação possam ser estabelecidas estratégias de conservação e medidas de restauração futuras, a serem realizadas na obra.

Por fim, a população microbiológica identificada parece estar relacionada com os danos observados na pintura mural, sendo os fungos do género *Cladosporium* e *Penicillium* usualmente encontrados neste tipo de obras de arte e associados à presença de manchas, fissuras e destacamentos.⁶⁷

5.3. Referências bibliográficas

- (1) Cavicchioli, A.; de Faria, D. L. A.; Neves, C. A.; Antunes, M. T. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 131, 462-469.
- (2) de Faria, D. L. A.; Puglieri, T. S.; Souza, L. A. C. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, 24, 1345-+.
- (3) Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A.; Cavicchioli, A. *Vibrational Spectroscopy* **2014**, 71, 24-29.
- (4) Loon, A. v., University of Amsterdam 2008.
- (5) Ordonez, E.; Twilley, J. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, A416-A422.
- (6) Puglieri, T. S.; Lavezzo, A. S.; dos Santos, I. F. S.; de Faria, D. L. A. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, 159, 117-122.
- (7) Chua, L.; Hoevel, C.; Smith, G. D. *Heritage Science* **2016**, 4.
- (8) Pondelak, A.; Kramar, S.; Kikelj, M. L.; Skapin, A. S. *Journal of Cultural Heritage* **2017**, 28, 1-8.
- (9) Sawicka, A.; Burnstock, A.; Izzo, F. C.; Keune, K.; Boon, J. J.; Kirsch, K.; van den Berg, K. J. In *Issues in Contemporary Oil Paint*; van den Berg, K. J., Burnstock, A., de Keijzer, M., Krueger, J., Learner, T., Tagle, d. A., Heydenreich, G., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2014; pp 311-332.
- (10) Keune K, K. K., Boon J *Lead soap efflorescence in a nineteenth-century painting; appearance, nature and sources of materials*: Washington, DC, 2007; Vol. 19.

- (11) Dakal, T. C.; Cameotra, S. S. *Environmental Sciences Europe* **2012**, 24, 36.
- (12) Sterflinger, K. *Fungal Biology Reviews* **2010**, 24, 47-55.
- (13) Ciferri, O. *Applied and Environmental Microbiology* **1999**, 65, 879-885.
- (14) de los Rios, A.; Ascaso, C. *International Microbiology* **2005**, 8, 181-188.
- (15) Edwards, H. G. M.; Russell, N. C.; Seaward, M. R. D. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1997**, 53, 99-105.
- (16) Edwards, H. G. M.; Edwards, K. A. E.; Farwell, D. W.; Lewis, I. R.; Seaward, M. R. D. *Journal of Raman Spectroscopy* **1994**, 25, 99-103.
- (17) Amato, S. R.; Bersani, D.; Lottici, P. P.; Pogliani, P.; Pelosi, C. *Archaeometry* **2017**, 59, 1050-1064.
- (18) Mikoliunaite, L.; Rodriguez, R. D.; Sheremet, E.; Kolchuzhin, V.; Mehner, J.; Ramanavicius, A.; Zahn, D. R. *Scientific Reports* **2015**, 5.
- (19) Lepinay, C.; Mihajlovski, A.; Seyer, D.; Touron, S.; Bousta, F.; Di Martino, P. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2017**, 122, 116-127.
- (20) Adamiak, J.; Otlewska, A.; Gutarowska, B.; Pietrzak, A. *Acta Biochimica Polonica* **2016**, 63, 335-341.
- (21) May, E.; Papida, S.; Abdulla, H.; Tayler, S.; Dewedar, A. *Comparative studies of microbial communities on stone monuments in temperate and semi-arid climates*, 2000.
- (22) Laiz, L.; Recio, D.; Hermosin, B.; Saiz-Jimenez, C. In *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*; Ciferri, O., Tiano, P., Mastromei, G., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2000; pp 77-88.
- (23) Dei, L.; Mauro, M.; Bitossi, G. *Thermochimica Acta* **1998**, 317, 133-140.
- (24) Pinar, G.; Piombino-Mascali, D.; Maixner, F.; Zink, A.; Sterflinger, K. *Fems Microbiology Ecology* **2013**, 86, 341-356.
- (25) Tripković, T.; Charvy, C.; Alves, S.; Lolić, A. Đ.; Baošić, R. M.; Nikolić-Mandić, S. D.; Tabet, J. C. *European Journal of Mass Spectrometry* **2015**, 21, 679-692.
- (26) Colombini, M. P.; Modugno, F.; Giacomelli, M.; Francesconi, S. *Journal of Chromatography A* **1999**, 846, 113-124.
- (27) Cappitelli, F. In *The Open Conference Proceedings Journal*, 2016; Vol. 7.
- (28) Grimaldi, M.; Sprocati, A. R.; Perito, B., PhD Thesis in Sciences for the Conservation of Cultural Heritage-XXV cycle, 2013.
- (29) Colombo, A.; Gherardi, F.; Goidanich, S.; Delaney, J.; de la Rie, E.; Ubaldi, M.; Toniolo, L.; Simonutti, R. *RSC Adv.* **2015**, 5, 84879-84888.
- (30) Scarano, S.; Carretti, E.; Dei, L.; Baglioni, P.; Minunni, M. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, 85, 83-89.
- (31) Colombini, M. P.; Fuoco, R.; Giacomelli, A.; Muscatello, B. *Studies in Conservation* **1998**, 43, 33-41.
- (32) Odlyha, M.; Cohen, N. S.; Foster, G. M.; West, R. H. *Thermochimica Acta* **2000**, 365, 53-63.
- (33) van den Brink, O. F.; Boon, J. J.; O'Connor, P. B.; Duursma, M. C.; Heeren, R. *Journal of mass spectrometry* **2001**, 36, 479-492.
- (34) Duce, C.; Ghezzi, L.; Onor, M.; Bonaduce, I.; Colombini, M. P.; Tine, M. R.; Bramanti, E. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 402, 2183-2193.
- (35) Herrera, A.; Navas, N.; Cardell, C. *Talanta* **2016**, 155, 53-61.
- (36) Cardell, C.; Herrera, A.; Guerra, I.; Navas, N.; Simón, L. R.; Elert, K. *Dyes and Pigments* **2017**, 141, 53-65.
- (37) Karpowicz, A. *Studies in Conservation* **1981**, 26, 153-160.
- (38) Elert, K.; Herrera, A.; Cardell, C. *Dyes and Pigments* **2018**, 148, 236-248.
- (39) Bernardino, N. D.; Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A. *Vibrational Spectroscopy* **2014**, 70, 70-77.
- (40) Mori, E. K., Universidade de São Paulo.

