

**ESPECTROSCOPIA RAMAN E A CIÊNCIA DO PATRIMÔNIO: ASPECTOS
GERAIS E PANORAMA ATUAL NA AMÉRICA DO SUL**

***RAMAN SPECTROSCOPY AND HERITAGE SCIENCE: GENERAL ASPECTS AND
CURRENT STATUS IN SOUTH AMERICA***

Dalva Lúcia Araújo de Faria

Como citar este artigo:

FARIA, Dalva Lúcia Araújo de. Espectroscopia Raman e a Ciência do Patrimônio: aspectos gerais e panorama atual na América do Sul. In: *Cadernos do Lepaarq*, v. XV, n.30., p. 344-365, Jul-Dez. 2018.

ISSN 2316 8412



Espectroscopia Raman e a Ciência do Patrimônio: aspectos gerais e panorama atual na América do Sul

Dalva Lúcia Araújo de Faria*

Resumo: As últimas décadas tem presenciado um crescente aumento no uso de métodos físico-químicos de análise de bens culturais. Algumas dessas técnicas tem se mostrado particularmente úteis pelo caráter não invasivo e não destrutivo que apresentam e, dentre elas, a espectroscopia Raman apresenta posição de destaque. Neste artigo, essas características da técnica são detalhadas, bem como são apresentados os fundamentos teóricos do espalhamento inelástico de luz e discutidos alguns aspectos práticos de sua utilização. Finalmente, é apresentado um levantamento detalhado dos grupos de pesquisa da América do Sul, voltados ao estudo de bens culturais, que tem se utilizado dessa ferramenta analítica e em qual tipo de questionamentos vem sendo aplicada.

Abstract: The last decades have witnessed an ever growing increase in the usage of physico-chemical methods to investigate cultural heritage problems. Some of these techniques are proving to be particularly useful in such a context, due to their non-invasive and non-destructive nature; among them, Raman spectroscopy occupies a prominent position. In this paper, such characteristics of the technique are detailed and the physical basis of inelastic light scattering are presented, together with some practical aspects of its applications. Finally, it is here offered a detailed survey in the literature on the South American research groups devoted to the investigation of cultural heritage issues who are using Raman spectroscopy, and the type of interrogation carried on.

Palavras Chave:

Espectroscopia Raman; Ciência do Patrimônio; Arqueometria; Arte

Keywords:

Raman Spectroscopy; Heritage Science; Archaeometry; Art.

* Bacharel, mestre e doutora em Química pelo Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), Brasil. Pesquisa financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp 16/21070-5), Brasil. E-mail: dalvalux@gmail.com

INTRODUÇÃO

É comum a literatura especializada destacar que a espectroscopia Raman é uma ferramenta analítica poderosa na investigação de bens culturais, sendo hoje um dos mais importantes instrumentos analíticos da Ciência do Patrimônio (EDWARDS; CHALMERS, 2005; EDWARDS; VANDENABEELE, 2019).

Muito desse cenário deve-se a componentes ópticos mais eficientes, como filtros, fibras óticas e detectores, o que teve um impacto muito significativo no desenvolvimento de microscópios Raman dedicados e instrumentos portáteis ou transportáveis.

Como a Ciência do Patrimônio é por definição interdisciplinar, nem sempre o usuário de ferramentas analíticas como essa são especialistas, o que acaba tendo impacto importante nos resultados que são (ou que não são!) obtidos, bem como em sua interpretação. Este texto tem por objetivo apresentar aspectos importantes da espectroscopia Raman, com ênfase na microscopia Raman, e destacar algumas situações nas quais tais aspectos podem ser críticos. Será apresentado também uma breve revisão do *status* atual das aplicações da espectroscopia Raman na América do Sul no contexto da Ciência do Patrimônio, indicando quais os grupos que mais tem utilizado essa ferramenta e quais tipos de questões vem sendo abordadas.

Espectroscopia Raman: aspectos gerais

É fato fora de contestação que, para qualquer pessoa que atue na área da Ciência do Patrimônio, métodos ideais de análise são aqueles que não afetam de modo direto ou indireto a integridade física, estética ou química do bem cultural em investigação, nem no momento da análise, nem posteriormente.

Em seus diversos aspectos, o conhecimento da composição química de bens culturais ou de seus produtos de decaimento é de vital importância. Partindo dessa premissa, a sondagem de um objeto usando radiação eletromagnética de baixa energia como a radiação no visível, infravermelho próximo ou infravermelho médio (VIS, NIR e MIR, respectivamente) e baixa intensidade parece ser a abordagem perfeita, pelo fato de não haver contato material com o objeto e pelo potencial que esse tipo de sondagem tem em fornecer informações detalhadas e específicas sobre as substâncias químicas presentes. A reflexão dessas radiações nas superfícies dos objetos proporciona imagens úteis, em especial no caso das reflectografias feitas no NIR ou IR médio, entretanto, as informações sobre composição química obtidas dessas imagens são bastante limitadas, baseadas na diferença de absorção dessas radiações pelas várias substâncias presentes na área iluminada (DE BOER, 1968).

Quando a radiação sonda um objeto, além da reflexão que pode ser usada para gerar imagens, também pode ocorrer sua absorção e nesse caso torna-se importante determinar qual comprimento de onda está sendo absorvido, o que é feito usando um monocromador ou um interferômetro. No primeiro caso tem-se os instrumentos dispersivos, os quais comumente empregam redes de difração (ou sua combinação com prismas) e, no segundo caso, tem-se os equipamentos interferométricos. Instrumentos dispersivos típicos são os espectrofotômetros de absorção no UV-VIS, enquanto que os equipamentos FTIR (Fourier Transform Infrared) são exemplos característicos dos interferométricos. Exemplos desses dois tipos de instrumentos são mostrados na Figura 1.

A espectroscopia de absorção eletrônica no UV-VIS, tem aplicação bastante limitada nas investigações de bens culturais porque, apesar dos espectros trazerem informações sobre cores de pigmentos e corantes, as bandas de absorção que os caracterizam são largas e inespecíficas. Esse não é o caso da espectroscopia de absorção no infravermelho: as bandas de absorção são características de vibrações atômicas de grupos químicos funcionais, as quais são também sensíveis à influência que recebem de interações intermoleculares, intramoleculares e de sua vizinhança de uma maneira geral, produzindo espectros

que permitem identificar de forma inequívoca as espécies químicas presentes [SAVIELLO et al., 2016].

Além dos eventos acima citados, relacionados à absorção de radiação eletromagnética devidos a transições eletrônicas ou vibracionais, há também a possibilidade de estudar a matéria não através da radiação que absorve, mas sim através da que dispersa (espalha).

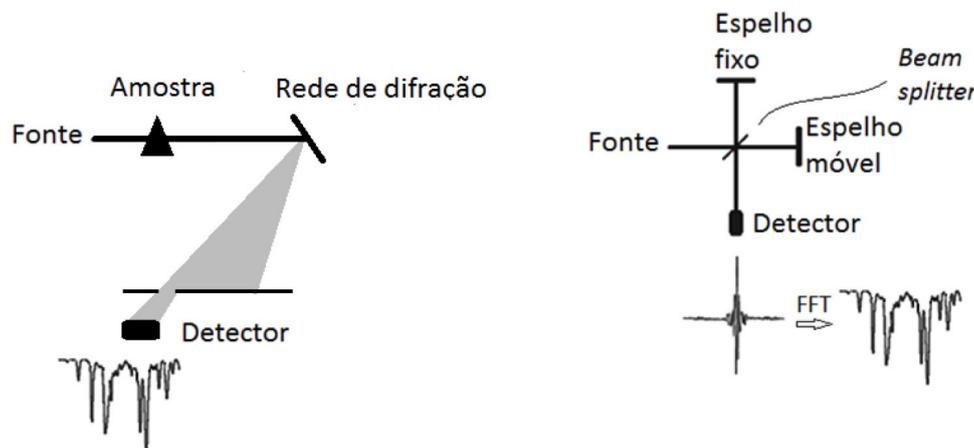


Figura 1:- Esquemas gerais de instrumento dispersivo (à esquerda) e interferométrico (à direita).

A primeira descrição teórica sobre a dispersão elástica de luz por partículas muito menores do que o comprimento de onda da radiação foi publicada por Lord Rayleigh (John William Strutt) em 1871 (STRUTT, 1871), no qual o espalhamento elástico é usado para explicar a coloração azul do céu; a explicação completa desse problema, entretanto, somente foi apresentada por ele quase três décadas depois (RAYLEIGH, 1899). Nesse tipo de espalhamento, o comprimento de onda da radiação (λ , portanto, sua energia) não é alterado, mas apenas sua direção de propagação e em seu primeiro estudo Lord Rayleigh já mostrava que, para uma radiação de comprimento de onda λ a intensidade da radiação espalhada (I) dependia da intensidade da radiação incidente (I_0), do ângulo de espalhamento (θ), da permissividade dielétrica da partícula espalhadora (ϵ), do número de partículas espalhadoras (n) e de seu volume (V) além da distância (r) entre a partícula e o observador, como dado pela equação abaixo:

$$I = I_0 \frac{9\pi^2}{2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)^2 (1 + \cos^2\theta) \frac{nV^2}{\lambda^4 r^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Essa equação pode ser escrita de uma forma simplificada para um ângulo genérico θ usando a equação de Clausius-Mossotti $\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) = \frac{N\alpha}{3}$ na qual N é o número de partículas por unidade de volume e α a polarizabilidade molecular:

$$I \propto I_0 n \alpha^2 \frac{1}{\lambda^4} \quad \text{ou} \quad I \propto I_0 n \alpha^2 \nu^4 \quad (\text{Equação 2})$$

(ν é a frequência da radiação incidente e as constantes físicas estão incorporadas em uma constante de proporcionalidade)

Essa equação é a origem da conhecida dependência entre a intensidade do espalhamento de luz e a quarta potência da frequência da radiação incidente (ν^4).

