

Estudo tecnológico e composicional da folha de ouro de retábulos barrocos – bases para uma metodologia de investigação

Ana Bidarra^{1,2,*}, Günter Buzanich³, João Coroado⁴ , Fernando Rocha⁵ 

¹ Geobiotec/Departamento de Geociências, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

² Cinábrio – Conservação e Restauro, Rua Almirante Cândido dos Reis, n.º 28, 3.º T, 3800-096 Aveiro, Portugal

³ BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, 12200 Berlin, Germany

⁴ Departamento de Conservação e Restauro, Instituto Politécnico de Tomar, Quinta do Contador, Estrada da Serra, 2300-313 Tomar, Portugal

⁵ Geobiotec/Departamento de Geociências, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

*bidarra.ana@gmail.com

Resumo

Foi estudada a folha de ouro do retábulo-mor da igreja de Jesus em Aveiro, um dos mais interessantes exemplares de talha barroca portuguesa, localizado no actual Museu da Cidade e antigo Convento de Jesus. Efectuaram-se análises qualitativas dos cortes estratigráficos por microscopia óptica e identificaram-se três camadas distintas – preparação branca, bolo e ouro – consistentes com a aplicação de um douramento tradicional. A utilização de microscopia electrónica de varrimento com espectrometria de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS) mostrou o uso de uma liga ternária de Au, Ag e Cu com aproximadamente 22 quilates. Através de espectrometria de massa com plasma indutivo (ICP-MS) identificaram-se elementos-traço: Cr, Pt, Pd e Sn nas camadas ouro e Pb e Hg no bolo. O emprego de microfluorescência de raios X por radiação de sincrotrão (SR- μ XRF) permitiu confirmar a presença de Sn e traçar o perfil dos principais elementos presentes nas amostras.

Palavras-chave

Folha de ouro
Retábulos Barrocos
Microscopia óptica (OM)
Microscopia electrónica de varrimento (SEM-EDS)
Espectrometria de massa com plasma indutivo (ICP-MS)
Microfluorescência de raios X por radiação de sincrotrão (SR- μ XRF)

Technological and compositional study of the gold leaf from Baroque altarpieces – basis for a research methodology

Abstract

The gold leaf from one of the most important art works of the Portuguese Baroque period, the main altarpiece of the Church of Jesus in Aveiro, currently part of the city Museum and former Convent of Jesus, was studied. Qualitative analysis of the samples cross-section was performed by optical microscopy. Three different layers – ground layer, bole and gold – were identified, a result consistent with a traditional gilding. The use of scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) showed the use of a ternary Au-Ag-Cu alloy, with approximately 22 carats. Through inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) it was possible to identify trace elements such as Cr, Pt, Pd and Sn in the gold, and Pb and Hg in the bole layer. The use of synchrotron radiation micro X-ray fluorescence (SR- μ XRF) confirmed the presence of Sn and allowed to establish a profile of the main elements in the samples.

Keywords

Gold leaf
Baroque altarpieces
Optical microscopy (OM)
Scanning electron microscopy (SEM-EDS)
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
Synchrotron radiation micro X-ray fluorescence (SR- μ XRF)

ISSN 2182-9942



Introdução

O retábulo-mor da Igreja do Convento de Jesus em Aveiro

O Convento de Jesus é um dos mais antigos conventos de Aveiro (Portugal), remontando a sua origem à segunda metade do século XV, quando o Papa Pio II concedeu a bula papal que autorizou o estabelecimento de uma Ordem Dominicana feminina (1461). A construção teve início em 1462 na presença do rei D. Afonso V. A filha do rei, a Princesa Joana, entrou para o convento em 1472, levando uma vida de santidade, tendo sido beatificada em 1693. O convento passou então a ser indissociável da vida da Princesa Santa [1].

Do século XVI ao século XVIII o edifício sofreu diversas obras de ampliação, melhoramentos e enriquecimento artístico. Apesar de em 1834 – fruto dos ideais liberais – todas as ordens masculinas terem sido extintas, as ordens femininas foram autorizadas a permanecer até à morte da última freira – até 1874 no caso do Convento de Jesus. Em 1911 o Museu de Aveiro foi instalado no Convento.