- (41) Valenzano, L.; Noel, Y.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.; Ferrero, M.; Dovesi, R. *Theoretical Chemistry Accounts* **2007**, *117*, 991-1000.
- (42) Prieto-Taboada, N.; Gómez-Laserna, O.; Martínez-Arkarazo, I.; Olazabal, M. a. A. n.; Madariaga, J. M. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 10131-10137.
- (43) Clark, R. J. *Chemical Society Reviews* **1995**, *24*, 187-196.
- (44) Kaminskii, A.; Bohatý, L.; Becker, P.; Rhee, H.; Eichler, H.; Lux, O.; Koltashev, V. *Applied Physics B* **2011**, *105*, 363-378.
- (45) Wright, R. *Microscopy research and technique* **2000**, *51*, 496-510.
- (46) Agarwala, N. **2017**.
- (47) Bicchieri, M.; Nardone, M.; Russo, P.; Sodo, A.; Corsi, M.; Cristoforetti, G.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2001**, *56*, 915-922.
- (48) Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, *7*, 321-324.
- (49) Topoglidis, E.; Cass, A. E.; Gilardi, G.; Sadeghi, S.; Beaumont, N.; Durrant, J. R. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 5111-5113.
- (50) Si, P.; Ding, S.; Yuan, J.; Lou, X. W.; Kim, D.-H. *ACS nano* **2011**, *5*, 7617-7626.
- (51) Liu, S.; Meng, X.-Y.; Perez-Aguilar, J. M.; Zhou, R. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 37761.
- (52) Obidi, O.; Halverson, L. *JOM* **2016**, *68*, 1169-1174.
- (53) Huang, L.; Jing, S.; Zhuo, O.; Meng, X.; Wang, X. *BioMed research international* **2017**, *2017*.
- (54) Fonseca, A. J.; Pina, F.; Macedo, M. F.; Leal, N.; Romanowska-Deskins, A.; Laiz, L.; Gómez-Bolea, A.; Saiz-Jimenez, C. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2010**, *64*, 388-396.
- (55) La Russa, M. F.; Ruffolo, S. A.; Rovella, N.; Belfiore, C. M.; Palermo, A. M.; Guzzi, M. T.; Crisci, G. M. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *74*, 186-191.
- (56) De Filpo, G.; Palermo, A. M.; Rachiele, F.; Nicoletta, F. P. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2013**, *85*, 217-222.
- (57) Monico, L.; Janssens, K.; Hendriks, E.; Brunetti, B. G.; Miliani, C. *Journal of Raman Spectroscopy* **2014**, *45*, 1034-1045.
- (58) Osticioli, I.; Mendes, N. F. C.; Nevin, A.; Gil, F. P. S. C.; Becucci, M.; Castellucci, E. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, *73*, 525-531.
- (59) Burgio, L.; Melessanaki, K.; Doulgeridis, M.; Clark, R.; Anglos, D. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2001**, *56*, 905-913.
- (60) de Faria, D. L. A.; Lopes, F. N. *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *45*, 117-121.
- (61) Putnis, A.; Wnkler, B.; Fernandez-daz, L. **1990**.
- (62) Percival, H.; Duncan, J.; Foster, P. *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, *57*, 57-61.
- (63) Yu, X.; Van De Voort, F.; Sedman, J.; Gao, J.-m. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, *401*, 315-324.
- (64) Gunasekaran, S.; Anbalagan, G.; Pandi, S. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, *37*, 892-899.
- (65) González, J. M.; Saiz-Jiménez, C. *International Microbiology* **2005**, *8*, 189.
- (66) Portillo, M. C.; Gonzalez, J. M. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2009**, *25*, 1347-1352.
- (67) Capodicasa, S.; Fedi, S.; Porcelli, A. M.; Zannoni, D. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2010**, *64*, 727-733.

