

ESPECTROSCOPIA RAMAN: UMA NOVA LUZ NO ESTUDO DE BENS CULTURAIS

*Dalva Lúcia A. de Faria**

*Marisa C. Afonso***

*Howell G.M. Edwards****

FARIA, D.L.A.; AFONSO, M.C.; EDWARDS, H.G.M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo, 12: 249-267, 2002.*

RESUMO: Novas tecnologias vêm sendo cada vez mais empregadas no estudo de problemas ligados ao patrimônio histórico cultural e entre elas a espectroscopia Raman ocupa lugar de destaque por se tratar de uma técnica não destrutiva e bastante específica, que proporciona uma quantidade muito grande de informações sobre o objeto em análise. Este texto apresenta uma descrição concisa da técnica, suas principais características e limitações, bem como de suas potencialidades. É ainda apresentada uma breve revisão sobre suas aplicações no campo da arqueologia com especial destaque às investigações envolvendo o patrimônio histórico brasileiro.

UNITERMOS: Raman – Arqueometria – Pigmentos – Biomateriais – Espectroscopia.

Introdução

O uso de métodos físico-químicos de análise em bens culturais é relativamente recente; eles vêm sendo cada vez mais empregados em função da necessidade de se ter uma caracterização dos materiais que amplie o conhecimento científico sobre os bens, que permita a escolha de procedimentos adequados quando se tratar de conservação e/ou restauração de peças e que também possibilitem uma melhor compreensão de mecanismos de

degradação de objetos que constituem patrimônio histórico-cultural.

A par desse aspecto, essas técnicas vêm dando importantes contribuições em termos de datação (Aitken 1997), determinação de composição (Pollard 1996) e origem de matéria-prima usada (Calligaro 2000), assim como da tecnologia empregada, o que tem desdobramentos interessantes, como a verificação de autenticidade de objetos (Edwards 1995a).

Dentre essas metodologias, as técnicas espectroscópicas ocupam lugar de destaque e, mais recentemente, um número crescente de trabalhos onde a espectroscopia Raman é usada na resolução de problemas ligados à arte e à arqueologia tem aparecido na literatura (Edwards 2002) o que faz com que, hoje, essa técnica seja reconhecida como a mais eficaz no estudo de bens culturais, na medida em que é sensível, reprodutível, não-destrutiva e pode ser utilizada

(*) Laboratório de Espectroscopia Molecular. Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

(**) Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo.

(***) Department of Chemical and Forensic Sciences, University of Bradford, UK.

para medidas *in situ* de componentes com dimensões de cerca de 1 μm .

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada na determinação da natureza de pigmentos em papiros (Burgio 2000), manuscritos (Edwards 2001), pinturas (Burgio 2001) e cerâmicas (Clark 1998). O conhecimento da composição desses pigmentos tem como interesse direto a possibilidade de sua utilização como mais um recurso para a autenticação de obras de autoria duvidosa ou datação imprecisa, além de possibilitar uma melhor compreensão sobre a metodologia de preparação e uso desses materiais, o que tem inegável valor histórico-cultural.

Vernizes e aglutinantes também têm sido estudados (Vandenabeele 2000), principalmente com o objetivo de entender melhor os processos de interação com outras substâncias presentes no objeto (como substrato ou outros pigmentos) e de degradação desses materiais. Objetos de resina (Edwards 1999a), marfins (Edwards 1995a), gemas (Andreev 2001), produtos de corrosão (McCann 1999) e vidros (Edwards 1998) também estão entre os vários tipos de problemas que podem ser abordados pela técnica.

Particularmente no que concerne à arqueologia, as questões que vêm sendo abordadas do ponto de vista químico usualmente ocupam três categorias: datação, conservação e determinação da composição das amostras, das quais apenas a primeira ainda não forneceu resultados satisfatórios, uma vez que até o presente não foi possível desenvolver uma metodologia voltada para datação, apesar de tentativas terem sido feitas usando dentes (Bertoluzza 1997) e vidros (Bertoluzza 1995).

No que diz respeito à conservação, a progressiva deterioração que sofrem as peças de coleções em museus torna imperativo um conhecimento detalhado desses processos. Esse conhecimento é também fundamental na determinação dos materiais a serem empregados em restauração, ou mesmo do procedimento a ser adotado para preservação das obras. Nesse sentido, importantes informações têm sido obtidas a partir de estudos por espectroscopia Raman da degradação de biomateriais de uma maneira geral (Edwards 1996) e, em particular, de afrescos e murais por líquens (Edwards 1999b).

Espectroscopia Raman

As técnicas de espectroscopia estão baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria e são, sem dúvida alguma, os instrumentos mais eficazes na caracterização de materiais em qualquer campo do conhecimento. Dependendo da energia da radiação empregada, é possível obter informações sobre diferentes propriedades do sistema (Fig. 1). Assim, o uso de radiação na região do ultravioleta ou do visível (UV-Vis) muda a energia dos elétrons em moléculas e íons (o que confere cor aos objetos), ao passo que radiação no infravermelho altera as vibrações dos átomos nessas espécies químicas. Quando se incide radiação policromática sobre uma determinada amostra é possível registrar quais componentes dessa radiação são absorvidas por ela, já que essa absorção não se dá de forma contínua, mas ocorre para valores específicos de energia. É por isso que se diz que a energia armazenada na matéria somente pode assumir determinados valores (isto é, ela é quantizada) e seu aumento ou diminuição também se dá através de quantidades discretas (*quantum* de energia). O espectro corresponde ao registro gráfico dos componentes absorvidos em função da energia da radiação que é expressa em número de ondas (cm^{-1}) no caso da espectroscopia vibracional.

Apesar de a espectroscopia de absorção no UV-Vis ser uma técnica bastante difundida, o espectro correspondente apresenta bandas largas e a obtenção de informações específicas em amostras de natureza desconhecida é extremamente difícil. Nesse sentido, a espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) é um recurso bastante valioso na caracterização de materiais, porque as vibrações dos átomos acontecem em valores específicos de frequência, característicos dos grupos funcionais que constituem a espécie química. Assim, vibrações referentes aos íons sulfato, carbonato, fosfato, nitrato etc. aparecem em faixas de frequência características, permitindo a fácil identificação desses íons; do mesmo modo, vibrações envolvendo grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $\equiv\text{C}-\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, aromáticos etc., também apresentam absorções em regiões características, o que possibilita obter um espectro que é específico de um determinado composto. Alterações na intensidade e/ou deslocamentos nas bandas de

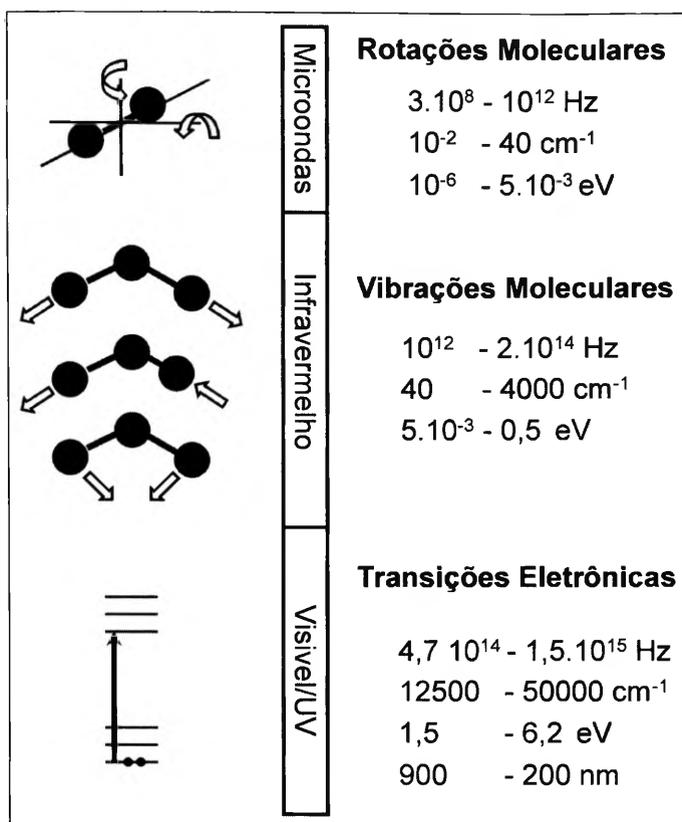


Fig. 1 – Espectro de radiação eletromagnética e técnicas espectroscópicas associadas a cada região espectral, definidas em diferentes unidades de energia.

absorção também são bastante úteis na compreensão de efeitos de interação dos compostos com outras substâncias ou mesmo com o seu ambiente, assim como no estudo de efeitos de degradação, particularmente quando se estudam resinas, vernizes ou outros compostos orgânicos.