Pouco mais de cinquenta anos depois do primeiro artigo de Lord Rayleigh sobre o espalhamento elástico de luz, Arthur H. Compton publicou seu artigo sobre a dispersão inelástica de raios X (COMPTON, 1923), evidenciando o comportamento corpuscular da radiação eletromagnética. Se o espalhamento inelástico de radiação podia ser observado com raios X, por que não com a radiação visível (luz)? Essa possibilidade foi investigada simultaneamente por vários pesquisadores, entre

eles Cabannes e Daure na França (CABANNES e DAURE, 1928), Landsberg e Mandelstam na então União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (LANDSBERG e MANDELSTAM, 1928) e Raman e Krishna na Índia (RAMAN e KRISHNAN, 1928). Nas publicações desses autores estava descrito um novo efeito, capaz de proporcionar informações sobre as vibrações dos átomos existentes nas amostras estudadas, lançando as bases da espectroscopia Raman.

O efeito de espalhamento inelástico de luz ficou conhecido como efeito Raman, em homenagem a C.V. Raman, agraciado com o prêmio Nobel de Física em 1930. Alguns autores entendem que essa premiação foi injusta (e, talvez, motivada por razões políticas) porque Mandelstam havia previsto teoricamente o efeito antes de Raman e, junto com Landsberg, havia obtido resultados experimentais conclusivos.

Na década de 1920, os experimentos de dispersão de luz eram realizados usando arco de mercúrio como fonte de radiação, prisma para discriminação da radiação espalhada e o registro dos espectros era feito em placas de vidro recobertas com substância fotossensível (SINGH, 2002) como está esquematizado na Figura 2.

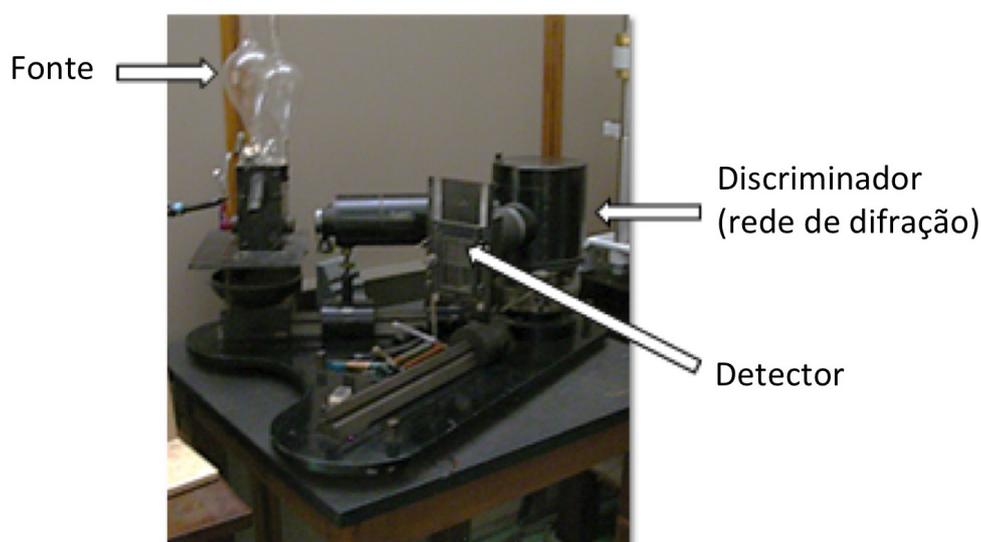


Figura 2:- Fotografia mostrando a instrumentação *home made* usada nos primórdios da espectroscopia Raman. Esse instrumento é semelhante ao usado por C. V. Raman e usa linhas de espectros atômicos de emissão de lâmpadas para a obtenção dos espectros.

Após a exposição, as placas fotográficas mostravam além da linha referente ao espalhamento elástico, mais intensa, dois conjuntos similares de linhas satélites, sendo um com frequência maior e outro com frequência menor do que a da radiação excitante empregada. Esses conjuntos de linhas podem ser explicados empregando argumentos de física clássica: a radiação incidente interage através de seu campo elétrico oscilante com a nuvem eletrônica das moléculas, na qual induz um dipolo oscilante ao fazer com que os elétrons oscilem com a mesma frequência da radiação incidente; pelas leis do eletromagnetismo clássico, esse dipolo oscilante emite radiação em todas as direções (exceto na direção do eixo de oscilação) e está associado ao espalhamento Rayleigh. A magnitude do dipolo induzido (dado pelo momento de dipolo induzido, μ) na eletrosfera das moléculas é proporcional à polarizabilidade molecular (α) a qual varia durante as vibrações dos átomos, uma vez que a densidade eletrônica oscila com a frequência de vibração. Pode-se dizer então que o momento de dipolo induzido é modulado pela variação na polarizabilidade, o que cria as condições para o espalhamento inelástico, porque são combinadas (somadas ou subtraídas) as frequências da radiação incidente (ν_0) e da vibração molecular (ν_v), fazendo com que a radiação espalhada tenha uma componente elástica (na qual a frequência da radiação é igual à da incidente) e uma inelástica, de frequência $\nu_s = \nu_0 \pm \nu_v$, o que explica os dois conjuntos de linhas observados no espectro Raman (Figura 3). Essa combinação de frequências é o motivo pelo qual, na antiga União Soviética, o espalhamento inelástico de luz ficou conhecido como “dispersão combina-

cional de luz” (FABELINSKIĀ, 1998); o fato do espectro Raman ser reportado como a diferença entre os números de onda da radiação incidente e espalhada deu origem ao termo “deslocamento Raman” (*Raman shift*).

A radiação espalhada com energia menor do que a radiação incidente aparece no que se chama de região Stokes do espectro, ao passo que a espalhada com energia maior é observada na região anti-Stokes.

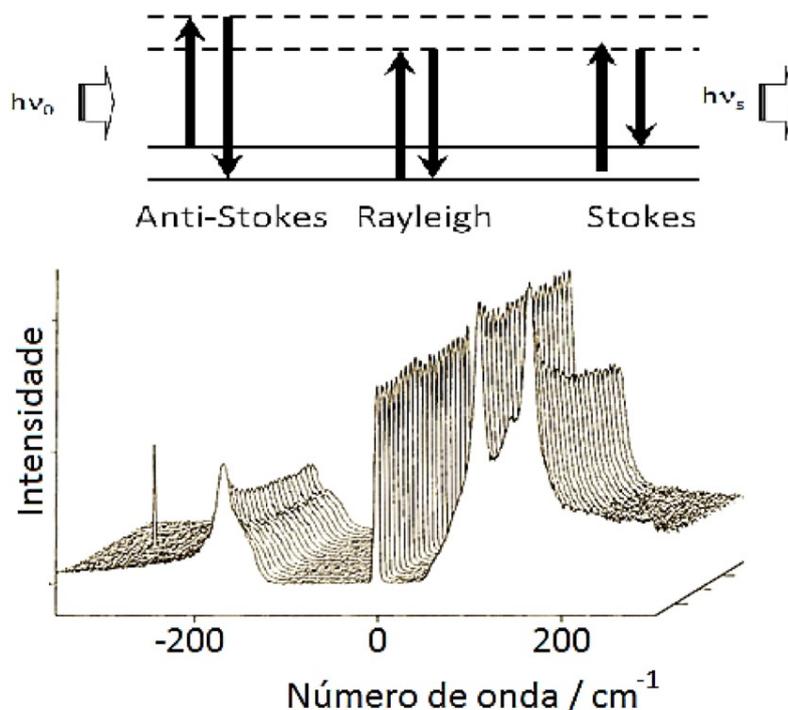


Figura 3:- Esquema mostrando as regiões Stokes e anti-Stokes do espectro Raman (acima) e espectros Raman de complexo de I_2 com N-metil-2-pirrolidona obtidos em função do tempo, mostrando as duas regiões.

Naturalmente que a abordagem do fenômeno usando o modelo da mecânica quântica é mais sofisticada e completa (LONG, 2006) mas, para a compreensão dos processos físicos associados ao espalhamento inelástico de luz e para os propósitos deste texto, a abordagem clássica empregada pelos descobridores do efeito são suficientes.

A sondagem da matéria por radiação eletromagnética, caracteriza as técnicas de análise espectroscópicas e, do que foi dito acima, fica claro que tanto a espectroscopia de absorção no infravermelho (chamada de FTIR em associação ao procedimento de obtenção dos espectros) quanto a espectroscopia de espalhamento inelástico de luz (conhecida como espectroscopia Raman) fornecem informações sobre vibrações moleculares, mas são baseadas em fenômenos físicos diferentes. Dessa forma, a observação ou não de uma banda em um espectro FTIR ou Raman depende de como a radiação interage com a matéria: no caso da absorção no IR a interação depende da existência de um dipolo elétrico oscilante na molécula, que tenha a mesma frequência de oscilação que o campo elétrico da radiação incidente (matematicamente $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$, sendo $\vec{\mu}$ o momento dipolar e Q uma coordenada normal de vibração); nessa condição ocorre ressonância e energia é transferida da radiação para a molécula. Já no caso da espectroscopia Raman, como não há absorção da radiação e sim seu espalhamento, é necessário que a polarizabilidade oscile com a vibração molecular (matematicamente $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$, sendo α a polarizabilidade¹ e Q uma coordenada normal de vibração) para que o momento de dipolo induzido na molécula pela radiação incidente seja modulado e, dessa forma, possa ocorrer também transferência de energia para a molécula (ou da

¹ α é uma entidade matemática chamada tensor e é responsável, neste caso, em estabelecer a relação entre dois vetores (campo elétrico da radiação e momento de dipolo induzido). Para mais informações veja LONG, 2002.

molécula no caso de bandas na região anti-Stokes).

Dessa explicação entende-se que uma mesma banda possa ser simultaneamente observada nos dois espectros (Raman e IR), mas muito provavelmente terá intensidades bem distintas. Dependendo da simetria molecular, pode ocorrer que as bandas observadas no espectro FTIR não o sejam no espectro Raman e vice-versa; por esse motivo diz-se que as duas técnicas são complementares.