CAPÍTULO 6

Conclusões e encaminhamentos futuros

6.1. Conclusões

No que concerne aos resultados obtidos na investigação da propriedade óptica de cor de pigmentos hematita apresentados e discutidos nesta Tese, as técnicas de caracterização de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS-NIR em conjunto com a microscopia Raman possibilitaram esclarecer a questão central colocada na literatura sobre α -Fe₂O₃ quanto à origem da variação da cor desses pigmentos (de vermelho à púrpura), que frequentemente se limita à associação da propriedade de cor ao tamanho de partícula. Apesar da coerente associação da cor vermelha da hematita com a rocha sedimentar (tema amplamente discutido na literatura dedicada a investigações sobre o regolito marciano, por exemplo),¹ na qual o óxido é constituído por um aglomerado de partículas em escala submicrométrica, os resultados apresentados na presente Tese indicam a existência de outros fatores na determinação da cor. Isso foi visto pela constatação de variação na cor vermelha (percebida a olho nu e avaliada por métodos de parametrização da cor como o sistema Munsell e o sistema CIEL*a*b* (ou CIELab) no caso de partículas com tamanho e forma variados a partir dos dados de espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS-NIR), bem como efeitos de agregação de partículas submicrométricas observado para a hematita púrpura comercial CMcom, em concordância aos resultados já observados na literatura.

É importante lembrar que a motivação para a investigação de hematitas estava relacionada ao pigmento histórico *caput mortuum* (*resíduo inútil* em tradução livre), uma forma púrpura de óxido de ferro (III). As dificuldades em seu estudo iniciaram-se com a própria definição de sua cor: enquanto violeta descreve uma cor específica, associado a uma faixa espectral definida, a cor púrpura consiste da mistura de azul e vermelho (ou seja, duas absorções independentes na região visível do espectro), o que pode se dar em diferentes proporções; isso faz com que o que se chama de púrpura varie entre um vermelho escuro e o

roxo. Por outro lado, esse fato sugere que a cor do óxido esteja relacionada a diferentes intensidades de transições eletrônicas distintas no sólido as quais, como será detalhado a seguir, estão relacionadas ao modo como os átomos interagem o que, por sua vez, depende da cristalinidade e presença de defeitos de naturezas variadas e distorções da rede.

O grau de organização dos átomos presentes na estrutura cristalina do óxido de ferro deve, portanto, ser levada em conta, uma vez que diferenças na cristalinidade demonstraram influência nas propriedades ópticas das hematitas, fato que foi observado nos resultados de RD no UV-VIS-NIR e espectroscopia Raman de hematitas com diferentes características de cor e cristalinidade. Em outras palavras, o tamanho de partícula propriamente dito se mostrou como um fator que não é determinante para a cor de pigmentos de hematita, o que demonstra a importância da investigação de fatores intrínsecos à estrutura cristalina, como defeitos e distorções, quando se pretende compreender as propriedades ópticas de pigmentos dessa natureza.

A ausência de uma atribuição consolidada das transições eletrônicas características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na literatura é constatada quando se observa que ainda atualmente tanto a abordagem do campo cristalino, introduzida por Sherman e Waite (1985),² quanto a abordagem de transferência de carga, defendida por Pailhé *et al.* (2008),³ são usadas de maneira indiscriminada. Nesse sentido, os resultados apresentados nesta Tese oferecem uma importante contribuição confirmando a atribuição dada por Sherman e Waite (1985)² quanto à natureza das transições observadas na região do visível do espectro eletrônico da hematita, correspondendo a transições do campo cristalino, o que foi sugerido pela sensível alteração de posição e intensidade de bandas do espectro eletrônico com alterações na estrutura cristalina.

Por ser uma técnica vibrônica, sensível a eventuais alterações nas transições eletrônicas dos materiais, a espectroscopia Raman pode ser considerada uma técnica mais

favorável em relação à espectroscopia de absorção no infravermelho, que é frequentemente utilizada em estudos dedicados à investigação das propriedades ópticas de pigmentos hematita.^{4,5} A presença de bandas estreitas e a possibilidade da observação de modos vibracionais na região espectral abaixo de 400 cm^{-1} no espectro Raman (que não é possível quando se utiliza FTIR, como demonstrado na Fig. 6.1 abaixo), fazem a técnica bastante vantajosa na investigação das propriedades ópticas de óxidos de ferro. Essas vantagens são demonstradas, por exemplo, na diferenciação realizada entre distorções trigonais (refletidas pela intensificação do modo vibracional relacionado ao acoplamento de dois magnons em *ca.* 1560 cm^{-1} quando a excitação ocorre 1064 nm), defeitos tetraédricos (relacionado com a intensidade do modo em *ca.* 690 cm^{-1}) e defeitos cristalinos (relacionado com a intensidade do modo em *ca.* 660 cm^{-1} que é proibido por simetria (T_{1u}) na espectroscopia Raman) presentes na estrutura cristalina da hematita. O primeiro sobretom do modo em *ca.* 660 cm^{-1} aparece com grande intensidade em *ca.* 1310 cm^{-1} e em algumas situações muito mais intenso do que todas as outras bandas (modos fundamentais) do espectro. A origem desse comportamento não foi esclarecida, contudo, a magnitude da intensificação dessa banda quando a energia da radiação excitante aumenta (menores comprimentos de onda) sugere a existência de outros fatores além do efeito Raman ressonante, o que será objeto de investigações futuras.