Todas essas características estão presentes na espectroscopia Raman, a qual também diz respeito a vibrações moleculares e por esse motivo se constitui, juntamente com a espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), em uma técnica de espectroscopia vibracional. A diferença entre elas reside na natureza do fenômeno físico envolvido já que a espectroscopia Raman não implica na absorção de radiação, mas sim em seu espalhamento.

A Figura 2 ilustra as diferenças essenciais das duas técnicas. No caso da absorção no IV, utiliza-se radiação policromática no IV (geralmente

proveniente de um material cerâmico aquecido) a partir da qual determinados componentes são seletivamente absorvidos. Já na espectroscopia Raman, emprega-se uma fonte monocromática de radiação (laser) geralmente no visível, apesar de serem comuns (principalmente para aplicações em arqueologia) equipamentos interferométricos (FT-Raman) que utilizam radiação laser no infravermelho próximo (*near infrared*, NIR). Essa radiação incidente interage com os elétrons mais externos das substâncias e nesse processo pode haver ou não transferência de energia. No primeiro caso (chamado de espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman), a substância em investigação pode ficar em um estado vibracionalmente excitado quando a radiação é espalhada ou então ela já pode estar nesse estado, o que fará com que a radiação espalhada tenha energia maior que a

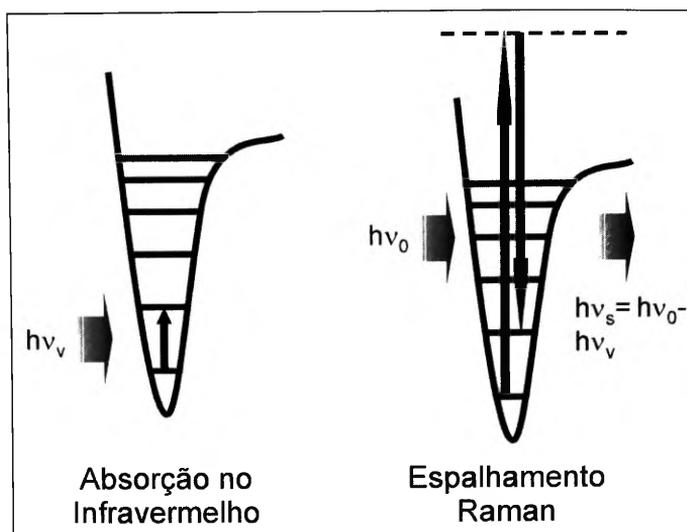


Fig. 2 – A absorção de determinados componentes da radiação no IV dá origem às bandas observadas no espectro, que são características de vibrações específicas em moléculas ou íons. Na espectroscopia Raman informações semelhantes são obtidas, porém, através de espalhamento de luz e não de sua absorção; neste caso o fóton incidente ($h\nu_0$) é destruído e um fóton espalhado ($h\nu_s$) é criado.

incidente. Caso não haja transferência de energia (espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh), a radiação espalhada terá a mesma energia da incidente (Fig. 3).

O espectro Raman é, portanto, um registro da intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia dessa radiação e, para que tenha a mesma escala do espectro de absorção no IV, a energia da radiação espalhada não é fornecida em números absolutos, mas sim como a diferença (ΔE_v) entre a energia da radiação incidente (E_i) e a espalhada ($E_i - E_e = \Delta E_v$), muitas vezes chamada de deslocamento Raman (*Raman shift*).

Se a espectroscopia Raman e a espectroscopia de absorção no IV oferecem informações semelhantes, quais são as vantagens da espectroscopia Raman?

Inicialmente como as naturezas dos fenômenos são diferentes (espalhamento e absorção), as regras de seleção são diferentes, isto é, as condições que determinarão se uma banda será observada ou não, não são as mesmas para as duas técnicas. Isso faz com que, por exemplo, a água seja um interferente sério na espectroscopia de absorção no IV mas não na espectroscopia Raman; a razão é que a

água absorve fortemente radiação no IV, mas é uma péssima espalhadora de luz.

Outra diferença importante é o fato de a espectroscopia Raman permitir que seja feito tanto o registro da região abaixo de 400 cm^{-1} , onde freqüentemente aparecem as vibrações de espécies inorgânicas, como óxidos por exemplo, quanto da região de freqüências maiores (região de *impressão digital* das moléculas), mais importantes no caso de compostos orgânicos. No caso da absorção no IV, o limite inferior é geralmente determinado pelos componentes óticos (janelas e lentes) que são normalmente de brometo de potássio (KBr) e, portanto, absorvem abaixo de 350 cm^{-1} ; equipamentos com ótica de iodeto de cério (CsI) são necessários para acesso à região até 200 cm^{-1} .

Além desses aspectos, a espectroscopia Raman não requer qualquer tipo de tratamento ou manipulação da amostra, ao passo que no IV há a necessidade de preparação de pastilhas em KBr ou dispersões em óleo mineral. Mesmo quando técnicas mais modernas de reflexão (ATR ou reflectância difusa) são usadas ao invés do tradicional método transmissivo, é necessário algum tipo de manipulação, como pulverização ou compressão do material.

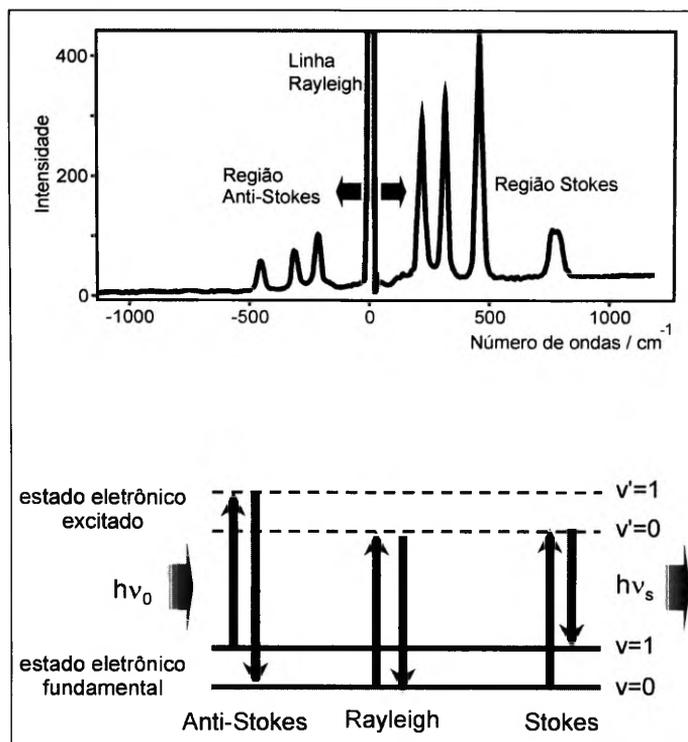


Fig. 3 – A radiação espalhada pode ter energia igual ou diferente da radiação incidente. Se for igual, a diferença de energia entre elas é zero e no espectro Raman esse tipo de Radiação aparece como uma linha intensa em 0 cm^{-1} (linha Rayleigh). Se for diferente, tanto pode ser maior quanto menor, dando origem às regiões anti-Stokes e Stokes do espectro, respectivamente. As intensidades das bandas na região anti-Stokes dependem do número de moléculas no estado vibracionalmente excitado ($v=1$).

A espectroscopia Raman permite ainda que se explorem efeitos especiais, como o efeito Raman ressonante (Szymanski 1967) e o efeito de intensificação do espalhamento Raman causado por superfícies (efeito SERS, *Surface Enhanced Raman Scattering*) (De Faria 1999). O primeiro ocorre quando se tem substâncias intensamente coloridas, cuja banda de absorção esteja na mesma região de energia da radiação excitante. Isso faz com que haja um aumento muito grande na intensidade de bandas Raman referentes a vibrações dos grupos responsáveis pela transição eletrônica (grupos cromofóricos); este efeito é particularmente importante no estudo de pigmentos e corantes (Fig. 4). Já o efeito SERS implica na necessidade da presença de uma superfície

metálica, tipicamente de prata, ouro ou cobre; quando a espécie química de interesse está adsorvida nessa superfície ou está próxima a ela, é possível observar também uma grande intensificação em várias bandas Raman. A superfície metálica pode ser preparada de várias formas, como colóides e filmes finos, por exemplo; este recurso ainda não tem sido empregado em arqueologia, mas apresenta uma característica que certamente é bastante interessante: a presença da superfície metálica promove supressão da fluorescência, que é uma das principais restrições a aplicações arqueométricas da técnica.