Espectroscopia Raman: por que é tão importante em Ciência do Patrimônio?

Na breve apresentação feita acima foram destacadas as características principais da espectroscopia de absorção no infravermelho e da espectroscopia Raman e, apesar de ambas serem ferramentas analíticas complementares, a espectroscopia Raman vem se destacando em aplicações da Ciência do Patrimônio por algumas peculiaridades bastante relevantes.

Em primeiro lugar, a presença de água ou grupos OH costuma ser um problema para a espectroscopia de absorção no IR, porque nessas espécies as vibrações provocam grande variação no momento dipolar e, portanto, resultam em bandas de absorção bastante intensas no espectro FTIR; a obtenção de espectros FTIR de soluções aquosas, por exemplo, não é trivial. Além disso, os instrumentos FTIR não podem ter sua parte ótica (janelas, lentes etc.) constituídas de vidro, que absorve intensamente abaixo de *ca.* 2000 cm^{-1} ; isso faz com que, mais comumente, os instrumentos tenham componentes óticos feitos de KBr ou CsI, que possuem limites de operação em *ca.* 350 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , respectivamente. Não se tem, assim, acesso a uma região espectral importante, principalmente no caso de compostos inorgânicos, na qual são esperadas as vibrações envolvendo metais e oxigênio ou enxofre, bem como modos de rede que são vibrações da rede cristalina como um todo e, portanto, relevantes em estudos que envolvem polimorfismo, por exemplo. Além disso, raramente é possível obter espectros no IR sem que amostras sejam coletadas do objeto e sem que haja algum tipo de manipulação, como solubilização ou trituração. As exceções são filmes sobre superfícies planas (que podem ser estudados diretamente em um acessório de ATR, por exemplo) ou objetos grandes como por exemplo peças feitas em material polimérico, quando a análise pode ser feita com menor risco de artefatos usando fibra ótica (RICCI et al., 2006) ou acessório de reflexão externa (STEGGER, 2018) que alguns fabricantes comercializam.

Já no caso da espectroscopia Raman, as vibrações das moléculas de água, por exemplo, possuem intensidades muito pequenas porque envolvem pequena variação na polarizabilidade e, com isso, espectros podem ser feitos de solução aquosa sem qualquer interferência. Se na espectroscopia de absorção no infravermelho usa-se uma fonte cerâmica aquecida para gerar radiação contínua na região de 1,5 μm a 50 μm (6000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}), na espectroscopia Raman usa-se a radiação monocromática geralmente no visível (ou infravermelho próximo, NIR) produzida por um laser e, por essa razão, todos os componentes óticos podem ser feitos de vidro, que é transparente à radiação tanto no visível quanto no NIR. Com isso, o limite espectral inferior é dado pelo filtro (ou sistema ótico, como monocromador) que rejeita o espalhamento elástico e tipicamente situa-se em 100 cm^{-1} mas, dependendo do instrumento, pode ser tão pequeno quanto 10 cm^{-1} com o uso de filtros Rayleigh especiais.

O limite superior para o deslocamento Raman é definido pela resposta do detector: em espectroscopia Raman usa-se detectores CCD (*Charge Coupled Device*) cuja resposta usual é de *ca.* 400 a 1050 nm (25000 – 9524 cm^{-1}), assim, um espectro excitado em 632,8 nm (15803 cm^{-1}) somente poderá ser registrado até *ca.* 6300 cm^{-1} (15803 - 9524 cm^{-1}), mas se for usada radiação no verde (532 nm, por exemplo, que corresponde a 18797 cm^{-1}) a faixa de detecção será ampliada para *ca.* 9300 cm^{-1} (18797 – 9524 cm^{-1}). Atualmente são também comercializados detectores CCD lineares, com elementos sensíveis na região do infravermelho próximo (NIR) como InGa, InGaAs e Ge.

Tendo em vista o limite inferior para obtenção dos espectros Raman expostos acima, pode-se concluir que a região dos modos de rede é facilmente acessível, sem que haja a necessidade de alterações no instrumento, como troca de fonte, *beam-splitter* e detector. Outra diferença significativa, é que a amostra ou objeto usualmente não precisa de manipulação e pode ser colocada diretamente no compartimento de amostra. Esse conjunto de características é extremamente valioso na caracterização de materiais e, portanto, também na Ciência do Patrimônio.

Microscopia Raman

Em seus primórdios a espectroscopia Raman era uma forma mais simples de investigar as vibrações moleculares do que a absorção no IR, por conta das maiores dificuldades experimentais então enfrentadas por esta última (ADAR et al., 2007). Esses mesmos motivos fizeram com que anos mais tarde a espectroscopia de absorção no IR fosse protagonista, relegando a espectroscopia Raman ao papel de técnica confirmatória de estrutura (simetria) molecular. Com a introdução de lasers como fonte de radiação monocromática na metade da década de 1960, no lugar das lâmpadas até então empregadas, novas possibilidades começaram a ser exploradas principalmente devido à possibilidade de empregar altas potências e naquela ocasião começaram então a ser explorados os efeitos óticos não lineares, como o efeito hiper Raman, Raman estimulado, CARS (*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*) entre outros (BORMAN, 1982).

Nessa mesma época, o interesse dos pesquisadores de várias áreas estava no desenvolvimento de equipamentos Raman capazes de analisar partículas micrométricas e Hirschfeld em 1973 reporta pela primeira vez a adaptação de um espectrômetro Raman para essa finalidade (HIRSCHFELD, 1973), sendo seguido por Rosasco et al. (ROSASCO et al., 1975) e Delhaye e Dhamelincourt (DELHAYE; DHAMELINCOURT, 1975), que desenvolveram um instrumento capaz de permitir, além do registro de espectros de microamostras, também a obtenção de imagens Raman das substâncias presentes, ou seja, era capaz de fornecer a distribuição dessas substâncias em uma amostra heterogênea.

Como foi visto acima, a intensidade do sinal Raman depende (entre outras coisas) do número de espalhadores e quando se analisam microamostras ou áreas muito diminutas em uma superfície esse sinal tem uma magnitude muito pequena. As tentativas de adaptar microscópios a espectrômetros Raman convencionais esbarram na questão de que tais instrumentos foram desenhados para privilegiar a resolução espectral e não a eficiência na coleção da radiação espalhada. Por essa razão, não apenas o número de artigos publicados usando microscopia Raman era pequeno até 1990 (pouco mais de 200 artigos são encontrados no *Web of Science* quando se usa *Raman microscopy* ou *Raman microprobe* ou *Raman microscope* na pesquisa) como também não havia grande diversidade nos sistemas investigados, uma vez que amostras mais sensíveis à alta irradiância (W/cm^2 na amostra) não podiam ser investigadas.

Na Figura 4 abaixo é apresentado o esquema geral de um microscópio Raman. A fonte de radiação monocromática é um tubo de laser, introduzido na espectroscopia Raman em 1964 (LEITE E PORTO, 1964) quando a técnica começou a ser chamada de “Espectroscopia Raman com laser” (*laser Raman spectroscopy*), para diferenciar os espectros obtidos usando radiação laser, dos obtidos usando linhas de lâmpadas. Ainda hoje esse termo é empregado na literatura, de forma inadequada e redundante, uma vez que todos os instrumentos Raman comerciais utilizam essa fonte de excitação. Os comprimentos de onda mais longos (785 e 1064 nm) são indicados para estudos envolvendo amostras luminescentes porque a pouca energia da radiação é geralmente insuficiente para povoar estados excitados responsáveis pela emissão luminescente, mas é importante frisar que há amostras nas quais mesmo a excitação no infravermelho próximo (NIR) é incapaz de evitar a produção de luminescência, como exemplificado na Figura 5.

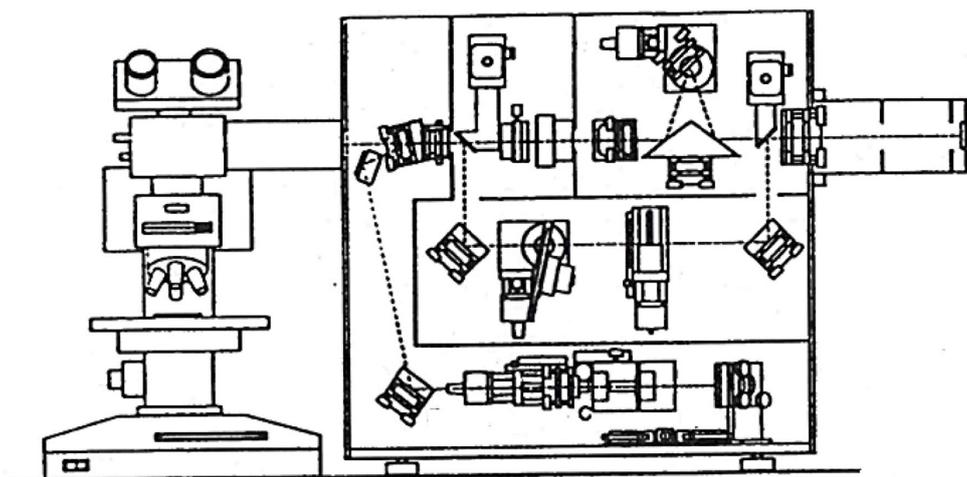


Figura 4: – Esquema de um microscópio Raman dedicado (reproduzido com autorização da Renishaw plc.)