Figura 6.1. Espectro ATR-FTIR (topo) e espectro Raman em $632,8\text{ nm}$ (abaixo) obtido para Hem1A.

Apesar de não ter sido possível a investigação da cristalinidade das amostras por XRD (devido à pequena quantidade de produto obtido nos processos de síntese empregados e dificuldade de acesso a equipamentos μ -XRD), a microscopia Raman ofereceu resultados satisfatórios na avaliação da cristalinidade quando realizada de forma comparativa entre amostras não aquecidas e suas alíquotas após tratamento térmico (por exemplo, no caso dos conjuntos de hematitas Hem1A e Hem1A900, e Hem2B e He2B950).

No caso da amostra Hem2B (microcubos de cor púrpura) havia uma aparente contradição nos resultados obtidos por microscopia Raman porque, apesar do grande tamanho de partícula (*ca.* 300 nm de aresta, o que pressupõe maior cristalinidade) apresentou maior largura de banda (ou seja, menor cristalinidade) em relação à amostra Hem1A (nanoesferas de cor vermelha), entretanto, o exame de micrografias SEM, sem recobrimento, obtidas para Hem2A que também apresentou microcubos, mostrou que a forma cúbica da hematita é de fato constituída por aglomerados de bastões, como já demonstrado na literatura⁶ de acordo com a Figura abaixo.

Figura 6.2. Diagrama esquemático mostrando a formação de microcubos a partir de nanobastões. As direções de crescimento dos cristais e seus respectivos planos são mostradas na parte inferior do esquema (Diagrama retirado da referência 6).⁶

Na avaliação do desempenho de equipamentos Raman portáteis na análise e diferenciação entre fases de óxidos de ferro amorfo, foi observado que, embora o equipamento Raman portátil testado possua capacidade analítica restrita quando comparado com o instrumento de bancada (devido a menor sensibilidade e resolução espectral), ele parece ser adequadamente sensível a diferentes fases nas amostras de óxido de ferro com baixa cristalinidade, quando operado a baixa potência.

A alta heterogeneidade das estruturas minerais defectivas causa dispersões nos padrões espectrais quando o microscópio Raman de bancada é usado, portanto, apesar da melhor qualidade espectral de cada espectro individual e alta resolução quando comparado ao equipamento portátil, é necessário registrar mais espectros para reproduzir o espectro médio de determinada área da amostra. Isso efetivamente significa que embora a qualidade espectral seja baixa no equipamento portátil, cada espectro é muito mais representativo na área de prova do que o espectro registrado com o equipamento de bancada. Além disso, foi demonstrado que dependendo da morfologia da amostra e reatividade característica da área amostrada, transições de fase para óxido de ferro amorfo e desidratação para goetita foi observada mesmo utilizando-se a menor potência de laser possível para o equipamento portátil.

Por outro lado, o equipamento portátil demonstrou ser mais sensível ao ajuste de foco, particularmente com fracos espalhadores de luz, gerando dessa forma artefatos que necessitam ser reconhecidos nas interpretações espectrais.

Finalmente, os resultados obtidos para as amostras empregando comprimentos de onda de excitação em 785 e 514,5 nm usando microscópio Raman de bancada, mostraram que o efeito do laser verde na amostra é mais pronunciado do que em 785 nm.

Os resultados aqui reportados claramente sugerem que grandes áreas de prova e

maiores comprimentos de onda podem ser desejáveis para análises de minerais impuros e de baixa cristalinidade, devido à minimização de mudanças que podem ser induzidas na amostra em consequência a altos níveis de irradiação laser utilizando-se radiação no visível.

Para muitos estudos terrestres na literatura, está claro que não há um único comprimento de onda de excitação de espectros Raman que seja mais adequado para amostras geológicas. O comprimento de onda que foi escolhido para o espectrômetro Raman miniaturizado a ser enviado na missão Exomars em 2020 é 532 nm, próximo a 514,5 nm, aqui empregado, o que se julga o melhor comprimento de onda para muitas moléculas alvo de interesse na missão (minerais de óxido de ferro e carotenoides).

Quanto à investigação de processos de degradação na pintura “Barco com bandeirinhas e pássaros” (1955, têmpera) de Alfredo Volpi e na pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, Portugal (séc. XVIII – XIX), os resultados obtidos chamam a atenção para a existência de aspectos sinérgicos e influência do microambiente na determinação de processos de degradação em sistemas de diferentes composições químicas.

Apesar do processo de degradação da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros” não ter sido completamente compreendido, os resultados sugerem a existência de processos associados na migração de aglutinantes da camada de preparação da tela que possivelmente propiciaram a proliferação de microorganismos, o que foi sugerido pela análise SEM e resultados de microscopia Raman.