Finalmente, outra vantagem reside no fato de se ter uma resolução espacial muito melhor quando se trabalha com espectroscopia Raman do que com

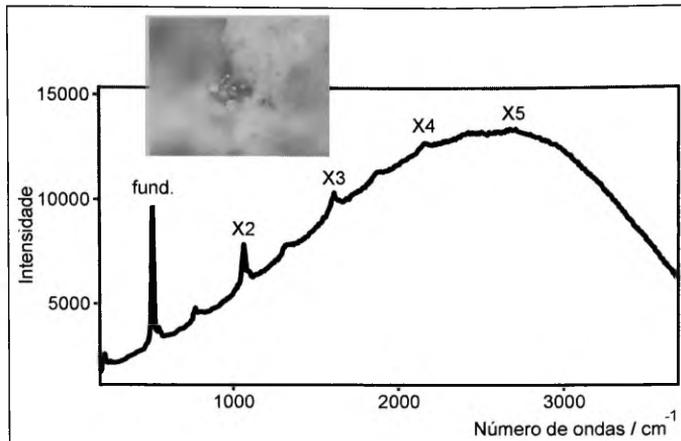


Fig. 4 – Espectro Raman da lazurita (pigmento azul de fórmula $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]\text{S}_n$) obtido em condição de ressonância, na qual as bandas harmônicas podem ser observadas.

espectroscopia de absorção no IV. Microscópios Raman operando no visível permitem facilmente a identificação de componentes de uns poucos microns (milésimos de milímetro) em misturas heterogêneas (Fig. 5), ao passo que no IV essa área mínima investigada é de algumas dezenas de microns. Também aqui o fato de a amostra poder ser levada diretamente ao microscópio no caso da espectroscopia Raman e depender de manipulação no caso do IV é um diferencial extremamente importante no caso de estudos envolvendo objetos raros e/ou valiosos, dos quais não se podem obter amostras por raspagem, perfuração ou dissolução.

Há, entretanto, limitações que devem ser lembradas: como o efeito Raman é um efeito fraco, a presença de fluorescência geralmente é um obstáculo considerável ao uso da técnica, mesmo se causada por impurezas presentes na amostra em quantidades mínimas. A outra limitação é o fato de a técnica não permitir o estudo de metais puros ou suas ligas (ao contrário de produtos de corrosão que podem ser facilmente estudados) e não detectar elementos presentes como traços, o que é extremamente importante na determinação da origem de determinadas matérias primas. Finalmente, uma restrição de ordem prática é o custo dos equipamentos, apesar de nos últimos anos ter-se iniciado a comercialização de um número apreciável de instrumentos portáteis de baixo custo.

Do ponto de vista de patrimônio histórico-cultural, os microscópios Raman (que começaram a ser comercializados há pouco mais de 10 anos) constituem-se na melhor opção de equipamento por sua sensibilidade e resolução espacial, o que permite que quantidades muito pequenas de material possam ser estudadas sem que a especificidade da técnica seja comprometida, assim como possibilita discriminar componentes diminutos (1-2 μm) em amostras heterogêneas. A figura 6 mostra um dos equipamentos disponíveis no mercado junto com o esquema de seu arranjo óptico.

Operacionalmente, os objetos de menor tamanho são estudados diretamente sobre lâmina de vidro e os objetos maiores podem ser estudados através de fibras óticas ou lentes especiais. Mesmo nos casos em que seja indispensável a coleta de amostras (como é o caso de pinturas rupestres, por exemplo) a quantidade de material coletada é tão pequena (poucos microgramas) que ainda assim a técnica pode ser considerada não destrutiva ou virtualmente não destrutiva.

Uma vez sob a objetiva do microscópio, seleciona-se por inspeção com luz branca o ponto de interesse da amostra, a partir do qual o espectro será obtido. A radiação laser usada para excitar o espectro Raman geralmente corresponde a 632,8 nm (laser de He-Ne), 457,9 nm, 488 nm, 514,5 nm (laser de Ar^+), 780 nm (laser de semiconductor) e 1064 nm (laser de Nd^{3+} -YAG). Neste último caso, a linha no infravermelho próximo (1064 nm) torna

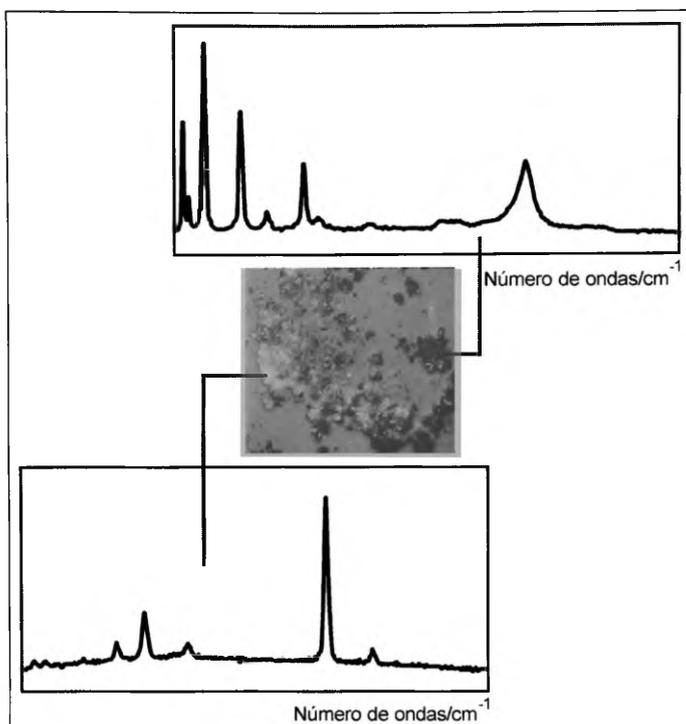


Fig. 5 – O microscópio Raman permite a análise de componentes de poucos microns em amostras heterogêneas, como no exemplo ilustrado acima.

imperativo o uso de equipamentos interferométricos (FT-Raman), mas apesar de o equipamento ter uma concepção diferente, como mostrado na Figura 7 (os equipamentos que operam com excitação no visível são dispersivos, isto é, usam redes ou prismas), todos os comentários gerais feitos até aqui para a técnica também se aplicam.

Equipamentos FT-Raman são usados principalmente quando a fluorescência apresentada pela amostra impossibilita a obtenção dos espectros em equipamentos dispersivos (Hirschfeld 1986). Eles são particularmente úteis no estudo de biomateriais, como ossos, dentes, resinas, vernizes, fibras etc., assim como de amostras de natureza inorgânica mas que apresentam fluorescência intrínseca ou que ficaram enterradas por longos períodos ou expostas a ambientes ricos em matéria orgânica. A presença de fluorescência em espectros feitos em instrumentos FT-Raman é mais difícil porque a radiação não tem energia suficiente para popular estados excitados a partir dos quais a fluorescência acontece (Fig. 8).

Alguns exemplos aplicados ao patrimônio histórico-cultural brasileiro

A espectroscopia Raman vem sendo aplicada com sucesso em estudos de objetos de interesse artístico e arqueológico (De Faria 2001, De Faria 2002, Rosalie David 2001), tanto na investigação de pigmentos e substratos, quanto de biomateriais. Alguns exemplos envolvendo bens pertencentes ao patrimônio histórico-cultural brasileiro, representativos de aplicações da espectroscopia Raman em arqueologia, foram selecionados e serão apresentados a seguir.