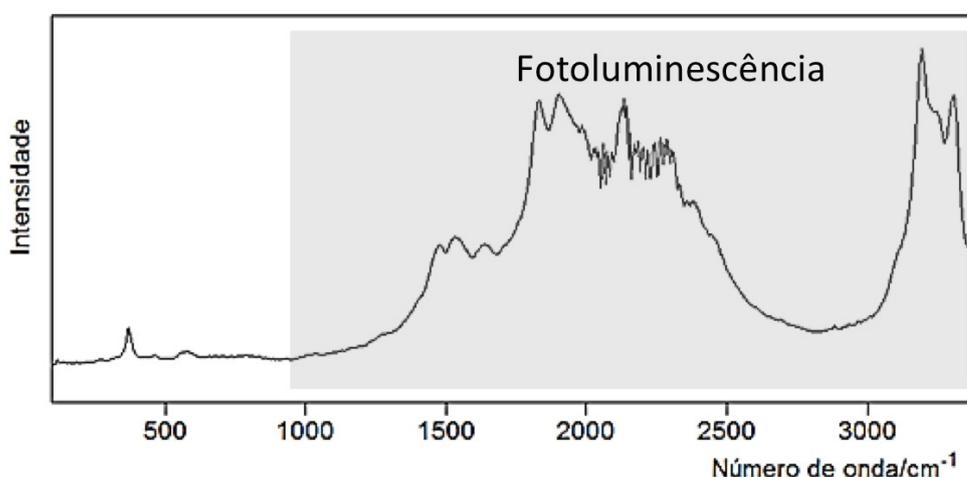


Figura 5: – Espectro obtido com excitação em 1064 nm. A área sombreada apresenta bandas que correspondem à fotoluminescência, mostrando que mesmo comprimento de ondas longos não eliminam completamente a possibilidade de sua ocorrência.

No que diz respeito aos detectores usados em microscopia Raman, instrumentos dispersivos empregam, via de regra, detectores CCD (multicanais), que tem curva de resposta típica esquematizada na Figura 6, na qual observa-se que a faixa operacional desse tipo de detector é de cerca de 400 a 1000 nm. Quando radiação no UV com comprimento de onda bem curto (244 nm por exemplo) é usada, é necessário aplicar um recobrimento de substância fluorescente sobre o detector; nesse caso, a substância absorve radiação no UV e reemite no visível, onde o detector é capaz de responder.

Cuidados e limitações

Como ocorre com qualquer outra técnica, a microscopia Raman requer uma série de cuidados e tem algumas limitações. Do ponto de vista prático, é sempre bom lembrar que metais e suas ligas não apresentam efeito Raman, mas seus produtos de corrosão sim; como regra geral, vibrações que produzem grande variação na polarizabilidade originarão as bandas mais intensas e isso tem maior probabilidade de ocorrer quando envolve átomos maiores ou quando há elétrons deslocalizados.

É sempre importante lembrar que na microscopia Raman a radiação laser é focalizada em uma área bastante pequena, fazendo com que a densidade de energia (irradiância) seja bem elevada no foco do laser, aumentando a probabilidade de ocorrência de decomposição térmica e transições de fase.

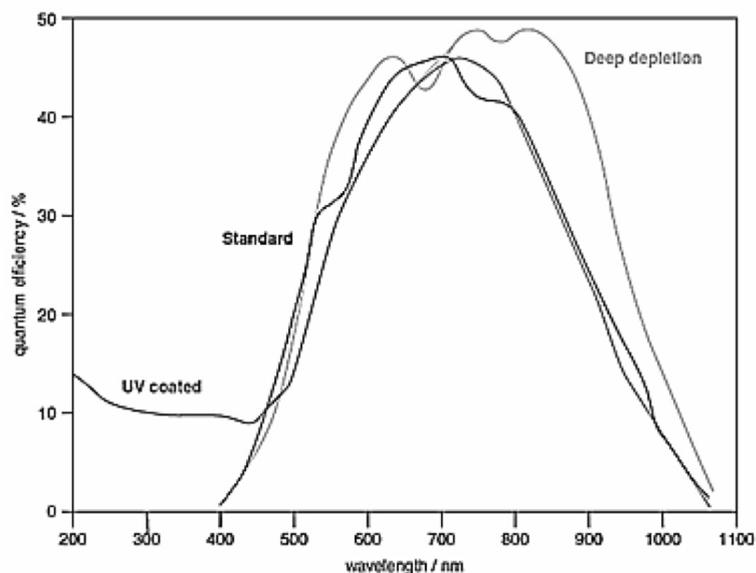


Figura 6: – Curva de resposta típica para detectores CCD (reproduzido com autorização da Renishaw plc.)

Como exemplo, considere que 10 mW da radiação laser atinjam uma área de $2 \mu\text{m}$ de diâmetro ($r = 1 \mu\text{m}$) na amostra; a área será de $3 \mu\text{m}^2$ e a irradiância (PD, em W/cm^2) será $10 \text{ mW} / 3 \mu\text{m}^2 = 3 \times 10^5 \text{ W}/\text{cm}^2 = 0,3 \text{ MW}/\text{cm}^2$, o que é um valor muito alto para vários tipos de amostras, incluindo as biológicas. Caso a amostra não consiga dispersar eficientemente essa energia que recebe, ocorre aquecimento local e podem ocorrer:

- alteração da amostra, o que pode significar carbonização (que pode ser identificada pelo aparecimento de bandas largas em cerca de 1360 e 1580 cm^{-1});
- desidratação, quando há moléculas de água lábeis (fracamente ligadas);
- modificação estrutural por alterações em ligações intra ou intermoleculares; ou
- transições de fase.

Deve-se destacar que a degradação fotoquímica é dependente da energia (comprimento de onda) da radiação e não da potência empregada, apesar de que no caso de potências baixas a taxa de degradação pode ser tão pequena que seus produtos não sejam detectados durante o período de obtenção de espectros.

Outro aspecto importante a ser considerado, é que a pequena área investigada na superfície da amostra pode levar à obtenção de espectros que não sejam representativos da amostra como um todo, no caso de amostras heterogêneas, ou então de micro cristais individuais, nos quais efeitos de orientação podem provocar alterações nas intensidades relativas das bandas no espectro, dependendo da simetria do cristal e com isso criar dificuldade na identificação da(s) espécie(s) espalhadora(s). Por esse motivo recomenda-se que ao menos três espectros de áreas distintas sejam obtidos para permitir a avaliação do efeito da heterogeneidade da amostra e de orientação de micro cristais.

APLICAÇÕES EM ESTUDOS DE BENS CULTURAIS – AMÉRICA DO SUL

Apesar da espectroscopia Raman ter tido início tardio na América do Sul no que diz respeito a bens culturais, seu crescimento tem sido rápido e consistente, como mostrado na Figura 7. Microscópios Raman dedicados, com alta eficiência na captação e detecção da radiação espalhada e que começaram a ser comercializados no início da década de 1990 tiveram e tem o papel central nesse crescimento.

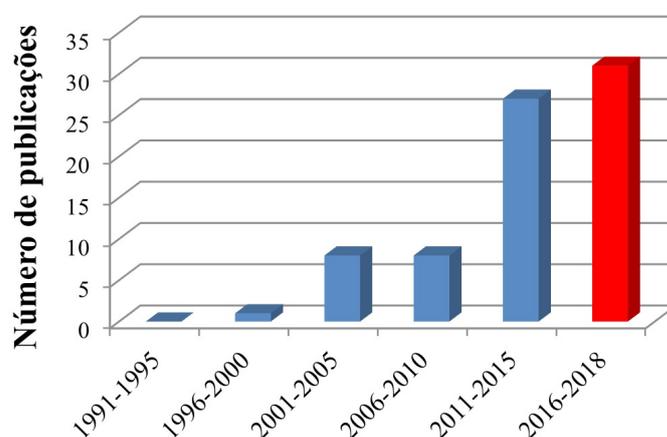
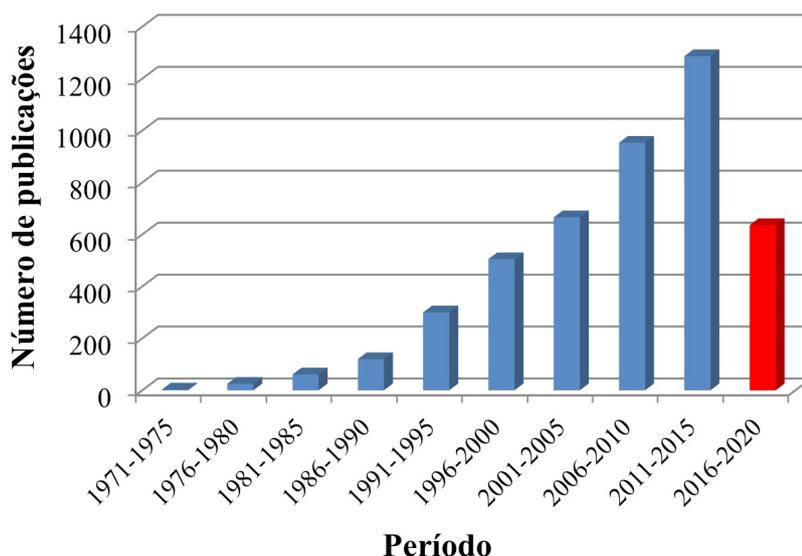


Figura 7:- Acima: gráfico mostrando a evolução no número de publicações usando *Raman Microscopy* como palavra chave ao longo do tempo. O período de 2016-2020 é incompleto e diz respeito ao período de janeiro de 2016 a junho de 2018. Abaixo, o gráfico restringe-se às publicações sobre bens culturais.

No âmbito da Ciência do Patrimônio, a técnica vem sendo aplicada em estudos variados. No caso de pinturas rupestres diversas publicações podem ser encontradas na literatura (DARCHUK et al., 2010; DE FARIA e LOPES, 2011; DE FARIA e MENEZES, 2011; ROUSAKI et al., 2015; SEPULVEDA et al., 2015; MOYA et al., 2016; TASCÓN et al., 2016; GHECO et al., 2017; ROUSAKI et al., 2017; TRONCOSO et al., 2017; MORILLAS et al., 2018) sendo que o objetivo mais frequente é a identificação de pigmentos usados na produção das pinturas (DARCHUK et al., 2010; ROUSAKI et al., 2015; TASCÓN et al., 2016; GHECO et al., 2017; ROUSAKI et al., 2017) com a perspectiva de ampliar o conhecimento sobre práticas e técnicas dominadas por diferentes culturas ou, ainda, compreender melhor os processos associados à deterioração dos pictogramas (DE FARIA e MENEZES, 2011; TOMASINI ET AL., 2012; FARIAS FILHO et al., 2017; MORILLAS et al., 2018). Tais análises foram usualmente feitas em amostras coletadas das pinturas seguindo procedimentos aprovados pelos órgãos de proteção ao patrimônio cultural, mas há uma publicação na qual os espectros foram obtidos *in situ* com o uso de instrumento portátil com duas radiações de excitação (532 nm and 785 nm) (ROUSAKI et al., 2017); nesse artigo são destacadas algumas das dificuldades encontradas no uso em campo desse tipo de instrumento.