O retábulo que serviu de base para este estudo, encontra-se na capela-mor da Igreja. A Igreja é totalmente forrada com talha – entalhada e dourada ao longo de diferentes campanhas, entre os séculos XVII e XVIII. Ao esplendor da talha aliam-se os azulejos, esculturas e pinturas. Esta Igreja e a sua decoração, são um reflexo da produção retabular portuguesa e do gosto pela utilização de ouro na ornamentação de espaços religiosos (Figura 1).

António Gomes e José Correia foram os entalhadores escolhidos para os trabalhos da capela-mor em 1725 [2-4]. Devido a obras na Igreja, o trabalho apenas ficou concluído em Maio de 1728. O douramento foi feito no ano seguinte pelos mestres Manuel da Silva e António José Correia [2-4]. Apesar de existir documentação original relativa à feitura deste retábulo em particular, não existe informação quanto à produção de muitas das obras deste e doutros períodos.

Muitos dos trabalhos de investigação que têm sido feitos ao longo dos anos focam-se principalmente em características tipológicas, sociais, económicas, religiosas ou artísticas, relativas aos retábulos estudados. Esta investigação pretende ser uma nova abordagem a estas produções retabulares, tendo por base um aspecto muito específico – a folha de ouro. O reconhecimento de características únicas, nomeadamente através da identificação de elementos maioritários, traço e ultratraço, pretende não só fornecer informações precisas sobre o retábulo em estudo, como estabelecer relações entre diferentes produções.

Ouro e relações de proveniência

A determinação de relações de proveniência de metais e ligas metálicas apresenta muitas dificuldades. O grau de processamento necessário à manufactura do objecto

está inversamente relacionado com a possibilidade de se encontrar uma correspondência entre o objecto e a matéria-prima, tornando o estabelecimento de relações de proveniência idealmente indicado para o metal puro, sem ligas e de apenas uma origem geológica [5-6].

A metalogenia do ouro encontra-se interligada às diferentes formações geotectónicas e, dada a sua inércia química, o ouro ocorre fundamentalmente no estado nativo. Seja qual for a sua formação, encontra-se em filões associado com quartzo, calcite, alunite, outros minerais secundários e vários sulfuretos: pirite, galena, calcopirite, esfarelite, arsenopirite, tetraedrite e pirrotite [7]. O ouro metálico encontra-se em pequenas quantidades no interior da estrutura dos sulfuretos, existindo uma tendência para formar ligas com outros metais, como a prata (Ag), o cobre (Cu), o ferro (Fe), o bismuto (Bi) e os metais do grupo da platina (Ni, Pd e Pt) [7-8]. O mais usual é a ocorrência de ligas com a prata, em proporções variáveis, razão pela qual um jazigo aurífero poderá ser também argentífero e vice-versa. O teor de ouro e dos restantes minérios a ele associados variam consoante o tipo de jazigo, o qual pode ser primário ou secundário (aluvionar). Este último pode estar relacionado com as bacias hidrográficas e com a desagregação dos jazigos primários [7]. O ouro extraído do quartzo aurífero ou em depósitos aluviais era obtido na forma de pó, grãos ou pepitas, sendo posteriormente fundido e refinado [8].

A metalurgia do ouro e a sua extracção sofreu evoluções ao longo do tempo e contemplava processos físico-químicos como martelagem a frio, recozimento, fundição, transformações pirometalúrgicas, fragmentação (ou britagem), desengrossamento, apuramento de concentrados primários e afinação ou purificação do metal [7, p. 71]. Após a extracção, o minério ouro precisa de ser devidamente tratado antes de ser trabalhado, para remoção das impurezas a que se encontra associado em maior ou menor concentração. Agrícola, no século XVI, refere: “Alguns povos constroem uma máquina que ao mesmo tempo mói, limpa e lava o minério de ouro e mistura o ouro com mercúrio. A máquina tem uma roda hidráulica” [9, p. 295]. Este tratamento podia ser efectuado, numa primeira fase, perto do local de mineração. Depois do tratamento mecânico (britagem) procedia-se à separação gravítica por decantação [7].

A análise elementar e a determinação dos elementos minoritários e traço típicos da origem (depósitos primários ou secundários) ou da proveniência (localização do depósito) permitem obter informações necessárias à sua tipificação [6-8, 10]. Embora possam existir variações significativas de composição dentro de um mesmo depósito, os padrões de associação inter-elementar permanecem constantes.