Tembetá

A determinação da composição de um objeto encontrado em escavações tem dois interesses principais: o histórico-científico, relacionado a fontes de matérias-primas, rotas de comércio e

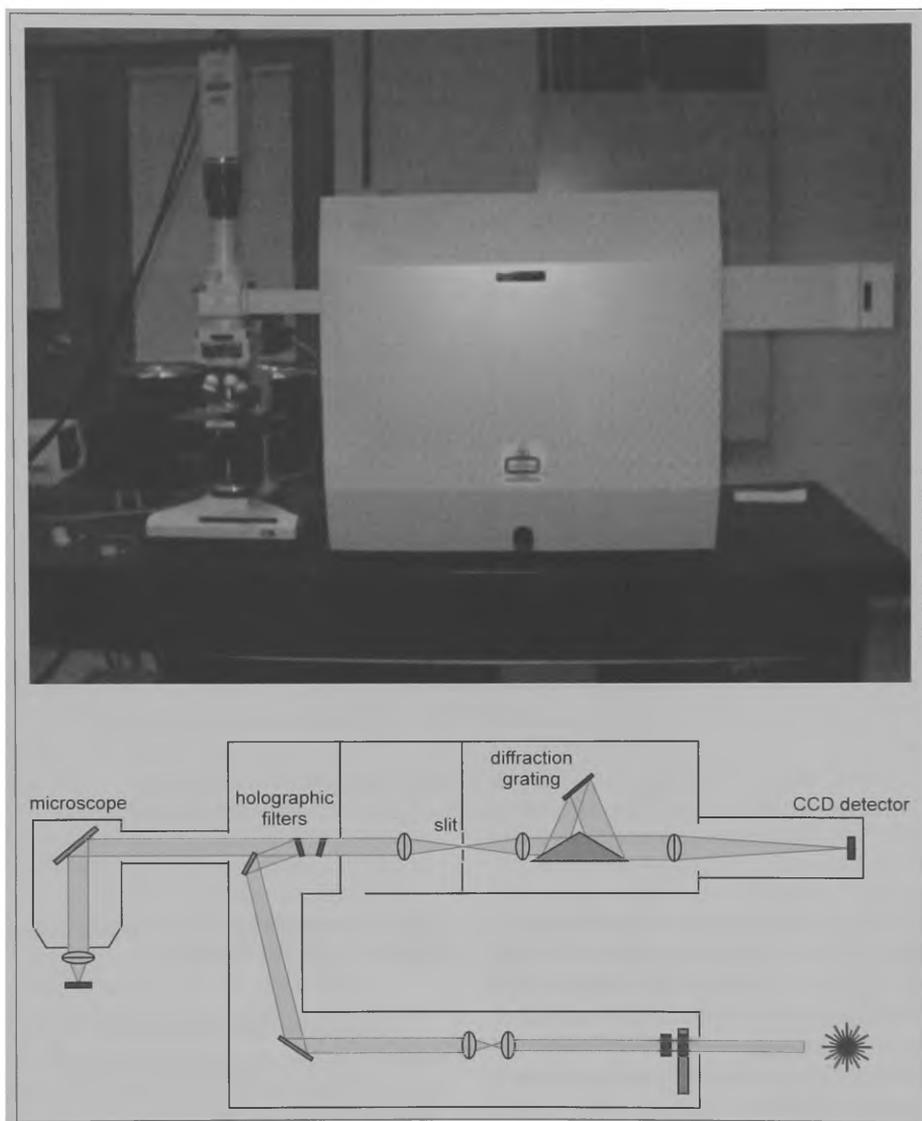


Fig. 6 – Fotografia e arranjo óptico do microscópio Raman produzido pela Renishaw.

conhecimento técnico de determinadas culturas, como também a necessidade de definição de procedimentos a serem adotados na conservação do objeto.

No sítio arqueológico de Pernilongo, em Iepê (SP), foram encontrados fragmentos de adornos labiais (tembetás) e auriculares tupi-guaranis de ca. 1600 anos; externamente, esses fragmentos eram porosos e com aspecto ferruginoso mas internamente apresentavam-se com brilho vítreo e

coloração vermelho escura (Fig. 9). O estado das peças era bastante frágil e com urgente necessidade de conservação, em decorrência de sua degradação.

Tembetás são mais comumente feitos de madeira ou pedras, sendo raros os registros de adornos feitos de resina, assim, as questões que se colocavam tendo em vista a escassez de informações sobre peças desse tipo e a necessidade de sua preservação, eram (i) determinar sua composição, ou seja, de qual (ou quais) substância são feitos; (ii) esclarecer se a

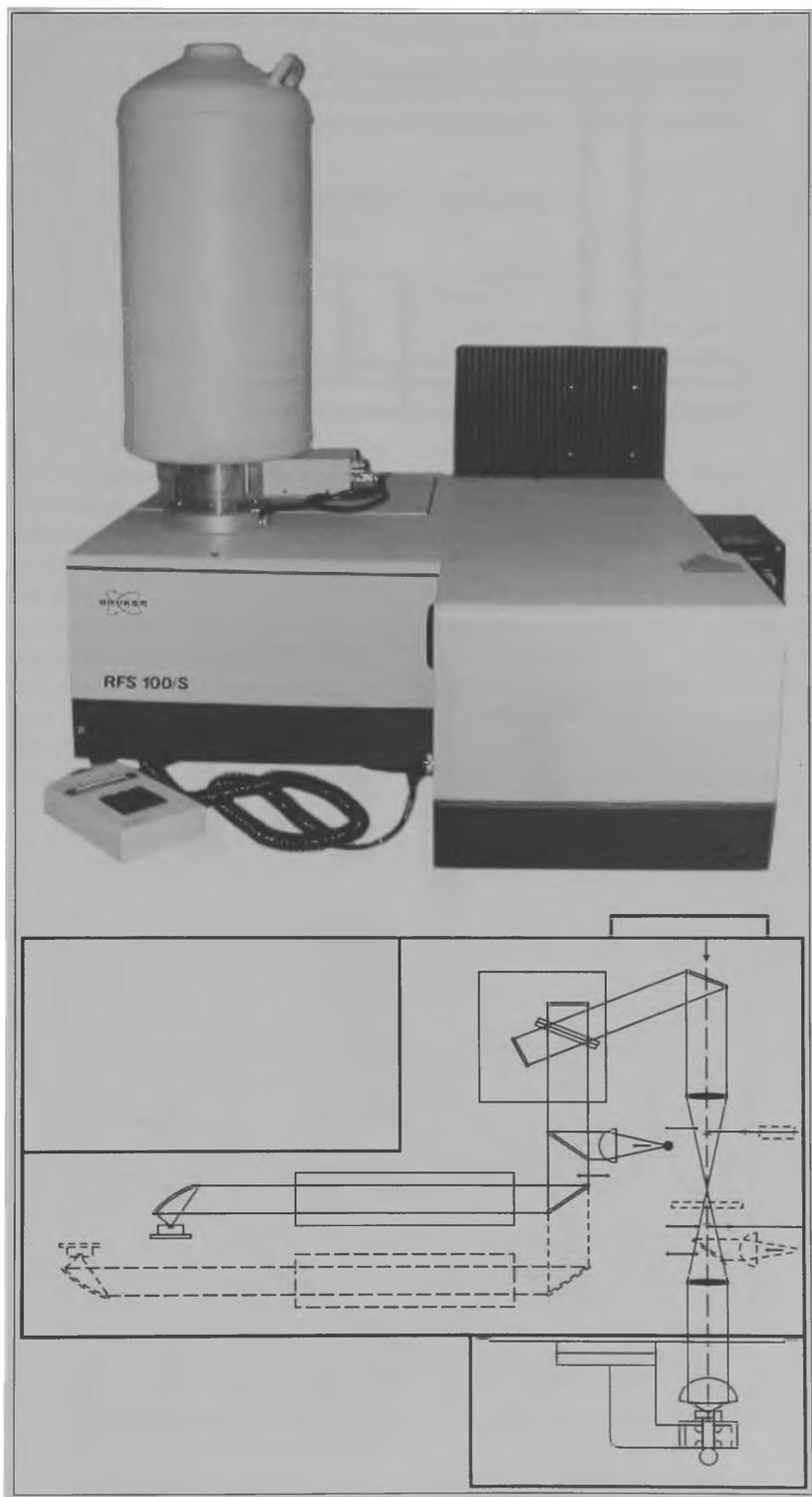


Fig. 7 – Fotografia e arranjo óptico de equipamento FT-Raman produzido pela Bruker.



Fig. 8 – A fluorescência corresponde à emissão de luz a partir de estados eletrônicos excitados. A radiação em 1064 nm geralmente não tem energia suficiente para excitar tais estados.