Ensaios em laboratório usando espectroscopias Raman e FTIR e Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS), mostraram que óxido de ferro (III) e de manganês (IV) aceleram a decomposição de linoleato de metila, empregado para simular o comportamento de aglutinantes, concluindo que esse fator deve ser levado em conta quando se busca vestígios dessas substâncias, que sabidamente se degradam ao longo do tempo, em pinturas rupestres (BERNARDINO et al., 2014). Diversos lipídios de potencial interesse como aglutinantes e seus produtos de degradação foram investigados por espectroscopia Raman, Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e GC-MS (MAIER et al., 2005).

A investigação de objetos cerâmicos ou seus fragmentos tem um interesse especial porque a identificação dos materiais usados em sua confecção ou o modo como foram processados podem permitir não somente uma melhor compreensão das técnicas dominadas por determinadas culturas, mas também avaliar a existência de rotas de comércio entre as mesmas. Nos artigos disponíveis na literatura, as cerâmicas são estudadas buscando principalmente a identificação de pigmentos (DE LA FUENTE e MARTINEZ, 2008; CAVALHERI et al., 2010; ACEVEDO et al., 2012; BUGLIANI et al., 2012; CENTENO et al., 2012; MARTE et al., 2012; OSORIO et al., 2014; FRERE et al., 2016; PUENTE et al., 2017; FREITAS et al., 2018) e técnicas usadas na produção dos artefatos (PUGLIERI et al., 2018).

Similarmente, pinturas murais também tem atraído o interesse de pesquisadores, especialmente aquelas localizadas em igrejas (ARAYA et al., 2014; TOMASINI et al., 2016; RUA et al., 2017; TASCÓN et al., 2017), mas murais em outros contextos também foram investigados como os feitos pelos Mochicas do Vale do Jequetepeque (SARDOS et al., 2017), além de murais contemporâneos (AGUAYO et al., 2011; MORETTI et al., 2013).

Policromias em madeira vem sendo analisadas por pesquisadores sul americanos na tentativa de compreender as técnicas e materiais empregados no período colonial (TOMASINI et al., 2015; FREITAS et al., 2016). Da mesma forma, pinturas sobre tela, madeira ou metal são estudadas com diferentes perspectivas, como a caracterização de materiais e técnicas (DE OLIVEIRA et al., 1998; HALAC et al., 2012; MARTE et al., 2014; BADILLO-SANCHEZA e BAUMANN, 2016; RODRIGUEZ-GACITUA et al., 2016; TOMASINI et al., 2016) assim como sua degradação, levando à formação de eflorescência em sua superfície (PUGLIERI et al., 2016).

A identificação de corantes e pigmentos por espectroscopia Raman é um procedimento que vem se tornando rotineiro em investigações de bens culturais e é o tópico mais recorrente nos estudos empregando a técnica, inclusive na América do Sul (DE OLIVEIRA et al., 1998; DE LA FUENTE e MARTINEZ, 2008; AGUAYO et al., 2010; DARCHUK et al., 2010; DE FARIA e PUGLIERI, 2011; DE FARIA et al., 2011; ACEVEDO et al., 2012; BUGLIANI et al., 2012; CENTENO et al., 2012; HALAC et al., 2012; MARTE et al., 2012; TOMASINI et al., 2012; MORETTI et al., 2013; SEPULVEDA et al., 2013; TOMASINI et al., 2013; MARTE et al., 2014; OGALDE et al., 2014; ACEVEDO et al., 2015; OGALDE et al., 2015; SEPULVEDA et al., 2015; TOMASINI et al., 2015; DE FARIA e PUGLIERI, 2016; FREIRE et al., 2016; TOMASINI et al., 2016). Algumas publicações que não envolvem bens culturais sul americanos, mas que resultaram de análises realizadas no Brasil também podem ser citados, como é o caso de pigmentos egípcios antigos (DAVID et al., 2001; EDWARDS et al., 2004) e de pigmentos em pinturas murais romano-britânicas na região de Northamptonshire, Reino Unido (EDWARDS et al., 2003).

É importante frisar, entretanto, que a identificação adequada de corantes e pigmentos depende do uso de espectros de referência confiáveis: demonstrou-se que espectros atribuídos na literatura à caolinita correspondiam na verdade a anatase (TiO_2) que possui secção de choque para espalhamento Raman muito maior do que a do argilomineral (MURAD, 1997); outro estudo realizado recentemente mostrou que a literatura reportava erroneamente o espectro da tartrazina (corante sintetizado pela primeira vez no final do Século 19) como sendo do pigmento amarelo da Índia que teria sido usado entre os Séculos XV e XIX (DE FARIA et al., 2017); foi demonstrado ainda que a intensidade da banda em *ca.* 660 cm^{-1} no espectro da hematita

não pode ser tomada como indicador de que o pigmento vermelho foi produzido intencionalmente pelo aquecimento e desidratação de goethita (DE FARIA e LOPES, 2007) e, como último exemplo, a espectroscopia Raman foi usada recentemente para demonstrar que a coloração turquesa de simulantes de azul maia (material híbrido formado por índigo e paligorsquita) não é devida à formação de dehidroíndigo (DHI), uma forma oxidada de índigo (BERNARDINO et al., 2018).

Outro aspecto importante que vem sendo explorado em estudos mais aprofundados é aquele relacionado às características e propriedades do pigmento em si, como é o caso do *caput mortuum*, um pigmento histórico de coloração púrpura constituído por Fe_2O_3 . A origem dessa coloração foi o objeto dos estudos (DE OLIVEIRA et al., 2002) e resultados experimentais recentes mostram que a coloração não está relacionada ao tamanho das partículas do pigmento, mas sim a defeitos estruturais que tem impacto em seu espectro de absorção no visível e infravermelho próximo, afetando sua coloração (SANTOS, 2018).

Há uma conexão muito importante, que vem ganhando destaque, entre a caracterização de bens culturais e a Química Forense, devido à prática da lavagem de dinheiro através de obras de arte. Corantes e pigmentos podem ser usados como marcadores de tempo, caso sejam conhecidas suas datas de introdução e/ou descontinuidade de uso no mercado. Usando esse tipo de informação foi possível identificar uma reprodução de gouache atribuída a Maurice Utrillo (DE FARIA e PUGLIERI, 2016) e encontrar incompatibilidade entre a data atribuída a um desenho colorido supostamente de autoria de Tarsila do Amaral, uma importante artista brasileira, e os colorantes identificados no desenho (DE FARIA e PUGLIERI 2011).

Estudos sobre têxteis e seus colorantes geralmente se defrontam com forte luminescência apresentada pelas amostras, razão pela qual é frequentemente necessário utilizar o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) (Le Ru e Etchegoen, 2008) para a obtenção de espectros. Foi dessa forma que amostras de fibras coloridas (vermelhas e verdes) do período pré-Colombiano encontradas no Peru foram caracterizadas (BERNARDINO et al., 2015); o efeito SERS foi também empregado no estudo de sedas tingidas (AGUAYO et al., 2013) e de cintos Mapuche (CAMPOS-VALLETTE et al., 2017).

A corrosão de objetos feitos em metal também é tema de interesse, em especial no contexto da conservação preventiva. Chumbo é um metal frequentemente encontrado em bens culturais (apesar de estar banido atualmente por sua toxicidade) e estudos sobre sua corrosão por compostos orgânicos voláteis (VOCs – *volatile organic compounds*) emitidos tanto por fontes naturais como a madeira, quanto por fonte antropogênicas como resinas, tintas, colas etc. foram recentemente publicados (DE FARIA e PUGLIERI, 2010; DE FARIA et al., 2013; PUGLIERI et al., 2014). Essas publicações demonstram que atenção especial deve ser dedicada às condições de armazenamento e manejo de bens culturais, inclusive aqueles que já se encontram deteriorados, para os quais a identificação dos produtos de corrosão formados tem especial relevância (BARBOSA et al., 2018).

Há um número substancialmente menor de estudos usando espectroscopia Raman de biomateriais no contexto da Ciência do Patrimônio do que de substâncias inorgânicas e certamente uma das principais razões para isso é sua maior susceptibilidade à deterioração, o que aumenta a complexidade do estudo e geralmente implica em luminescência, dificultando o uso da espectroscopia Raman. Talvez a primeira investigação sobre biomateriais coletados em sítios da América do Sul usando espectroscopia Raman tenha sido a das múmias Chiribaya em 1999 (as análises foram realizadas na Europa) (GNIADCKA et al., 1999), e a ele seguiram-se estudos de ossos encontrados em sepultamentos em sambaquis no sul do Brasil (DE FARIA et al., 2005; EDWARDS et al., 2001) e de artefatos de resina usados por indígenas como adornos labiais perfurantes (tembetás) (DE FARIA et al., 2004; DE FARIA et al., 2005).

A preocupação com a conservação preventiva desses bens também pode ser encontrada na publicação que reporta o desenvolvimento de sensores capazes de identificar precocemente a ação de agentes químicos potencialmente agressivos (CAVICCHIOLI e DE FARIA, 2006) através de microbalanças de quartzo recobertas com filmes de substâncias susceptíveis

à determinados agentes químicos, como VOCs, e físicos, como variações bruscas de temperatura e umidade relativa. Outro exemplo é aquele no qual cimentos usados na restauração do Obelisco Tello (Lima, Perú), feito em granito, foram analisados na tentativa de compreender como a composição química afeta sua eficiência como consolidante (MORILLAS et al., 2018).