Elementos geologicamente associados a um depósito são os elementos do grupo da platina (PGE – Platinum Group Elements), que incluem o paládio (Pd), a platina (Pt), o ósmio (Os), o ruténio (Ru), o ródio (Rh) e o irídio (Ir). Estes metais possuem elevados pontos de fusão e ebulição, pelo que não são removidos aquando dos



Figura 1. Retábulo-mor da Igreja do Convento de Jesus (Museu de Aveiro).

processos de refinação [11-12]. Como tal, a concentração destes elementos, característicos do metal e da sua proveniência, pode apontar para uma origem geológica: Pt e Pd, depósitos da América do Sul (Colômbia, Brasil e Perú); Pt, do Leste da Europa (peças mais recentes); Pd, Sn, Sb e elementos do grupo do telúrio, da Índia (após o século XVI) [6, 10].

A inexistência de uma base de dados do perfil elementar dos depósitos (muitas das fontes geológicas do passado são de origem desconhecida), as variações geológicas e a dificuldade de se conseguir uma análise precisa dos elementos-traço, tornam a definição do contexto geológico uma tarefa difícil [6, 11, 13-14]. Os diferentes processos de purificação do ouro constituem outra barreira à definição do perfil geológico do metal devido à introdução de novos elementos: a copelação (processo termoquímico) envolve temperaturas elevadas e substâncias redutoras, oxidantes e fundentes (carbonato de sódio e/ou bórax, chumbo e carvão); utilização de uma amálgama de osso moído com cal e água ou com mercúrio; emprego de diversos processos que envolviam o uso de sal e materiais orgânicos ou uma amálgama e um componente de enxofre (sulfato de antimónio e carvão) [7, pp. 75-76]. Deverá ser ainda considerado, no caso específico do ouro do Brasil, o facto de o ouro só poder circular legalmente após a sua passagem nas Casas de Fundição e da Moeda (implantadas em meados do século XVII), onde o metal era reduzido e transformado em barras ou moedas. Indispensável a este processo era o *solimão*, uma mistura de mercúrio, salitre e ácido sulfúrico, utilizado na fundição do ouro para libertação das impurezas [15-16].

No caso específico da folha de ouro, a evolução da tecnologia de processamento do ouro é outro obstáculo, pois a adição de metais para melhorar a sua trabalhabilidade, reduzir custos ou alterar a cor, contribuem para a perda de informação fornecida pelos elementos-traço. Contribuem ainda para esta dificuldade, o comércio, a pilhagem e a refusão do metal, tornando a determinação da origem praticamente impossível [14]. Por outro lado, a relação Pd/Pt, juntamente com os resultados obtidos com as diferentes técnicas, pode produzir uma tipificação mais próxima do fornecedor; mais especificamente, poderá relacionar fornecedores e/ou douradores, determinando características comuns entre diferentes retábulos, capazes de estabelecer novas relações históricas, estilísticas e técnicas. Um outro obstáculo relativo à determinação da proveniência está relacionado com as próprias amostras, não só com a quantidade de material necessário para os exames, como com a sua tipologia – são amostras complexas, compostas por diferentes camadas, de diferentes materiais. É necessário ter ainda em linha de conta que alguns dos retábulos analisados – nomeadamente o da Igreja do Convento de Jesus em Aveiro – são obras de arte classificadas e, apesar de ser possível efectuar a recolha de amostras, estas estão limitadas quanto à área de recolha, quantidade e dimensão (aproximadamente 1 mm² de superfície).

Folha de ouro: breve introdução histórica e tecnologia de produção

Sendo muito limitadas as referências ao ouro utilizado no douramento dos retábulos, a dinâmica entre douradores e batedores de folha poderá fornecer informações quanto à circulação e aquisição do ouro [17]. Os contratos reflectem a importância dos fornecedores de ouro, cujas reputações dependiam da qualidade do ouro e da qualidade da folha, de acordo com as especificações do mestre dourador [18]. O ouro poderia ser fornecido pelo dono-de-obra ou pelo batedor, com garantias de boa qualidade [18].