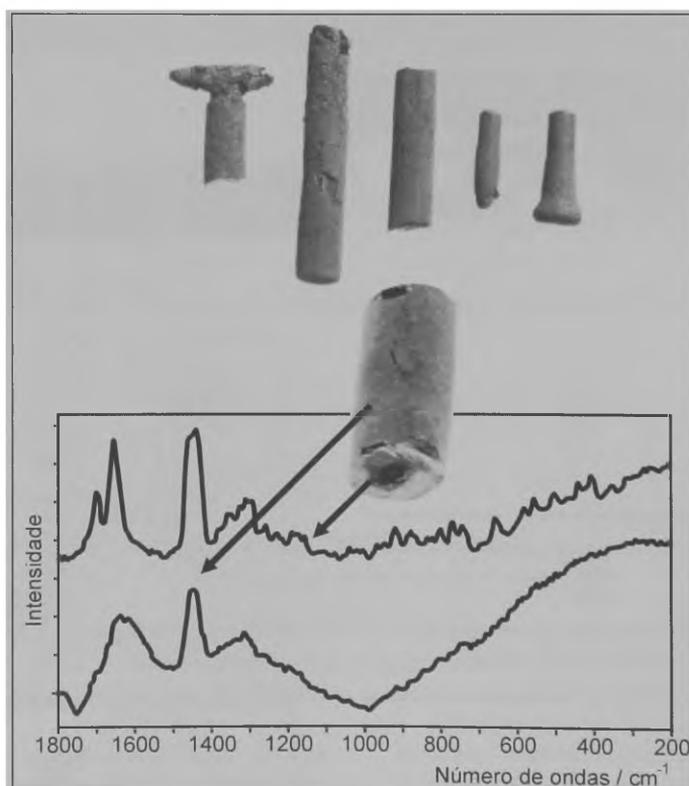


Fig. 9 – Fotografia do tembetá/adornos e espectros Raman obtidos das partes interna (curva superior) e externa (curva inferior) do tembetá.

camada externa sofreu algum tratamento diferenciado, como mistura com óxidos de ferro, por exemplo.

A fluorescência apresentada pelas amostras tornou necessário o uso de equipamento FT-Raman e foi possível analisar tanto a superfície externa como a interna dos vários fragmentos; os espectros obtidos que foram então comparados com os disponíveis em um banco de dados (Brody 2002). Os espectros das áreas externas e internas mostraram-se semelhantes (Fig. 9), exceto pelo alargamento das bandas, o que mostra que se trata do mesmo material, porém, em diferentes estágios de deterioração. A posição das bandas e sua intensidade relativa são como impressões digitais das substâncias e, neste caso, são características de composto orgânico (resina); na região abaixo de 700 cm^{-1} não foram encontradas as bandas características de óxido de ferro, o qual poderia fazer parte da composição do objeto, conferindo-lhe o aspecto ferruginoso.

Resinas são comumente encontradas em objetos de museu, como pequenas esculturas, jóias etc. Os principais componentes de resinas naturais são mono, sesqui, di e triterpenos, sendo que os dois últimos não são encontrados juntos em resinas naturais. Di e triterpenos têm diferentes estruturas químicas (Mills 1999), assim, a espectroscopia vibracional pode ser usada como um método rápido de classificação, entretanto, com a espectroscopia

de absorção no infravermelho a análise dos resultados fica bastante dificultada pela presença de bandas harmônicas e de combinação, assim como pela intensidade e largura das bandas de vibração referentes a grupos O-H. Na espectroscopia Raman, esses aspectos não precisam ser considerados, além do que não há a necessidade de destruição da amostra para realização da análise.

A degradação do material promove o alargamento de todas as bandas do espectro, como pode ser visto na Fig. 9, mesmo assim, ainda é possível a diferenciação de resinas di e triterpênicas através de seus espectros Raman, uma vez que os mesmos apresentam substanciais diferenças (Fig. 10). A comparação dos espectros obtidos com os do banco de dados permitiu concluir que se tratava de uma resina triterpênica, apesar de ainda não se saber sua proveniência.

Há um registro na literatura sobre grupos guaranis que empregavam resina de jatobá (*Hymenacea Stig. Mart.*) na confecção de tembetás (Gatti 1985); essa resina é rica em diterpenos e amostras degradadas e não degradadas dessa resina foram analisadas para assegurar a validade do procedimento usado. Os espectros obtidos (Fig. 11) são concordantes com os obtidos de outras resinas diterpênicas, mas não com os provenientes do tembetá, confirmando elegantemente a atribuição feita anteriormente.

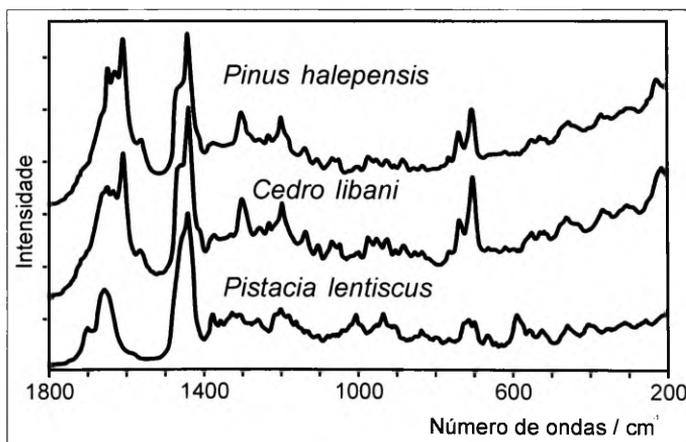


Fig. 10 – Espectros Raman de diferentes tipos de resinas; aquelas produzidas por *Pinus halepensis* e *Cedro libani* são tipicamente diterpênicas, ao passo que a obtida de *Pistácia lentiscus* é triterpênica. Os espectros são nitidamente distintos para esses dois grupos de resinas.

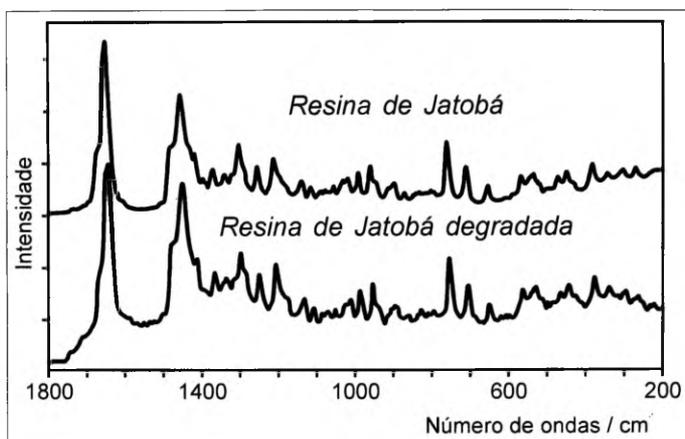


Fig. 11 – Espectros Raman de resina de *Hymenaea Stig. Mart.* (Jatobá do cerrado).

Nesta investigação, a espectroscopia Raman foi usada com sucesso na determinação da composição do tembetá, constituído por uma resina triterpênica. Infelizmente, é possível que as alterações que aconteceram no meio ambiente local em termos climáticos e ecológicos inviabilizem a identificação da planta responsável pela produção da resina; apesar disso, sabe-se agora que a resina de Jatobá não era a única matéria prima usada naquela região na confecção desse tipo de artefato. Outra informação importante obtida refere-se à camada externa dos fragmentos; as análises conduzidas permitiram descartar o uso de algum tipo de tratamento para as mesmas, como mistura com outras substâncias, como óxido de ferro por exemplo; não foi observada a presença de partículas de carbono em nenhum ponto da amostra o que indica que o objeto não foi exposto a aquecimento. Como foi apresentado na descrição das peças, os fragmentos são bastante frágeis e certamente os resultados das análises feitas por espectroscopia Raman contribuirão decisivamente para a escolha de materiais e métodos adequados à conservação dos mesmos.

Sambaquis

Uma das evidências mais monumentais de ocupação humana de nosso patrimônio histórico-cultural são os sambaquis. Nas camadas de material

conchífero acumulado ao longo dos séculos são encontradas grandes quantidades de vestígios de ocupação como sepultamentos, restos de habitação e fogueiras, ossos, conchas, restos de alimentos etc. (Prous 1992). A necessidade de se ter uma, melhor compreensão sobre alguns aspectos dessas ocupações e a abundância de biomateriais nesses sítios arqueológicos motivou a investigação por espectroscopia Raman, que foi centralizada no estudo de ossos e concreções encontrados em sambaquis de Santa Catarina, em particular no sambaqui Jaboticabeira II, próximo a Laguna. Como já foi dito anteriormente, a grande maioria dos estudos usando espectroscopia Raman em arte e arqueologia envolve o estudo de pigmentos, a maioria de natureza inorgânica. Biomateriais são muito menos investigados, apesar da importância de um conhecimento mais detalhado principalmente sobre seus mecanismos de degradação; a razão disso está, provavelmente, no fato de serem amostras muito mais difíceis de estudar em função de sua deterioração, muito frequentemente associada com fluorescência.