Apesar de menos intensamente estudadas, as contas são objetos que chamam a atenção pela sua importância em sociedades antigas. A espectroscopia Raman foi empregada no estudo de contas encontradas nos sítios arqueológicos de Sipán (Lambaieque, Perú) (DE FARIA et al., 2014), em contas de pedra provenientes da Sierra Nevada de Santa Marta, Colômbia (ACEVEDO et al., 2016) e em contas de vidros usadas como moeda de troca por escravos (RIBEIRO et al., 2016).

CONCLUSÕES

Este texto não pretendeu apresentar uma revisão bibliográfica exaustiva dos trabalhos produzidos na América do Sul nos quais a espectroscopia Raman foi empregada no campo da Ciência do Patrimônio. Pretendeu-se apenas fazer um levantamento amplo da literatura que evidencia o crescimento no uso da técnica e a ampla gama de aplicações a que atende, na expectativa de novas frentes de investigação, considerando o riquíssimo patrimônio histórico, artístico e cultural sul americano. Por esse motivo, a primeira parte deste texto contempla aspectos básicos da espectroscopia Raman que talvez possam ser úteis àqueles que não tenham familiaridade com essa ferramenta analítica.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp, processo número 16/21070-5).

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, Veronica J.; LOPEZ, Mariel A.; FREIRE, Eleonora; HALAC, Emilia B.; POLLA, Griselda; REINOSO, Maria. Study of pigments used in black-on-red ceramics from Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina. *Boletín Del Museo Chileno De Arte Precolombino*, 17, p. 39-51, 2012.
- ACEVEDO, Natalia; WEBER, Marion; GARCIA-CASCO, Antonio; PROENZA, Joaquin Antonio; SAENZ, Juanita; CARDONA, Agustin. A first report of variscite tairona artifacts (A.D. 1100-1600) from the Sierra Nevada de Santa Marta, Colombia, and its implications for precolumbian exchange networks in the region. *Latin American Antiquity*, 27, p. 549-560, 2016.
- ACEVEDO, Veronica J.; LOPEZ, Mariel A.; FREIRE, Eleonora; HALAC, Emilia B.; POLLA, Griselda; REINOSO, Mara; MARTE, Fernando. Caracterización arqueométrica de pigmentos color negro de material cerámico de la quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina. *Chungara - Revista de Antropología Chilena*, 47, p. 229-238, 2015.
- ADAR, F.; DELHAYE, M.; DASILVA, E. Evolution of instrumentation for detection of the Raman effect as driven by available technologies and by developing applications. *Journal of Chemical Education*, 84, p. 50-60, 2007.
- AGUAYO, T.; CLAVIJO, E.; VILLAGRAN, A.; ESPINOSA, F.; SAGUES, F.E.; CAMPOS-VALLETTE, M. Raman Vibrational Study of Pigments with patrimonial interest for the Chilean Cultural Heritage. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55, p. 347-351, 2010.
- AGUAYO, T.; CLAVIJO, E.; EISNER, F.; OSSA-IZQUIERDO, C.; CAMPOS-VALLETTE, M. Raman spectroscopy in the diagnosis of the wall painting History of Concepcion, Chile. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, p. 2143-2148, 2011.
- AGUAYO, Tomas A.; GARRIDO, C.; CLAVIJO, R.E.; GOMEZ-JERIA, J.S.; MONASTERIO, C.A.; ICAZA, M.; MORA-GA, F.E.; VALLETTE, Marcelo M. Campos. Raman and Surface Enhanced Raman Scattering of a black dyed silk. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44, p. 1238-1245, 2013.
- ARAYA, C.; JAQUE, J.; NARANJO, N.; ICAZA, M.; CLAVIJO, R.E.; AGUAYO, T.; CAMPOS-VALLETTE, M.M. Raman Characterization of Pigments in Painted Beams and a Wall Painting Discovered in the San Francisco Church in Santiago, Chile. *Spectroscopy Letters*, 47, p. 177-183, 2014.
- BADILLO-SANCHEZA, Diego e BAUMANN, Wolfram. Comparative palette characterization of oil-on-canvas paintings of two well-known 19th-century Colombian artists by confocal Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47, p. 1540-1547, 2016.
- BARBOSA, A. L.; JIMENEZ, C.; MOSQUERA, J.A. Detection of Iron Phases Presents in Archaeological Artifacts by Raman Spectroscopy. *Corrosion Science and Technology-Korea*, 17, p. 60-67, 2018.
- BERNARDINO, Nathalia D'Elboux; PUGLIERI, Thiago Sevilhano; DE FARIA, Dalva L. A.). Effect of MnO₂ and alpha-Fe₂O₃ on organic binders degradation investigated by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 70, p. 70-77, 2014.
- BERNARDINO, N.D.; DE FARIA D.L.; NEGRÓN A.C. Applications of Raman spectroscopy in archaeometry: An investigation of pre-Columbian Peruvian textiles. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 4, p. 23-31, 2015.
- BERNARDINO, N.D.; CONSTANTINO, V.R.; DE FARIA, D.L. Probing the Indigo Molecule in Maya Blue Simulants with Resonance Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 122, p. 11505-11515, 2018.
- BORMAN, S.A. Nonlinear Raman Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 54, p. 1021A-1026A, 1982.

- BUGLIANI, M.F.; DI LELLO, Claudia; FREIRE, Eleonora; POLLA, Griselda; PETRAGALLI, Alicia; REINOSO, Maria; HALAC, Emilia B. The use of Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Electron Microscopy in the analysis of pigments from Vaquerias ceramics. *Boletín Del Museo Chileno De Arte Precolombino*, 17, p. 65-74, 2012.
- CABANNES, J. e DAURE, P. Analyse spectroscopique de la lumière obtenue par diffusion moléculaire d'une radiation monochromatique au sein d'un fluide. *Comptes Rendu de l'Académie des Science de Paris*, 186, p.1533, 1928.
- CAMPOS, Marcelo M.V. e AGUAYO, Tomas A. Vibrational spectroscopy for the study of Chilean cultural heritage. *Heritage Science*, 3, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0047-0>.
- CAMPOS-VALLETTE, M.M.; RODRIGUEZ, M.J.; CHAPANOFF, M.A.; CLAVIJO, E.; GOMEZ-JERIA, J.S.; ALIAGA, A.E.); JARA, G.P.; CELIS, F.; PAIPA, C.; LEYTON, P. SERS spectrum of red dyes in the Mapuche belts from the beginning of the XXth century. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48, p. 958-965, 2017.
- CAVALHERI, Adriana S.; BALAN, Ana M. O. A.; KUNZLI, Ruth; CONSTANTINO, Carlos J. L. Vibrational spectroscopy applied to the study of archeological ceramic artifacts from Guarani culture in Brazil. *Vibrational Spectroscopy*, 54, p. 164-168, 2010.
- CAVICCHIOLI, Andrea e DE FARIA, Dalva L. A. Impedance analysis of varnish-modified crystal quartz resonators coupled with FT-IR and FT-Raman: Assessment of the environmental impact on artistic materials in conservation sites. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 115, p. 656-665, 2006.
- CENTENO, Silvia A.; WILLIAMS, Veronica I.; LITTLE, Nicole C.; SPEAKMAN, Robert I. Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. *Vibrational Spectroscopy*, 58, p. 119-124, 2012.
- COMPTON, A.H. A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements. *Physical review*, 21, p. 483-502, 1923.
- DARCHUK, L.; TSYBRII, Z.; WOROBIEC, A.; VAZQUEZ, C.; PALACIOS, O.M.; STEFANIAK, E.A.; ROTONDO, G.G.; SIZOV, F.; VAN GRIEKEN, R. Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, p. 1398-1402, 2010.
- DAVID, A.R.; EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; DE FARIA, D.L.A. Raman spectroscopic analysis of ancient Egyptian pigments. *Archaeometry*, 43, p. 461-473, 2001.
- DE BOER, J.V. Infrared reflectography: a method for the examination of paintings. *Applied Optics*, 7, p. 1711-1714, 1968.
- DE FARIA, D.L.A.; EDWARDS, H.G.M.; AFONSO, M.C.; BRODY, R.H.; MORAIS, J.L. Raman spectroscopic analysis of a tembeta: a resin archaeological artefact in need of conservation. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, p. 1505-1513, 2004.
- DE FARIA, D.L.A.; EDWARDS, H.G.M.; AFONSO, M.C. Case study: Raman spectroscopy of archaeological biomaterials: Ochred bones and resin tembeta. IN: EDWARDSH.G.M.; CHALMERS, J.M., eds. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs. Cambridge: The Royal Society of Chemistry Publishing, 2005, p. 280-291.
- DE FARIA, D.L.A. e LOPES, F.N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45, p. 117-121, 2007.
- DE FARIA, Dalva Lúcia A. e PUGLIERI, Thiago S. Indoors lead corrosion: Reassessing the role of formaldehyde. *Vibrational Spectroscopy*, 54, p. 159-163, 2010.
- DE FARIA, Dalva Lúcia A. e PUGLIERI, Thiago S. An example of Raman Microscopy application in the authentication of artworks. *Química Nova*, 34, p. 1323-1327, 2011.