Apesar de ser possível trabalhar o ouro directamente, sem refinação prévia, a adição de outros metais melhora a sua capacidade de trabalho e aparência [19]. Adicionando prata e cobre torna-se possível produzir um elevado número de ligas metálicas com diferentes cores, podendo cada liga ser produzida de acordo com uma aplicação particular. A presença de cobre ou prata em diferentes percentagens permite alterar a cor da liga, variando a gama de cores de verde, a vermelho, rosa, branco, etc. [11, 20]. As propriedades mecânicas como a resistência, dureza e ductilidade, também podem ser melhoradas juntando outros metais ao ouro ou efectuando alguns tratamentos como o recozimento ou arrefecimento brusco. Dada a extrema maleabilidade do ouro é possível martelá-lo de forma a conseguir folhas extremamente finas – técnica que remonta há cinco mil anos ao Antigo Egipto, onde em alguns túmulos estão representados os batedores de ouro, a trabalhar em conjunto com prospectores e fundidores [21-22].

Apesar de algumas inovações na produção da folha durante o século XX, muito do processo permaneceu inalterado durante centenas de anos [23]. O trabalho começa com a fundição do ouro a que se adiciona cobre e prata em diferentes percentagens, dependendo da cor pretendida. Um pequeno lingote é produzido, sendo posteriormente reduzido na sua espessura por sucessivas passagens entre uma prensa de rolos polidos, até se transformar numa fita tão fina quanto uma folha de papel. Com uma tesoura, a fita é cortada em quadrados. Os quadrados – entre 150 e 200 – são inseridos entre folhas de velino e batidos até o ouro ficar com as mesmas dimensões do velino. O ouro é retirado, cortado em quatro com uma faca de aço e depois colocado entre folhas de tripa de boi. É então batido repetidamente até atingir a dimensão das folhas que são novamente divididas em quatro com uma faca [21-22, 24]. O ouro vendia-se em unidades de 1000 peças – 10 livros, cada um com 100 folhas – com uma pureza entre 20 e 24 quilates [18, 24].

Procedimentos experimentais

Preparação das amostras

Foram recolhidas do retábulo-mor da igreja de Jesus três amostras em áreas discretas mas representativas como o reverso das colunas ou os degraus do trono;

seleccionaram-se zonas de difícil acesso para garantir amostras pouco alteradas pela presença de materiais estranhos tais como tintas, purpurinas, ceras ou vernizes. Depois de englobadas em resina (BYLAPOX 3085 A e B (2:1)) e polidas (equipamento Struers Planopol-V), as análises foram efectuadas nos cortes transversais.

Microscopia óptica (OM)

A observação das amostras foi efectuada com um estereomicroscópio óptico Zeiss Stemi 2000-C com fonte iluminação externa (Zeiss KL 1500 LCD). A obtenção das imagens foi efectuada em campo claro, com uma câmara AxioCam MRcS e equipamento Axio Vs 40 V4.4 Carl Zeiss Vision GmbH. A preparação e observação das amostras seguiram o procedimento aplicado à análise de pintura e escultura [25]. A análise estratigráfica das amostras permite estudar o número, espessura, adesão e coesão das camadas e a forma e dimensão das partículas [26], assim como detectar a presença de mais do que um douramento.

Microscopia electrónica de varrimento com espectrometria de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS)

As análises por SEM-EDS foram efectuadas no microscópio Hitachi SU-70 UHR Schottky FESEM com sistema Quantax 400 EDS da Bruker AXS (XFlash Silicon Drift Detector). Foi aplicada uma voltagem de aceleração de 15 kV e uma corrente de 32 μ A. A análise elementar foi efectuada numa área de 1 μ m², seleccionada de acordo com a sua homogeneidade e ausência de vazios, com um tempo de aquisição de 60 segundos. As áreas foram observadas com uma ampliação de 8000 \times e a análise elementar e semiquantitativa foi realizada através de três medições. A semiquantificação foi efectuada pelo software Esprit usando o método P/B-ZAF, sendo ZAF a matriz de correcção baseada no número atómico (Z), na auto-absorção (A) e na fluorescência secundária (F). Os resultados semiquantitativos foram normalizados para 100 %. As amostras foram cobertas com grafite. A utilização de SEM-EDS permite o estudo da microestrutura através do varrimento por linhas, assim como a execução de mapas bidimensionais da distribuição elementar [13, 27].