Para os estudos por espectroscopia Raman foram separados fragmentos de ossos e dentes, além de amostras de natureza aparentemente inorgânica, como concreções encontradas próximas aos locais onde havia sinais de fogueiras.

Ossos e dentes são tecidos rígidos, constituídos de uma fase mineral, hidroxiapatita ou $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e de uma fase orgânica (princi-

palmente colágeno), sendo que a proporção relativa dessas duas fases é variável. Uma boa revisão acerca de estudos de dentes por espectroscopia Raman pode ser encontrada na literatura (Kirchner 1997). A respeito desse tipo de amostra seria interessante (i) conhecer a relação existente entre o tempo e as condições do ambiente de sepultamento com as modificações observadas nos espectros, em relação aos obtidos de tecidos contemporâneos (Gniadecka 1997); (ii) compreender os processos de degradação associados a esses biomateriais e identificar a eventual ação humana sobre os mesmos e (iii) obter informações importantes sobre a cultura local e seu conhecimento tecnológico (Edwards 1997a e 1997b).

As amostras foram estudadas por espectroscopia FT-Raman já que estudos com excitação no visível (632,8 nm, 514,5 nm e 488 nm) forneceram apenas um sinal largo referente à emissão fluorescente, provavelmente oriunda de espécies químicas resultantes de degradação de matéria orgânica. Mesmo usando excitação no infravermelho próximo (1064 nm), os espectros obtidos ainda apresentavam um fundo residual, o que comprometeu parcialmente a qualidade dos espectros.

No caso dos dentes, durante o tempo de sepultamento, os processos naturais de degradação causados por fatores ambientais (composição do solo, pH, umidade etc.) e microbiológicos levam à

decomposição da fase orgânica mas não da inorgânica, o que sugere que a extensão da degradação pode ser acompanhada tomando-se a intensidade da banda em 960 cm^{-1} (uma das vibrações da hidroxiapatita da fase inorgânica) como um padrão interno de intensidade e avaliando-se a razão de sua intensidade pela de uma das bandas de estiramento C-H, características da fase orgânica. Na realidade, essa prática é aceitável desde que se comparem regiões equivalentes do dente, já que é sabido, por exemplo, que o esmalte (camada mais externa do dente) tem um conteúdo inorgânico intrinsecamente maior do que a dentina. As análises dos dentes coletados em sambaquis ainda estão em andamento.

Quimicamente, a composição de ossos é parecida com a de dentes. São, no entanto, estruturas mais porosas do que estes últimos, favorecendo o processo de degradação e o acúmulo de material fluorescente, por essa razão a qualidade dos espectros é muito inferior à obtida de dentes.

A relação existente entre fase orgânica/inorgânica tem como apelo imediato o uso em datação (Edwards 1999c, Edwards 1995d), entretanto, a degradação do tecido é largamente influenciada pelas condições do sepultamento. Isso é demonstrado na figura seguinte (Fig. 12), onde um espectro obtido de osso coletado em sambaqui é comparado com o de um osso contemporâneo e

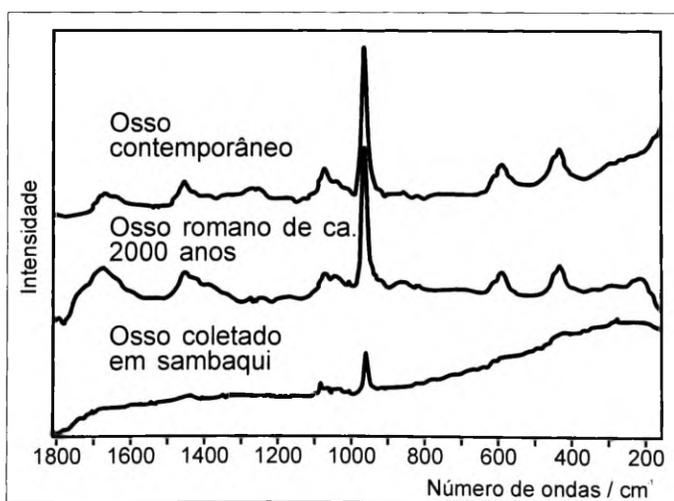


Fig. 12 – Espectros Raman de ossos coletados em sambaqui (curva inferior), em sítio arqueológico Romano com cerca de 2000 anos de idade (curva intermediária) e amostra contemporânea (curva superior).

um osso encontrado em um sítio arqueológico romano na Inglaterra (Edwards 1999c) de idade semelhante à do sambaqui.

É possível perceber na figura que a degradação do osso é muito mais extensiva na amostra coletada no sambaqui do que no sítio arqueológico inglês, apesar das idades comparáveis das amostras. Isso coloca um problema sério, se não insuperável, ao uso desse método na datação de biomateriais.

Um outro aspecto que mereceu atenção foi a presença de uma quantidade significativa de pigmento vermelho (ocre) sobre vários dos ossos coletados (Fig. 13).

Uma das amostras estudadas foi um fragmento de osso longo, recoberto com uma espessa camada de ocre. Curiosamente, a prática de empregar ocre em rituais funerários é generalizada havendo casos reportados em diferentes sítios arqueológicos da Europa (Larsson 1994) e América (Torbenonson

1996), referentes a períodos bastante distintos da história (Duarte 1999). Não está esclarecida qual a função dessa prática (Velo 1984).

O espectro obtido para esse material é característico de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como esperado. Normalmente, pode ser também observada uma banda em 465 cm^{-1} , característica de quartzo, que se encontra presente tanto como consequência de sua ocorrência natural, associado ao óxido de ferro, quanto do uso de uma técnica de extração do ocre de minérios, que consistia em atritá-lo com areia. No espectro do ocre que recobria o osso, entretanto, não foi encontrado qualquer sinal de quartzo ou outros óxidos e oxihidróxidos de ferro, revelando que se trata de material de alta pureza, além disso, a largura e intensidade relativa das bandas indica que esse material não foi obtido através de qualquer tipo de tratamento térmico, como a desidratação de goetita, por exemplo.

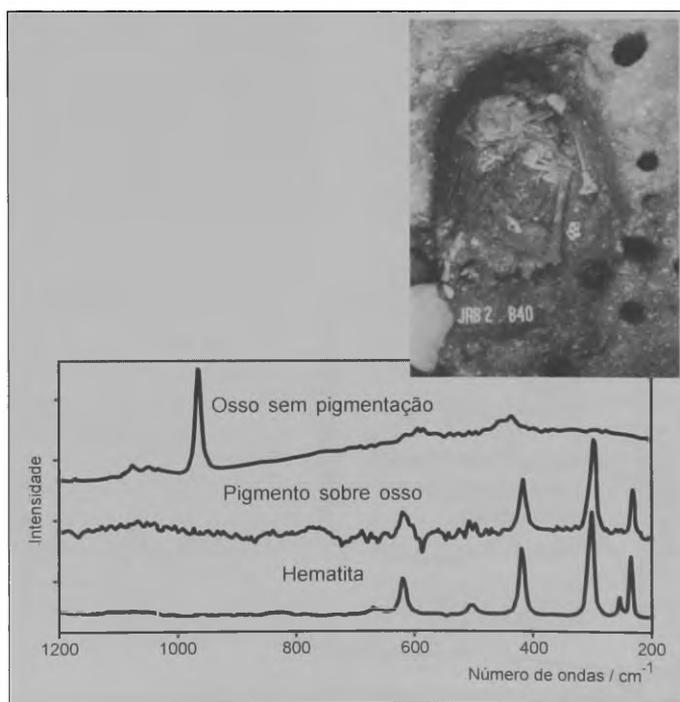


Fig. 13 – Espectros Raman obtidos de ossos pigmentados encontrados em sambaquis de Santa Catarina. O espectro da hematita foi incluído para fins de comparação (curva inferior) e coincide com o obtido do pigmento encontrado sobre os ossos (curva intermediária; a linha base foi corrigida).

A análise estratigráfica de um pequeno fragmento mostrou que havia um material amarelado entre a camada de ocre e o tecido ósseo. Através de um microscópio acoplado ao equipamento FT-Raman foi possível analisar essa camada em particular e o espectro obtido é bastante semelhante ao do óxido de cálcio parcialmente hidratado (Fig. 14).