A análise comparativa da composição química dos materiais empregados em outra obra “Pássaros de Papelão” (1955) confeccionada também por Alfredo Volpi utilizando a mesma técnica (têmpera) mas que não apresentava sinais de degradação, levantou a possibilidade da participação de TiO_2 (pigmento branco encontrado nas amostras coletadas da

obra) na inibição do processo de degradação por microorganismos devido à sua conhecida ação bactericida e fungicida,⁷ ainda pouco explorada na literatura dedicada a patrimônio cultural. Nesse sentido, a investigação realizada dá destaque à importância do conhecimento da natureza química dos materiais que podem apresentar diferentes susceptibilidades às características do microambiente (sinergia entre os componentes da obra e influência de fatores ambientais).

A não confirmação da colonização por microorganismos devida à pequena quantidade de material eflorescente presente na obra quando da primeira coleta na pintura “Barco com bandeirinhas e pássaros” destaca a importância do desenvolvimento de dispositivos de monitoramento sensíveis a estágios iniciais de colonização por microorganismos, além do acompanhamento de condições ambientais (como temperatura, umidade e luminosidade) nas reservas técnicas em que as obras são armazenadas.

As dificuldades encontradas para a elucidação dos processos de degradação da obra “Barco com bandeirinhas e pássaros” refletem a complexidade de composição química que os bens culturais geralmente apresentam. Nesse sentido, o uso de técnicas de caracterização molecular (como a espectroscopia Raman e de absorção de no infravermelho) é bastante vantajoso frente às técnicas de caracterização elementar que são usualmente empregadas na investigação de bens culturais.⁸⁻¹⁰

A investigação da pintura mural da Sala do Trono do Palácio Nacional de Mafra, por sua vez, permitiu a complementação da avaliação dos aspectos de composição química de sistemas envolvidos em processos de degradação, considerando a diferente composição química (técnicas de *fresco* e *secco*) em relação às pinturas contemporâneas analisadas. A associação de processos de degradação também foi observada na pintura mural, com as presenças de eflorescências salinas e microorganismos, provavelmente desencadeadas pelas

oscilações nas condições de climáticas no microambiente no qual a região degradada estava inserida.

De maneira geral, as contribuições em estudos de degradação de patrimônio apresentadas nesta Tese somente foram possíveis graças à parceria com Museus e esse fato chama a atenção para a importância desse tipo de interação entre Museus, órgãos públicos e laboratórios de pesquisa para o desenvolvimento e implementação de tecnologias dedicadas à resolução de problemas de ligados à preservação de patrimônio.

6.2. Encaminhamentos futuros

Como esperado, os estudos realizados no curso desta Tese não esgotaram os temas abordados e suscitaram novos questionamentos que serão objeto de pesquisas futuras.

Em relação à investigação dos fatores que determinam a cor de pigmentos de hematita, estudos mais aprofundados serão necessários para elucidar as alterações observadas nos espectros Raman e nos espectros de absorção no UV-VIS-NIR como, por exemplo, a intensificação da banda em *ca.* 1320 cm^{-1} (2 LO) que parece ser governada por mais fatores além do efeito Raman ressonante. Outro fato experimental a ser investigado é o fundo de luminescência observado nos espectros Raman quando a excitação ocorre em 1064 nm, que parece ser intensificado após o tratamento térmico das hematitas sintéticas e comercial (CMcom) e que parece ter relação com a banda 2LO. Técnicas como μ -XRD, XANES serão usadas para investigar variações na organização atômica na estrutura cristalina de hematitas de diferentes procedências, o que poderá ser substancial para melhorar a compreensão das mudanças observadas nos espectros Raman e de absorção UV-VIS-NIR que não puderam ser completamente compreendidas, ampliando o entendimento dos fatores que determinam as propriedades ópticas desses compostos.

Um dos itens que constavam do projeto original de pesquisa era o monitoramento de ambientes de reservas técnicas e salas de exibição de museus na busca por alertas sobre a presença de microorganismos, o que seria feito com monitores desenvolvidos em projetos de pesquisa anteriores. Esse é certamente um tópico a ser abordado no futuro, como também o é a identificação dos microorganismos (fungos e bactérias) através de metagenômica, a qual contorna em grande parte o problema associado à limitação dos métodos de cultivo usados que são eficazes em menos do que 5% das espécies presentes. Finalmente, pretende-se investigar se efetivamente o TiO_2 tem propriedades bactericidas e fungicidas quando empregado em pinturas.

- **Policromia em mármore**

A investigação da prática de policromia em esculturas greco-romanas havia sido proposta inicialmente neste trabalho, porém não pode ser desenvolvida devido às dificuldades de acesso a peças originais do período. Apesar disso, alguns ensaios foram realizados razão pela qual esse tópico está incluído no Item Encaminhamentos Futuros tendo, inclusive, em vista a relevância do assunto.