Espectrometria de massa com plasma indutivo (ICP-MS)

O estudo por ICP-MS foi efectuado num equipamento Thermo X-Series quadrupole ICP-MS (Thermo Scientific) equipado com um nebulizador Burgener (1,0 mL min⁻¹), cones de níquel e uma bomba peristáltica, segundo as condições de operação referidas na Tabela 1. A validação dos métodos químicos foi efectuada seguindo as recomendações do Guia Relacre 13 utilizando amostras certificadas (Merck, p.a.) para determinação das curvas de calibração [28] e incluiu a definição do alcance, linearidade, limites analíticos (de detecção e quantificação dos diferentes

elementos), sensibilidade e precisão (repetibilidade). As curvas de calibração foram produzidas utilizando padrões comerciais elementares e multi-elementares. Como as amostras estão estruturadas em diferentes camadas, compostas por diferentes materiais, foi necessário separá-las. Primeiro, cada amostra foi sujeita a uma solução de ácido nítrico (10 %) a quente com o objectivo de dissolver as camadas de preparação e o bolo. De seguida, o resíduo, composto maioritariamente por folha de ouro, foi dissolvido em água-régia (solução de ácido nítrico e clorídrico 1:3). Ambas as soluções foram analisadas, de forma a determinar a eficácia dos procedimentos. Foram efectuadas três leituras para cada elemento em três amostras distintas, sendo que os resultados correspondem à concentração média obtida para as três amostras. Fundamental neste processo é a determinação do procedimento adequado para a completa dissolução das amostras por digestão química [11]; dado que os limites de detecção dependem em grande parte da limpeza dos vasos de digestão, da pureza dos reagentes adicionados durante a mineralização e do tipo de ácido utilizado na preparação das amostras, estes factores desempenham um papel decisivo durante as medições [29].

Microfluorescência de raios X por radiação de sincrotrão (SR- μ XRF)

Foram realizadas medições prévias utilizando microfluorescência de raios X (SR- μ XRF) na BAMline do sincrotrão BESSY, em Berlim, [30]. Dos diferentes equipamentos ópticos disponíveis, apenas o duplo

Tabela 1
ICP-MS: condições de operação.

Data acquisition parameters	
Scanning mode	Peak jump
Dwell time (ms)	10
Reading per replicate	3
Points per spectral peak	1
Sweeps	60
Setup timings	
Uptake	30 s
Washout	60 s
Requirements of argon gas	
Purity	$\geq 99.996\%$
Maximum quantity of water	$< 5\text{ mg L}^{-1}$
Flow	20 L min ⁻¹
Throttle	5.5 bar (max. 6 bar)
Internal standard	¹¹⁵ In

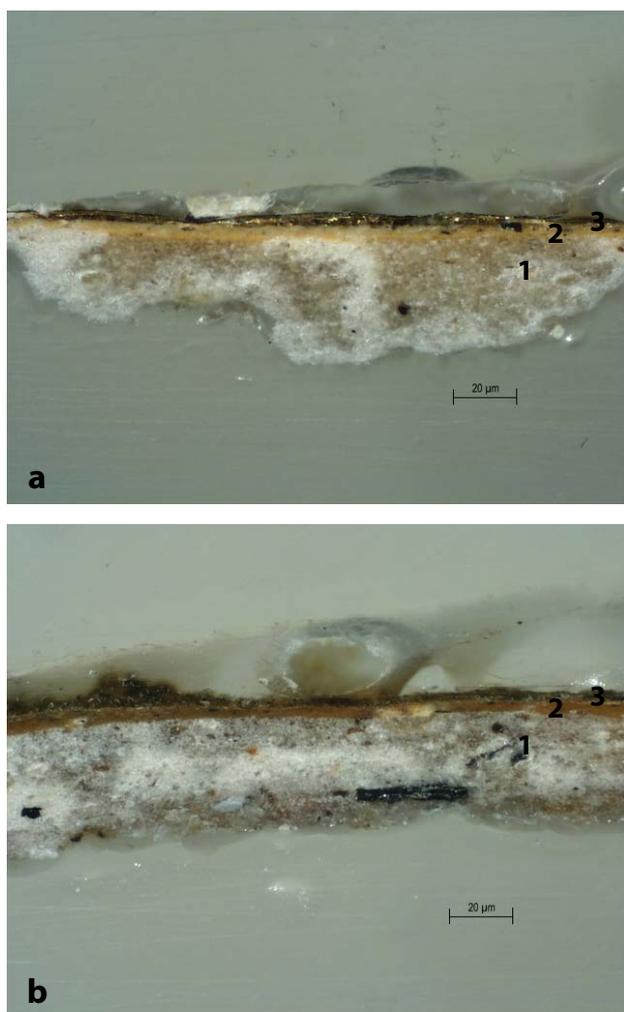


Figura 2. Corte estratigráfico das amostras 1 (a) e 2 (b) observado por OM (100×): 1) preparação; 2) bolo; 3) ouro.