A origem desse material amarelado não está ainda clara, uma vez que ele pode ter sido intencionalmente aplicado sobre os ossos ou pode ter resultado de um processo natural de troca de cátions entre a hematita e a hidroxiapatita do osso. No primeiro caso, óxido de cálcio pode ser facilmente obtido através do aquecimento de conchas, por exemplo, que são constituídas quase que exclusivamente por carbonato de cálcio; a razão de sua eventual preparação e uso também não foi esclarecida ainda, podendo estar relacionada tanto ao favorecimento da decomposição dos corpos enterrados como da adesão do ocre. Apesar de essas hipóteses estarem ainda sendo avaliadas, é mais provável que ao longo dos anos tenha ocorrido uma lenta substituição de íons ferro na estrutura da hematita por íons cálcio originalmente presentes na estrutura inorgânica do osso.

Na análise por espectroscopia Raman de biomateriais coletados em sambaqui foi possível constatar que a pigmentação existente sobre ossos era hematita de alta pureza, conferindo um significado mais preciso ao termo genérico “ocre” usado com frequência. Os ossos analisados também

mostraram mineralização pela incorporação de carbonato e detectou-se a presença de uma camada de óxido de cálcio parcialmente hidratado entre o osso e o pigmento, cuja origem tanto pode estar associada a uma prática intencional quanto a um processo natural de troca de íons entre a hidroxiapatita da estrutura do osso e o óxido de ferro do pigmento. Caso tenha sido intencionalmente empregado, a presença dessa substância indica que a população dos sambaquis dominava a tecnologia de sua produção a partir da queima de conchas.

Fragmentos cerâmicos

A abundância de amostras cerâmicas faz com que o caráter não destrutivo da espectroscopia Raman não seja, neste caso, o mais importante. Certamente que a possibilidade de discriminar componentes microscópicos nas pastas tem uma relevância muito maior, uma vez que informações importantes são perdidas quando as amostras são pulverizadas, principalmente no que concerne a componentes presentes em menor quantidade. O principal problema neste tipo de amostra é a fluorescência inerente aos materiais argilosos, a qual prejudica a observação de bandas Raman, mesmo com excitação em 1064 nm.

De qualquer forma, materiais cerâmicos e pigmentos em cerâmicas tupis e guaranis, também

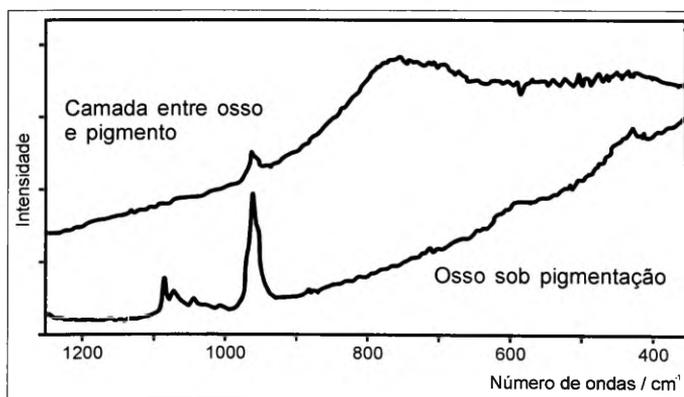


Fig. 14 – Espectro Raman do material amarelado encontrado entre o osso (curva inferior) e a camada de pigmento (curva superior). A banda larga centrada em ca. 770 cm^{-1} corresponde a um óxido de cálcio hidratado.

vêm sendo estudados e aqui um dos problemas científicos a serem esclarecidos diz respeito à ocupação dos grupos guaranis, tanto históricos quanto pré-históricos, na bacia do rio Paranapanema. São Paulo parece ser uma região de fronteira entre a ocupação da região ao norte do Estado por grupos tupinambás e a região sul por guaranis. O principal vestígio arqueológico dessas ocupações é a cerâmica e seu estudo mais aprofundado poderá fornecer subsídios para a melhor compreensão desses grupos e sua distribuição espacial. Assim, os estudos que vêm sendo realizados buscam nesta primeira etapa caracterizar os pigmentos usados pelas diferentes culturas indígenas mencionadas.

As análises ainda estão sendo realizadas em caráter preliminar, buscando as melhores condições experimentais de obtenção dos espectros já que, como foi dito, muitas vezes a fluorescência impede a obtenção dos espectros Raman, mesmo com excitação no infravermelho próximo. Aqui a principal vantagem é a possibilidade de identificar individualmente os diminutos componentes adicionados à pasta cerâmica com propósitos definidos, como no caso de antiplásticos por exemplo.

Foram analisadas três porções das amostras consideradas: pigmentos coloridos (vermelho, branco e preto na maioria dos casos), camada mais externa e camada interna de diversos fragmentos cerâmicos. Os espectros obtidos das pastas

cerâmicas apresentaram somente fluorescência, em um comportamento comum em argilas que geralmente não são boas espalhadoras de luz e costumam apresentar esse tipo de emissão. Em várias amostras foram encontrados vestígios de carvão (carbono amorfo), o qual foi empregado na pasta principal de preparação da cerâmica; se sua inclusão estivesse ligada à queima dos objetos cerâmicos (feita em fogueiras) as partículas de carbono estariam localizadas nas superfícies (externas e internas) dos fragmentos e não no seio da pasta.

No que tange aos pigmentos, foi possível identificar o pigmento branco empregado nos objetos de origem guarani, como sendo uma mistura de areia e caolim (Fig. 15). Os pigmentos pretos apresentavam grande quantidade de carbono amorfo e é possível que os indígenas utilizassem carvão disperso em gordura, em função da alta fluorescência observada nos pontos com essa pigmentação. Finalmente o pigmento vermelho corresponde a uma mistura heterogênea de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e outros minérios, muito provavelmente silicatos e/ou materiais argilosos.

Apesar de este estudo estar ainda em estágio preliminar e de algumas dificuldades experimentais, os resultados obtidos até aqui são promissores e apontam para o uso da técnica Raman como uma ferramenta essencial na identificação dos pigmentos utilizados em objetos cerâmicos indígenas.

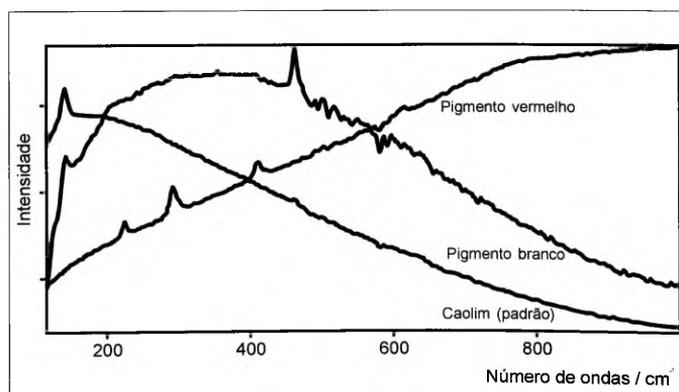


Fig. 15 – Espectros Raman de pigmento vermelho e branco presentes em cerâmicas indígenas; um espectro Raman feito de uma amostra padrão de caolim foi incluído para comparação. A banda em 465 cm^{-1} no espectro do pigmento branco corresponde a uma vibração do α -quartzo presente em areia.

Conclusões

O resultados apresentados neste trabalho mostram a potencialidade da espectroscopia Raman como uma ferramenta não destrutiva de análise de bens culturais, a qual pode ser empregada tanto na investigação de substâncias inorgânicas, como pigmentos e substratos, como de substâncias orgânicas, como resinas, ossos e dentes. Esses recursos têm feito dela um instrumento extremamente valioso,

cada vez mais empregado por pesquisadores que se ocupam de objetos de valor histórico-cultural.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, CNPq, Capes, Conselho Britânico e Fundação Vitae pelo apoio financeiro aos projetos desenvolvidos e pela concessão de bolsas.

FARIA, D.L.A.; AFONSO, M.C.; EDWARDS, H.G.M. Raman spectroscopy: shedding a new light on cultural heritage objects. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, 12: 249-267, 2002.

ABSTRACT: New technologies are being increasingly used in archaeology and among them Raman spectroscopy is in a leading position, since it is a very specific and non-destructive technique, which provides a wide range of informations about the object under investigation. This text presents a concise description of the technique, its main characteristics and limitations, as well as the potentialities for future applications. A brief review on its applications in archaeology is presented, with special emphasis to investigations involving Brazilian cultural heritage objects.