Como já foi destacado anteriormente nesta Tese, alterações no aspecto estético de uma obra de arte que se manifestam em sua superfície vão muito além da formação de eflorescências e incluem, por exemplo, modificações em sua coloração.¹¹

Uma discussão que atualmente ganhou visibilidade é a questão da policromia em esculturas produzidas no período Helenístico (entre os séculos IV a.C e II a.C) , em especial as greco-romanas, feitas em mármore.¹² É possível que o aprimoramento de recursos digitais,

que permitem a geração de imagens de como teriam sido originalmente produzidas tais esculturas, tenha um papel significativo no recrudescimento dessa questão.

Longe de ser um tópico recente, a policromia em mármore já vem sendo objeto de discussões entre especialistas da área há dois séculos^{13,14} e provavelmente ainda será tema de muito debate em função das dificuldades de se comprovar cientificamente se esculturas clássicas eram ou não policromadas.

Se, por um lado, há amplas evidências de policromia em diversos substratos, como madeira e terracota, esse não é o caso quando se trata de esculturas em mármore que não fazem parte de um contexto arquitetônico ou de baixos-relevos, como os existentes em sarcófagos e painéis, conforme bem colocado por Bell.¹³

Figura 6.3. Objetos policromados em mármore (Museu Nacional de Roma). À esquerda: inscrição funerária em baixo relevo com pigmento vermelho (Roma, via Portuense, catacumbas de Monteverde, século III AD). À direita: baixo-relevo mitraico, século III AD, com policromia e douração.

Figura 6.4. Sarcófago em mármore branco com policromia da segunda metade do século III AD (Museu Nacional de Roma).

No que diz respeito especificamente às esculturas greco-romanas, são poucos os exemplos de possível policromia quando se considera o vasto número de peças existentes nos vários museus europeus. O número de estudos científicos que podem ser considerados seriamente não é grande e dentre eles pode-se citar a investigação da peça *Cabeça de Treu*, descoberta em Roma em 1884 e adquirida em seguida pelo Museu Britânico.¹⁵ Ainda assim, nem os autores atestam a autenticidade da obra, apesar de concluírem que “*As escassas, quase invisíveis, quantidade de azul egípcio e laca orgânica rosa que restaram são um improvável resultado de uma falsificação bem sucedida, dando forte suporte à autenticidade da escultura*”.

Na expressiva quantidade de esculturas romanas à exposição em alguns dos mais importantes museus italianos (Museu Nacional Romano, Museu do Vaticano, Galleria degli Uffizi e Museus Capitolinos) há raros exemplos do que se pode considerar policromia e, mesmo assim, aparentemente restritas ao cabelo (Fig. 6.5). Nos raros exemplos de policromia em vestes, por exemplo, não se pode descartar que sejam resultado de uma intervenção posterior, como é o caso da escultura abaixo (Fig. 6.6), pertencente ao Museu Nacional Romano (Roma, Itália) na qual curiosamente não há vestígio de pigmentação na parte posterior da peça.

Figura 6.5. Esculturas em mármore com sinais de pigmentação na região do cabelo. À esquerda: Estátua de Ísis (Museu Nacional Romano); à direita: cabeça feminina (Museu do Vaticano).

Figura 6.6. Escultura em mármore de figura feminina, mostrando pigmentação nas vestes que não está presente na parte anterior da peça (Museu Nacional Romano).

Com frequência, são observadas áreas pigmentadas em tons amarelo-alaranjados ou marrons, como mostrado na Fig. 6.7 abaixo, entretanto, essas áreas não estão relacionadas com pigmentação de pele, vestes, cabelo etc., estendendo-se por toda a peça. Parece ser mais provável que essa coloração decorra da contaminação da superfície em peças que ficaram enterradas por muitos anos, de sua limpeza através de procedimento inadequado ou então da aplicação de algum produto visando a preservação da obra.

Figura 6.7. Exemplos de esculturas em mármore com pigmentação de origem desconhecida (as esculturas da parte de cima pertencem às coleções do Museu do Vaticano (esquerda) e Museu Nacional Romano (direita); na parte de baixo: Galeria da Academia de Belas Artes de Florença (esquerda) e Galleria degli Uffizi (direita).

De fato, em muitas esculturas, observa-se a presença de uma camada de coloração amarelada, avermelhada ou marrom (pátina) chamada de *scialbatura*. A origem dessa camada rica em oxalato foi motivo de investigações e as principais hipóteses aceitas eram que (i)

decorreria de modo direto ou indireto de tratamento de proteção aplicado sobre o mármore,¹⁶ (ii) que seria o remanescente de policromia originalmente aplicada sobre a peça¹⁶ ou (iii) resultaria da ação de microorganismos.¹⁶ Apesar da natureza específica da ação ainda ser motivo de discussão, parece ser consenso hoje que a *scialbatura* decorre da biodeterioração do mármore. Além disso, é possível que os romanos tenham aplicado óleos ou cera sobre as esculturas para aumentar seu brilho¹³, o que poderia causar seu escurecimento pela oxidação das substâncias orgânicas ou proliferação de microorganismos ou, ainda, que as esculturas tenham sido manipuladas das mais variadas formas ao longo dos séculos para atender gostos estéticos específicos. A descoberta da cabeça feminina em mármore policromada em escavações da Basílica Noniana em Herculano (batizada de *Amazona*)¹⁷ vem sendo tomada como prova de que as esculturas romanas (incluindo as em mármore) eram via de regra policromadas, entretanto, a discussão continua, uma vez que (entre outros argumentos) a ausência de citações de Plínio, Vitruvius ou de outros grandes autores do período, sobre cores em esculturas tem um peso histórico importante.