- DE FARIA, Dalva Lucia A.; LOPES, Francisco N.; SOUZA, Luiz Antonio C.; BRANCO, Helena David O.C. Rock Art from Abrigo do Janelão (Minas Gerais) investigated by Raman Microscopy. *Química Nova*, 34, p. 1358-1364, 2011.
- DE FARIA, D.L.A.; LAGE, M.C.S.M. In: Rock art: further studies at Serra da Capivara National Park (Piauí, Brazil). In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE ARQUEOMETRIA, 3, Arica, 2011. Resumos. Arica: Universidad de Tarapacá, s.d. p.28.
- DE FARIA, Dalva L. A.; PUGLIERI, Thiago S.; SOUZA, Luiz Antonio C. Metal Corrosion in Polychrome Baroque Lead Sculptures: a Case Study. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, p. 1345-1350, 2013.
- DE FARIA, D.L.A.; SAETONE, E.; ALVA, W. Beds from Huaca Rajada (Lambayeque, Peru). In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE ARQUEOMETRIA, 4, Cidade do México, 2014. Resumos. Cidade do México: Universidad Nacional Autónoma de México, s.d. p. 49-50.
- DE FARIA, Dalva L. A. e PUGLIERI, Thiago S. Differentiating reproductions from original paintings: An interesting case study. *Química Nova*, 39, p. 542-547, 2016.
- DE FARIA, D.L.A.; EDWARDS, H.G.M.; CAREAGA, V.; WALT, Nicholas; MAIER, Marta S. A definitive analytical spectroscopic study of Indian yellow, an ancient pigment used for dating purposes. *Forensic Science International*, 271, p. 1-7, 2017.
- DE LA FUENTE, Guillermo Adrian e MARTINEZ, Juan M. P. Studying paintings on “Aguada Portezuelo” archaeological ceramics (ca. AD 600-900) from northwest Argentina: new evidence from an archaeometric approach using Raman Microspectroscopy (RMS). *Intersecciones en Antropología*, 9, p. 173-186, 2008.
- DELHAYE, M.; DHAMELINCOURT, P. Raman Microprobe and microscope with laser excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 3, p. 33-43, 1975.
- DE OLIVEIRA, L.F.C.; BOSCAN, J.D.R.P.; SANTOS, P.S.; TEMPERINI, M.L.A. Identification of pigments from Candido Portinari’s oil painting “Portrait of Murilo Mendes” by Raman microscopy. *Química Nova*, 21, p. 172-175, 1998.
- DE OLIVEIRA, L.F.C.; EDWARDS, H.G.M.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; MIDDLETON, P.S. Caput mortuum: spectroscopic and structural studies of an ancient pigment. *Analyst*, 127, p. 536-541, 2002.
- EDWARDS, H.G.M.; FARWELL, D.W.; DE FARIA, D.L.A.; MONTEIRO, A.M.F.; AFONSO, M.C.; DE BLASIS, P.; EGGERS, S. Raman spectroscopic study of 3000-year-old human skeletal remains from a sambaqui, Santa Catarina, Brazil. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32, p. 17-22, 2001.
- EDWARDS, H.G.M.; MIDDLETON, P.S.; VILLAR, S.E.J.; DE FARIA, D.L.A. Romano-British wall-paintings II: Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants. *Analytica Chimica Acta*, 484, p. 211-221, 2003.
- EDWARDS, H.G.M.; VILLAR, S.E.J.; DAVID, A.R.; DE FARIA, D.L.A. Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques. *Analytica Chimica Acta*, 503, p. 223-233, 2004.
- EDWARDS, H.G.M.; CHALMERS, J.M., eds. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry Publishing, 2005. 476p. (ISBN 0-85404-522-8).
- EDWARDS, Howell G. M.; ELKIN, Dolores; MAIER, Marta S. Raman spectroscopic analysis of archaeological specimens from the wreck of HMS Swift, 1770. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 374, 2016. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2016.0053>
- EDWARDS, H.G.M.; VANDENABEELE, P., eds. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History: Volume 2*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry Publishing, 2019. 330p. (ISBN 978-1-78801-565-3).

- FABELINSKIĪ, I.L. Seventy years of combination (Raman) scattering. *Physics-Uspekhi*, 41, p. 1229-1247, 1998.
- FARIAS FILHO, Benedito Batista; LAGE, Maria Conceição S.M.; LIMA, Rassiús Alexandre M. Chemical study of salts efflorescences of the archaeological site Toca Exu do Jurubeba of the National Park Serra da Capivara, Piauí, Brazil. *Química Nova*, 40, p. 983-988, 2017.
- FREIRE, E.; ACEVEDO, V.; HALAC, E.B.; POLLA, G.; LOPEZ, M.; REINOSO, M. X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of white decorations on tricolored ceramics from Northwestern Argentina. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 157, p. 182-185, 2016.
- FREITAS, Renato P.; RIBEIRO, Iohanna M.; CALZA, Cristiane; OLIVEIRA, Ana L.; FELIX, Valter S.; FERREIRA, Douglas S.; PIMENTA, Andre R.; PEREIRA, Ronaldo V.; PEREIRA, Marcelo O.; LOPES, Ricardo T. Analysis of a Brazilian baroque sculpture using Raman spectroscopy and FT-IR. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 154, p. 67-71, 2016.
- FREITAS, Renato P.; COELHO, Filipe A.; FELIX, Valter S.; PEREIRA, Marcelo O.; DE SOUZA, Marcos Andre T.; ANJOS, Marcelino J. Analysis of 19th century ceramic fragments excavated from Pirenópolis (Goiás, Brazil) using FT-IR, Raman, XRF and SEM. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, p. 432-439, 2018.
- FRERE, Maria M.; GONZALEZ, Maria I.; DI LELLO, Claudia; POLLA, Griselda; FREIRE, Eleonora; HALAC, Emilia B.; REINOSO, Maria; CUSTO, Graciela; ORTIZ, Marta. Use of colorants in pottery fragments coverings from the Rio Salado (Buenos Aires Province, Argentina). *Intersecciones en Antropología*, 17, p. 45-55, 2016.
- GHECO, Lucas; GASTALDI, Marcos; MARTE, Fernando; QUESADA, Marcos; TASCÓN, Marcos; MASTRANGÉLO, Noemi. About fires and paintings: Three stratigraphic insights on the history of a cave with prehispanic rock art. *Journal of Archaeological Science-Reports*, 15, p. 48-58, 2017.
- GNIADÉCKA, M.; EDWARDS, H.G.M.; HANSEN, J.P.H.; NIELSEN, O.F.; CHRISTENSEN, D.H.; GUILLEN, S.E.; WULF, H.C. Near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy of the mummified skin of the alpine Iceman, Qilakitsoq Greenland mummies and Chiribaya mummies from Peru. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, p. 147-153, 1999.
- HALAC, Emilia B.; REINOSO, Maria; LUDA, Marcelo; MARTE, Fernando. Raman mapping analysis of pigments from Proas Iluminadas by Quinquela Martín. *Journal of Cultural Heritage*, 13, p. 469-473, 2012.
- HIRSCHFELD, T. Raman microprobe - Vibrational spectroscopy in femtogram range. *Journal of the Optical Society of America*, 63, p. 476-477, 1973.
- LANDSBERG, G. e MANDELSTAM, L. Über die lichtzerstreuung in kristallen. *Zeitschrift für Physik*, 50, p. 769-780, 1928.
- LEITE, R.C. e PORTO, S.P. Continuous Photoelectric Recording of the Raman Effect in Liquids Excited by the He-Ne Red Laser. *Journal of the Optical Society of America*, 54, p.981-983, 1964
- LE RU, E.C.; ETCHEGOIN, P.G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Amsterdã: Elsevier, 2009. 688p.
- LONG, D.A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Chichester: Wiley, 2002. 624p.
- MAIER, M.S.; DE FARIA, D.L.A.; BOSCHIN, M.T.; PARERA, S.D. Characterization of reference lipids and their degradation products by Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance and gas chromatography-mass spectrometry. *Arkivoc*, 12, p. 311-318, 2005.

- MAIER, M.S.; DE FARIA, D.L.A.; BOSCHIN, M.T.; PARERA, S.D.; BERNAL, M.F.C. Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. *Vibrational Spectroscopy*, 44, p. 182-186, 2007.
- MARTE, Fernando; ACEVEDO, Veronica J.; MASTRANGELO, Noemi. Combined archaeometric techniques applied to the analysis of “tri-color” ceramic designs from Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina. *Boletín Del Museo Chileno De Arte Precolombino*, 17, p. 53-64, 2012.
- MARTE, Fernando; CAREAGA, Valeria P.; MASTRANGELO, Noemi; DE FARIA, Dalva L. A.; MAIER, Marta S. The Sibyls from the church of San Pedro Telmo: a micro-Raman spectroscopic investigation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, p. 1046-1051, 2014.
- MORETTI, P.; GALLEGOS, D.; MARTE, F.; BRUNETTI, B.; SGAMELLOTTI, A.; MILIANI, C. (Miliani, Costanza). Materials and techniques of twentieth century Argentinean murals. *Procedia Chemistry*, 8, p. 221-230, 2013.
- MORILLAS, Hector; MAGUREGUI, Maite; BASTANTE, Jose; HUALLPARIMACHI, Gladys; MARCAIDA, Iker; GARCIA-FLORENTINO, Cristina; ASTETE, Fernando; MADARIAGA, Juan M. Characterization of the Inkaterra rock shelter paintings exposed to tropical climate (Machupicchu, Peru). *Microchemical Journal*, 137, p. 422-428, 2018.
- MORILLAS, Hector; MAGUREGUI, Maite; HUALLPARIMACHI, Gladys; MARCAIDA, Iker; GARCIA-FLORENTINO, Cristina; LUMBRERAS, Luis; ASTETE, Fernando; MADARIAGA, Juan M. Multianalytical approach to evaluate deterioration products on cement Check for used as consolidant on lithic material: The case of Tello Obelisk, Lima (Peru). *Microchemical Journal*, 139, p. 42-49, 2018.
- MOYA, Francisca; TRONCOSO, Andres; SEPULVEDA, Marcela; CARCAMO, Jose; GUTIERREZ, Sebastian. Rock art paintings in the semiarid North of Chile: A first physical and chemical approach from the Limari’s River Basin. *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*, 21, p. 47-64, 2016.
- MURAD, E. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 82, p. 203-206, 1997.
- OGALDE, Juan P.; SALAS, Cristian O.; LARA, Nelson; LEYTON, Patricio; PAIPA, Carolina; CAMPOS-VALLETTE, Marcelo; ARRIAZA, Bernardo. Multi-instrumental identification of orpiment in archaeological mortuary contexts. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 59, p. 2571-2573, 2014.
- OGALDE, Juan P.; ARRIAZA, Bernardo; PAIPA, Carolina; LEYTON, Patricio; CAMPOS-VALLETTE, Marcelo; LARA, Nelson; SALAS, Cristian; TAPIA, Pedro. Multi-instrumental characterization of two red pigments in funerary archaeological contexts from northern Chile. *Interciencia*, 40, p. 875-880, 2015.
- OSORIO, F.; FLEMING, G.D.; MARTINEZ, U.; CAMPOS-VALLETTE, M.M.; CLAVIJO, E.; ALIAGA, A.E.; ESPINOSA, M.F.; BRACCHITTA, D. Micro-Raman spectroscopy of decorated pottery of the Diaguita culture from IV Region, Chile (9th-15th Century AD). *Journal of the Chilean Chemical Society*, 59, p. 2619-2621, 2014.
- PUENTE, Veronica; DESIMONE, P.M.; TOMBA, J.P.; LOPEZ, Jose M. Porto. Compositional variability of pigments of Belen-style prehispanic ceramics from El Bolson Valley, Catamarca Province, Argentina. *Journal of Archaeological Science-Reports*, 12, p. 553-560, 2017.
- PUGLIERI, T.S.; DE FARIA D.L.; CAVICCHIOLI A. Indoor corrosion of Pb: Effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 71, p. 24-29, 2014.