UNITERMS: Raman – Archaeometry – Pigments – Biomaterials – Spectroscopy.

Referências bibliográficas

- AITKEN, M.J.
1997 *Science-based dating in Archaeology*. New York: Longman.
- ANDREEV, G.N.; SCHRADER, B.; BOESE, R.; RADEMACHER, P.; von CRANACH, L.
2001 Non-destructive NIR-FT-Raman analyses in practice. Part II. Analyses of 'jumping' crystals, photosensitive crystals and gems. *Fres. J. Anal. Chem.*, 371 (7): 1018-1022.
- BERTOLUZZA, A.; CACCIARI, S.; CRISTINI, G.; TINTI, A.
1995 Nondestructive in-situ Raman study of artistic glasses. *J. Raman Spectrosc.*, 26 (8-9): 751-755.
- BERTOLUZZA, A.; BRASILI, P.; CASTRI, L.; FACCHINI, F.; FAGNANO, C.; TINTI, A.
1997 Preliminary results in dating human skeletal remains by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 28 (2-3): 185-188.
- BRODY, R.H.; EDWARDS, H.G.M.; POLLARD, A.M.
2002 Fourier transform-Raman spectroscopic study of natural resins of archaeological interest. *Biopolymers*, 67 (2): 129-141.
- BURGIO, L.; CLARK, R.J.H.
2000 Comparative pigment analysis of six modern Egyptian papyri and an authentic one of the 13th century BC by Raman microscopy and other techniques. *J. Raman Spectrosc.*, 31 (5): 395-401.
- BURGIOL, CLARK RJH
2001 Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochim. Acta A*, 57 (7): 1491-1521.
- CALLIGARO, T.; DRAN, J.C.; POIROT, J.P.; QUERRE, G.; SALOMON, J.; ZWAAN, J.C.
2000 PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161: 769-774.

- CLARK, R.J.H.; CURRI, M.L.
 1998 The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments. *J. Mol. Struct.*, 440 (1-3): 105-111.
- DUARTE, C.; MAURICIO, J.; PETTITT, P.B.; SOUTO, P.; TRINKAUS, E.; VAN DER PLICHT, H.; ZILHAO, J.
 1999 The early Upper Paleolithic human skeleton from the Abrigo do Lagar Velho (Portugal) and modern human emergence in Iberia. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96 (13): 7604-7609.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.
 1995a Ivory and simulated ivory artefacts: Fourier transform Raman diagnostic study. *Spectrochim. Acta A*, 51 (12): 2073-2081.
- EDWARDS, H.G.M.; WILLIAMS, A.C.; FARWELL, D.W.
 1995b Palaeodental studies using FT-Raman Spectroscopy. *Biospectroscopy*, 1 (1): 29-36.
- EDWARDS, H.G.M.; ELLIS, E.; FARWELL, D.W.; JANAWAY, R.C.
 1996 Preliminary study of the application of Fourier transform Raman spectroscopy to the analysis of degraded archaeological linen textiles. *J. Raman Spectrosc.*, 27 (9): 663-669.
- EDWARDS, H.G.M.; FALK, M.J.
 1997 Fourier transform Raman spectroscopic study of ancient resins: A feasibility study of application to archaeological artefacts. *J. Raman Spectrosc.*, 28 (4): 211-218.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; WEBSTER, D.
 1997 FT-Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Spectrochim. Acta A*, 53 (13): 2383-2392.
- EDWARDS, H.G.M.; TAIT, J.K.F.
 1998 FT-Raman spectroscopic study of decorated stained glass. *Appl. Spectrosc.*, 52 (5): 679-682.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; HERON, C.P.; CROFT, H.; DAVID, A.R.
 1999a Cats' eyes in a new light: Fourier transform Raman spectroscopic and gas chromatographic mass spectrometric study of Egyptian mummies. *J. Raman Spectrosc.*, 30 (2): 139-146.
- EDWARDS, H.G.M.; PEREZ, F.R.
 1999b Lichen biodeterioration of the Convento de la Peregrina, Sahagun, Spain. *Biospectroscopy*, 5 (1): 47-52.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; WYNN-WILLIAMS, D.D.
 1999c FT-Raman spectroscopy of avian mummified tissue of archaeological relevance. *Spectrochim. Acta A*, 55 (13): 2691-2703.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; ROZENBERG, S.
 1999d Raman spectroscopic study of red pigment and fresco fragments from King Herod's Palace at Jericho. *J. Raman Spectrosc.*, 30 (5): 361-366.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; NEWTON, E.M.; PEREZ, F.R.; VILLAR, S.J.
 2001 Application of FT-Raman spectroscopy to the characterisation of parchment and vellum. I: novel information for paleographic and historiated manuscript studies. *Spectrochim. Acta A*, 57 (6): 1223-1234.
- EDWARDS, H.G.M.
 2002 Raman microscopy in art and archaeology. *Spectroscopy*, 17 (2): 16.
- FARIA, D.L.A.; TEMPERINI, M.L.A.; SALA, O.
 1999 Vinte Anos de Efeito SERS. *Química Nova*, 22 (4), 541-552.
- FARIA, D.L.A.; MONTEIRO, A.M.F.; EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; AFONSO, M.C.; DE BLASIS P.; EGGERS, S.
 2001 Raman Spectroscopic Study of 3000 Year-old Human Remains from a Sambaqui, Santa Catarina, Brazil. *J. Raman Spectrosc.*, 32 (1), 17-22.
- FARIA, D.L.A.; EDWARDS, H.G.M.; AFONSO, M.C.; BRODY, R.H.; MORAIS, J.L.
 2002 Raman Spectroscopic Analysis of a Tembetá: a Resin Archaeological Artefact in Need of Conservation. *Spectrochim. Acta A*, submetido.
- GATTI, C.
 1985 *Enciclopedia Guarani-Castellano de Ciencias Naturales y Conocimientos Paraguayos*. Asunción, Paraguay: Arte Nuevo Editores.
- GNIADÉCKA, M.; WULF, H.C.; NIELSEN, O.F.; CHRISTENSEN, D.H.; HANSEN, J.P.H.
 1997 Fourier transform Raman spectroscopy of 15th century mummies from Qilakitsoq, Greenland. *J. Raman Spectrosc.*, 28 (2-3): 179-184.
- HIRSCHFELD, T.; CHASE, B.
 1986 FT-Raman Spectroscopy - Development and Justification. *Appl. Spectrosc.*, 40 (2): 133-137.
- KIRCHNER, M.T.; EDWARDS, H.G.M.; LUCY, D.; POLLARD, A.M.
 1997 Ancient and modern specimens of human teeth: A Fourier transform Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.*, 28 (2-3): 171-178.
- LARSSON, L.
 1994 Mortuary Practices and Dog Graves in Mesolithic Societies of Southern Scandinavia. *Anthropol.*, 98 (4): 562-575.
- McCANN, L.I.; TRENTLMAN, K.; POSSLEY, T.; GOLDING, B.
 1999 Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 30 (2): 121-132.
- MILLS, J.S.; WHITE, R.
 1999 *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- POLLARD, A.M.; HERON, C.
 1996 *Archaeological Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- PROUS, A.
 1992 Arqueologia Brasileira. *Brasília: UnB Editora*.
- ROSALIE DAVID, A.; EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.N.; DE FARIA, D.L.A.
 2001 Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments. *Archaeometry*, 43: 461.
- SZYMANSKI, H.A.,
 1967 *Raman spectroscopy: theory and practice*, V.1 (1967) and V.2 (1970). New York: Plenum Press.

TORBENSON, M.; LANGSJOEN, O.; AUFDERHEIDE, A.
1996 Human remains from McKinstry mound two,
Plains. *Anthropologist*, 41 (155): 71-92.

VANDENABEELE, P.; WEHLING, B.; MOENS, L.;
EDWARDS, H.; DEREU, M.; VAN HOOYDONK, G.
2000 Analysis with micro-Raman spectroscopy of

natural organic binding media and varnishes
used in art. *Anal. Chim. Acta*, 407 (1-2): 261-274.

VELO, J.

1984

Ochre as Medicine – A suggestion for the
Interpretation of the Archaeological record.
Curr. Anthropol., 25 (5): 674-674.

Recebido para publicação em 12 de novembro de 2002