Apesar de não ter sido possível explorar essa questão nesta Tese, certamente é um tópico a ser investigado em etapas futuras, devido aos imensos desafios acadêmicos e técnicos associados a ela.

6.3. Referências bibliográficas

- (1) Catling, D. C.; Moore, J. A. *Icarus* **2003**, *165*, 277-300.
- (2) Sherman, D. M.; Waite, T. D. *American Mineralogist* **1985**, *70*, 1262-1269.
- (3) Pailhe, N.; Wattlaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 1040-1047.
- (4) Mohammadikish, M. *Ceramics International* **2014**, *40*, 1351-1358.
- (5) Marshall, L. J. R.; Williams, J. R.; Almond, M. J.; Atkinson, S. D. M.; Cook, S. R.; Matthews, W.; Mortimore, J. L. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *61*, 233-241.
- (6) Mitra, S.; Das, S.; Mandal, K.; Chaudhuri, S. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 275608.
- (7) Obidi, O.; Halverson, L. *JOM* **2016**, *68*, 1169-1174.

- (8) Lehmann, R.; Wengerowsky, D.; Schmidt, H. J.; Kumar, M.; Niebur, A.; Costa, B. F. O.; Dencker, F.; Klingelhöfer, G.; Sindelar, R.; Renz, F. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* **2018**, 1-6.
- (9) Calligaro, T.; Gonzalez, V.; Pichon, L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2015**, 363, 135-143.
- (10) Kanngießner, B.; Malzer, W.; Mantouvalou, I.; Sokaras, D.; Karydas, A. G. *Applied Physics A* **2012**, 106, 325-338.
- (11) Loon, A. v., University of Amsterdam 2008.
- (12) Panzanelli, R.; Schmidt, E. D.; Lapatin, K. D. *The color of life: polychromy in sculpture from antiquity to the present*; Getty Publications, **2008**.
- (13) Bell, J. *RSA Journal* **1860**, 9, 420.
- (14) LE NEVE FOSTER, P.; SANDFORD, F.; Dahlke, J. G.; MILMAN, H.; WESTMACOTT, R.; LEIGHTON, J.; BLAKE, B. *The Journal of the Society of Arts* **1861**, 9, 437-448.
- (15) Verri, G.; Oppen, T.; Deviese, T. *British Museum technical research bulletin* **2010**, 4, p. 39-54.
- (16) Del Monte, M.; Sabbioni, C.; Zappia, G. *Science of the Total Environment* **1987**, 67, 17-39.
- (17) Beale, G.; Earl, G. *International Archives of Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences* **2010**, 38(5).

Apêndice A

Tabela com os traços dos pigmentos de hematita analisados com seus respectivos códigos Munsell

Hem1A 7,5R 3/6 (dark red)	Hem1A900 5R 2,5/6 (red)	Goe250 10R 5/8 (red)	CCPurple 7,5R 4/4 (weak red)
Hem1B 10R 4/6 (red)	HemP 2,5YR 5/8 (red)	Goe500 10R 4/6 (red)	CMViolet 10R 5/8 (red)
Hem2A 2,5YR 4/6 (red)	HemAl 2,5YR 4/8 (red)	Goe750 10R 3/6 (dark red)	CMMarocco 2,5YR 3/2 (dusky red)
Hem2B 7,5R 4/3 (weak red)	Hem2B950 5R 4/2 (weak red)	Goe1000 10R 3/2 (dusky red)
HemD 10R 4/8 (red)	HemNat 2,5YR 3/2 (dusky red) 10R 2,5/1 (redd. black)
CMCom 10R 3/2 (dusky red)	CMCom870 10R 3/2 (dusky red)		

Apêndice B

Resultados da análise EDS dos pigmentos naturais púrpuras (recobrimento com platina).

- *CMViolet*

- *CMViolet*

• Marroco

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Isabela Ferreira Sodré dos Santos

Data de nascimento: 25 de novembro de 1988

Campinas, São Paulo, Brasil

EDUCAÇÃO

Colégio Politécnico Bento Quirino

Curso: Ensino médio e técnico, com habilitação em Química

Campinas - SP

Período: janeiro / 2003 a dezembro / 2005

Universidade de São Paulo – Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras

Curso: Bacharelado em Química com habilitação em Química Forense

Ribeirão Preto – SP

Período: janeiro / 2007 a dezembro / 2010

Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Curso: Mestrado em Ciências (Química)

São Paulo – SP

Período: fevereiro / 2011 a agosto / 2013

OCUPAÇÃO

Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Bolsista de Doutorado, CNPq, processo 159176/2013-1