- PUGLIERI, Thiago S.; LAVEZZO, Ariane S.; DOS SANTOS, Isabela F. S.; DE FARIA, Dalva L. A. Investigation on the hazing of a Brazilian contemporary painting. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 159, p. 117-122, 2016.
- PUGLIERI, T.S.; MILHEIRA, R.G.; DEL LAMA, E.A.; MAGON, P.M.; DO SANTOS, S.S. Multi-technique investigation of potshards of a cerrito (earthen mound) from southern Brazil. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018 (DOI 10.1016/j.saa.2018.07.084).
- RAMAN, C.V. e KRISHNAN, K.S. The optical analogue of the Compton effect. *Nature*, 121, p.711, 1928.
- RAYLEIGH, L. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47, p. 375-384, 1899.
- RIBEIRO, I.M.; FREITAS, R.P.; CALZA, C.; OLIVEIRA, A.L.; FELIX, V.S.; FERREIRA, D.S.; BATISTA, R.T.; GONCALVES, E.A.; PEREIRA, M.O.; BRITO, P.C.; LIMA, T.A. Analysis by raman spectroscopy and XRF of glass beads from excavations in the harbor area of rio de janeiro, Brazil. *Vibrational Spectroscopy*, 87, p. 111-115, 2016.
- RICCI, C.; MILIANI, C.; BRUNETTI, B.G.; SGAMELLOTTI, A. Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy. *Talanta*, 69, p.1221-1226, 2006.
- RODRIGUEZ-GACITUA, Camila; CAMPOS-VALLETTE, Marcelo; CELIS, Freddy. Raman identification of pigments in the work of the chilean contemporary visual artist Ignacio Gumucio. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 61, p. 3085-3089, 2016.
- ROSASCO, G.J.; ETZ, E.S.; CASSATT, W.A. The analysis of discrete fine particles by Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 29, p.396-404, 1975.
- ROUSAKI, Anastasia; BELLELLI, Cristina; CALATAYUD, Mariana C.; ALDAZABAL, Veronica; CUSTO, Graciella; MOENS, Luc; VANDENABEELE, Peter; VAZQUEZ, C. Micro-Raman analysis of pigments from hunter-gatherer archaeological sites of North Patagonia (Argentina). *Journal of Raman Spectroscopy*, 46, p. 1016-1024, 2015.
- ROUSAKI, Anastasia; VAZQUEZ, Cristina; ALDAZABAL, Veronica; BELLELLI, Cristina; CALATAYUD, Mariana C.; HAJDUK, Adam; VARGAS, Emmanuel; PALACIOS, Oscar; VANDENABEELE, Peter; MOENS, Luc. The first use of portable Raman instrumentation for the in situ study of prehistoric rock paintings in Patagonian sites. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48, p. 1459-1467, 2017.
- RUA, Carlos; SEPULVEDA, Marcela; GUTIERREZ, Sebastian; CARCAMO-VEGA, Jose J.; SURCO-LUQUE, Julio; CAMPOS-VALLETTE, Marcelo; GUZMAN, Fernando; CONTI, Paola; PEREIRA, Magdalena. Raman identification of pigments in wall paintings of the colonial period from bolivian churches in the Ruta de la Plata. *Conservation Science in Cultural Heritage*, 17, p. 117-137, 2017.
- SANTOS, ISABELA FERREIRA SODRÉ DOS. *Aspectos estruturais e sinérgicos na investigação de bens culturais: efeito de nanoestruturação na cor do pigmento α - Fe_2O_3 e da composição química na formação de eflorescências em duas pinturas*. (Tese de Doutorado) Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.
- SARDOS, Nicola; DEL-SOLAR-VELARDE, Nino; CHAPOULIE, Remy; CASTILLO BUTTERS, Luis Jaime. Physico-chemical characterization of Mochica mural paintings: San Jose de Moro (8th to the 10th century AD). *Journal de la Societe des Americanistes*, 103, p. 217-235, 2017.

- SAVIELLO, D.; TONIOLO, L.; GOIDANICH, S.; CASADIO, F. Non-invasive identification of plastic materials in museum collections with portable FTIR reflectance spectroscopy: reference database and practical applications. *Microchemical Journal*, 124, p. 868-877, 2016.
- SEPULVEDA, Marcela; FIGUEROA, Valentina; PAGES-CAMAGNA, Sandrine. Copper pigment-making in the Atacama Desert (Northern Chile). *Latin American Antiquity*, 24, p. 467-482, 2013.
- SEPULVEDA, Marcela; GUTIERREZ, S.; CAMPOS-VALLETTE, M.; CLAVIJO, E.; WALTER, P.; CARCAMO, J.J. Raman spectroscopy and X-Ray Fluorescence in molecular analysis of yellow blocks from the archeological site Playa Miller 7 (Northern Chile). *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58, p. 1836-1839, 2013.
- SEPULVEDA, Marcela; GUTIERREZ, Sebastian; VALLETTE, Marcelo C.; STANDEN, Vivien G.; ARRIAZA, Bernardo T.; CARCAMO-VEGA, Jose J. Micro-Raman spectral identification of manganese oxides black pigments in an archaeological context in Northern Chile. *Heritage Science*, 3, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0061-2>
- SINGH, R.; C, V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective*, 4, p. 399-420, 2002.
- STEGE, S.; STEGE, H.; BRETZ, S.; HAHN, O. Capabilities and limitations of handheld Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 195, p. 103-112, 2018.
- STRUTT, J.W. LVIII. On the scattering of light by small particles. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41, p.447- 454, 1871.
- TASCON, Marcos; MASTRANGELO, Noemi; GHECO, Lucas; GASTALDI, Marcos; QUESADA, Marcos; MARTE, Fernando. Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers on prehispanic rock art at the Oyola's caves, Argentina, using a stratigraphic approach. *Microchemical Journal*, 129, p. 297-304, 2016.
- TASCON, Marcos; MASTRANGELO, Noemi; GALLEGOS, Damasia; MARTE, Fernando. Determination of materials and techniques involved in the mural paintings of San Miguel Church, Argentina. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48, p. 1356-1364, 2017.
- TOMASINI, Eugenia; BASILE, Mara; RATTO, Norma; MAIER, Marta. Chemical evidence of environmental deterioration in rock art: a case study in western Tinogasta (Catamarca, Argentina). *Boletín del Museo Chileno De Arte Precolombino*, 17, p. 27-38, 2012.
- TOMASINI, E.; SIRACUSANO, G.; MAIER, M.S. Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment. *Microchemical Journal*, 102, p. 28-37, 2012.
- TOMASINI, Eugenia P.; HALAC, Emilia B.; REINOSO, Maria; DI LISCIA, Emiliano J.; MAIER, Marta S. Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, p. 1671-1675, 2012.
- TOMASINI, Eugenia P.; LANDA, Carlos R.; SIRACUSANO, Gabriela; MAIER, Marta S. Atacamite as a natural pigment in a South American colonial polychrome sculpture from the late XVI century. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44, p. 637-642, 2013.
- TOMASINI, Eugenia P.; DUBOIS, Cristian M.F.; LITTLE, Nicole C.; CENTENO, Silvia A.; MAIER, Marta S. Identification of pyroxene minerals used as black pigments in painted human bones excavated in Northern Patagonia by Raman spectroscopy and XRD. *Microchemical Journal*, 121, p. 157-162, 2015.

- TOMASINI, Eugenia P.; GOMEZ, Blanca; HALAC, Emilia B.; REINOSO, Maria; DI LISCIA, Emiliano J.; SIRACUSANO, Gabriela; MAIER, Marta S. Identification of carbon-based black pigments in four South American polychrome wooden sculptures by Raman microscopy. *Heritage Science*, 3, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0049-y>
- TOMASINI, Eugenia; RODRIGUEZ, Diana C.; GOMEZ, Blanca A.; DE FARIA, Dalva L. A.; LANDA, Carlos R.; SIRACUSANO, Gabriela; MAIER, Marta S. A multi-analytical investigation of the materials and painting technique of a wall painting from the church of Copacabana de Andamarca (Bolivia). *Microchemical Journal*, 128, p. 172-180, 2016.
- TOMASINI, Eugenia P.; MARTE, Fernando; CAREAGA, Valeria P.; LANDA, Carlos R.; SIRACUSANO, Gabriela; MAIER, Marta S. Virtuous colours for Mary. Identification of lapis lazuli, smalt and cochineal in the Andean colonial image of Our Lady of Copacabana (Bolivia). *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 374, 2016. <http://doi.org/10.1098/rsta.2016.0047>.
- TRONCOSO, Andres; MOYA, Francisca; SEPULVEDA, Marcela; CARCAMO, Jose J. First absolute dating of Andean hunter-gatherer rock art paintings from North Central Chile. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9, p. 223-232, 2017.

Recebido em: 17/08/2018

Aprovado em: 28/08/2018

Publicado em: 30/11/2018