Programa: Química

Vigência da bolsa: 09/2013 a 08/2017

Orientadora: Dalva Lúcia Araújo de Faria

PARTICIPAÇÃO EM CONFERÊNCIAS E CONGRESSOS

- 9th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, 2017, Évora, Portugal. I. F. S. dos Santos, D. L. A. de Faria, A. Cardoso, M. Gil e A. Candeias. *Infrared and Raman micro spectroscopy investigation of a 18th-19th c. mural painting at the National Palace of Mafra: a preliminary study* (apresentação de poster).
- V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), 2017, Campos do Jordão, SP. I. F. S. dos Santos e D. L. A. de Faria. *De vermelho à púrpura: a espectroscopia Raman na investigação do espectro eletrônico de pigmentos de hematita* (apresentação de pôster).
- V Congresso Latino Americano de Arqueometria, 2016, São Paulo, SP. I. F. S. dos Santos e D. L. A. de Faria. *Estudo espectroscópico de pigmentos históricos: revisitando caput mortuum* (apresentação de pôster).
- IV Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), 2015, Juiz de Fora, MG. F. S. dos Santos, I. Hutchinson, R. Ingley, H. G. M. Edwards e D. L. A. de Faria.

Avaliação do desempenho de equipamento Raman portátil no contexto de exploração extraterrestre do solo de Marte (apresentação de pôster).

- XXIV International Conference on Raman Spectroscopy, 2014, Jena, Alemanha. T. S. Puglieri, I. F. S. dos Santos, A. S. Lavezzo, E. Kajiya, M. Barbosa e D. L. A. de Faria. *Investigation of Efflorescences Formed on Brazilian Contemporary Paintings* (Congresso).

- III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), 2013, Fortaleza, CE. I. F. S. dos Santos e M. L. A. Temperini. *A influência das condições de síntese na morfologia e na estrutura dos produtos da oxidação de anilina por persulfato de amônio* (apresentação de pôster).

- Applications of Synchrotron Radiation for Environmental and Earth Sciences, 2014. Campinas – SP. Ouvinte (Encontro).

- 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia, SP. I. F. S. dos Santos e M. L. A. Temperini. *Caracterização estrutural dos materiais esféricos obtidos da oxidação de anilina com persulfato de amônio em pH 4,5* (Apresentação de pôster).

- II Congresso Institucional do IQ-USP, 2011, Guarujá, SP. I. F. S. dos Santos e M. L. A. Temperini. *Oligômeros de anilina - Estudo da influência de parâmetros de sínteses* (apresentação de pôster).

- II Encontro nacional de Química Forense, 2010, Ribeirão Preto, SP. J. A. Velho, A. T. Bruni, F. P. Domingues, B. Possato, D. M. Furlan, A. V. M. Fernandes, G. R. Daniel, G. K. S. Alcântara, I. F. S. dos Santos L. P. Marques, L. R. Zanão, Y. A. P. de Andrade. Análise de distância de disparos por residuografia em anteparos: o que o CSI não conta (apresentação de pôster).

- II Encontro nacional de Química Forense, 2010, Ribeirão Preto, SP. J. A. Velho, A. T. Bruni, F. P. Domingues, B. Possato, D. M. Furlan, A. V. M. Fernandes, G. R. Daniel, G. K. S. Alcântara, I. F. S. dos Santos L. P. Marques, L. R. Zanão, Y. A. P. de Andrade. O ensino grafodocumentoscópico para alunos do curso Química Forense (apresentação de pôster).

ARTIGOS PUBLICADOS

- Thiago S. Puglieri, Ariane S. Lavezzo, Isabela F. S. dos Santos, Dalva L. A. de Faria. *Investigation on the hazing of a Brazilian contemporary painting*. Spectrochim. Acta. A Mol Biomol Spectrosc. 2016, 159, 117-22.

- Isabela F.S. dos Santos, Ian Hutchinson, Richard Ingley, Howell G.M. Edward, Dalva L.A. de Faria. *Amorphous iron oxides investigated by portable and bench-top Raman spectrometers: An extraterrestrial analytical perspective*. Vibrational Spectroscopy, 2016, 87, 20–26.

ESTÁGIOS NO EXTERIOR

- Instituição: University of Leicester, Reino Unido

Bolsa concedida pelo programa Ciências sem fronteiras, processo número 249499/2013-4

Modalidade: Doutorado Sanduíche no Exterior – SWE

Período: 01/08/2014 a 31/12/2014.

- Instituição: Universidade de Évora, Portugal

Estágio apoiado financeiramente pelo Laboratório de Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda (HERCULES) da Universidade de Évora

Período: 03/05/2017 a 27/07/2017.

OUTRAS ATIVIDADES

Estágio no programa de aperfeiçoamento de Ensino – PAE

Disciplina: QFL 0137 – Química Geral

Nº USP do Supervisor: 1549414 - Mauro Carlos Costa Ribeiro

Início: 01/02/2016 Fim: 30/06/2016

Estágio no programa de aperfeiçoamento de Ensino – PAE

Disciplina: QFL0230-3 - Química Analítica

Nº USP do Supervisor: 76311 - Lucio Angnes

Período: 01/07/2015 Fim: 30/11/2015

Organização de evento

III Curso de Espectroscopia Vibracional Raman Prof. Oswaldo Sala (Vibros III)

Instituto de Química - USP

Período: 20 a 23 de julho de 2015.