monocromador multicamadas foi utilizado para fornecer um feixe monocromático de 12 keV de alto fluxo e largura de banda de 120 eV. O feixe foi focado com uma lente refractiva (*compound refractive lens* – CRL) [31] para um ponto na amostra de 1 μm^2 e o espectro recolhido com um detector SDD (*silicon drift detector*). Este equipamento, juntamente com um nível de manipulação de elevada precisão, permitiu efectuar varrimentos ao longo da amostra com uma resolução de 1 μm .

Resultados

Os resultados obtidos por OM e SEM mostram que as amostras recolhidas partilham importantes características físicas tais como a morfologia da superfície, espessura das camadas, uniformidade e cor. Regista-se ainda a presença de um douramento a água onde as três camadas – ouro, bolo e preparação – são claramente visíveis [24, 32]. Todas as camadas apresentam boa adesão e coesão e não são visíveis vestígios de redouramento (Figura 2). Apesar de muitos dos tratados dos séculos XVII e XVIII

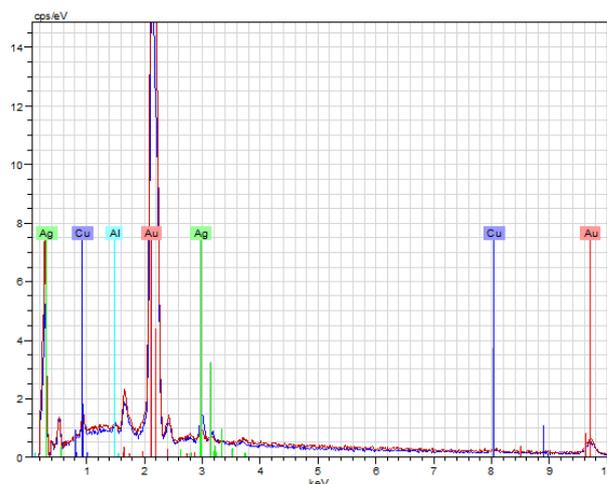


Figura 3. Espectros de SEM-EDS da folha de ouro das amostras 1 e 2.

referirem a aplicação de um mínimo de três camadas de *gesso grosso*, três de *gesso sotile* e quatro de bolo, sendo o ideal a aplicação de cinco de cada num total de 15 [18, 33], não é possível distinguir através de OM e SEM o número exacto de aplicações em cada camada [34-36]. A análise por SEM-EDS da preparação e do bolo revelou a presença de S e Ca e de Al, Si e Fe, respectivamente. Quanto à folha de ouro, foi possível estabelecer outros paralelismos entre as amostras, tais como a presença de uma liga de Au-Cu-Ag (Figura 3) com aproximadamente 22 quilates, com percentagens médias de Ag e Cu de 7 e 3 % (Tabela 2).

A concentração dos elementos-traço das amostras encontra-se abaixo do limite de detecção no caso da análise por SEM-EDS, sendo que a sua determinação coloca diversas questões relacionadas com a interpretação dos picos espectrais [37]. A proximidade de várias linhas, nomeadamente de Au e Pt e de Ag e Pd, pode originar a sobreposição dos picos [38]. A semiquantificação dos elementos minoritários é ainda restringida por factores como o ruído de fundo – sempre presente – e a matriz, entre outros [39]. As amostras revelam de forma clara a distribuição de Au, Ag e Cu e os elementos maioritários do bolo (Al e Si) (Figura 4).

A ICP-MS é uma das poucas técnicas que permite analisar amostras com concentrações elementares inferiores a 1 ppm para quase todos os elementos da Tabela Periódica, sendo ainda possível detectar

Tabela 2

Composição da folha de ouro (elementos maioritários) segundo os resultados obtidos por SEM-EDS

Amostra	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)	Quilates
Amostra 1	92,24	4,76	3,00	22,14
Amostra 2	87,78	8,64	3,58	21,16
Média	90,01	6,70	3,29	21,87

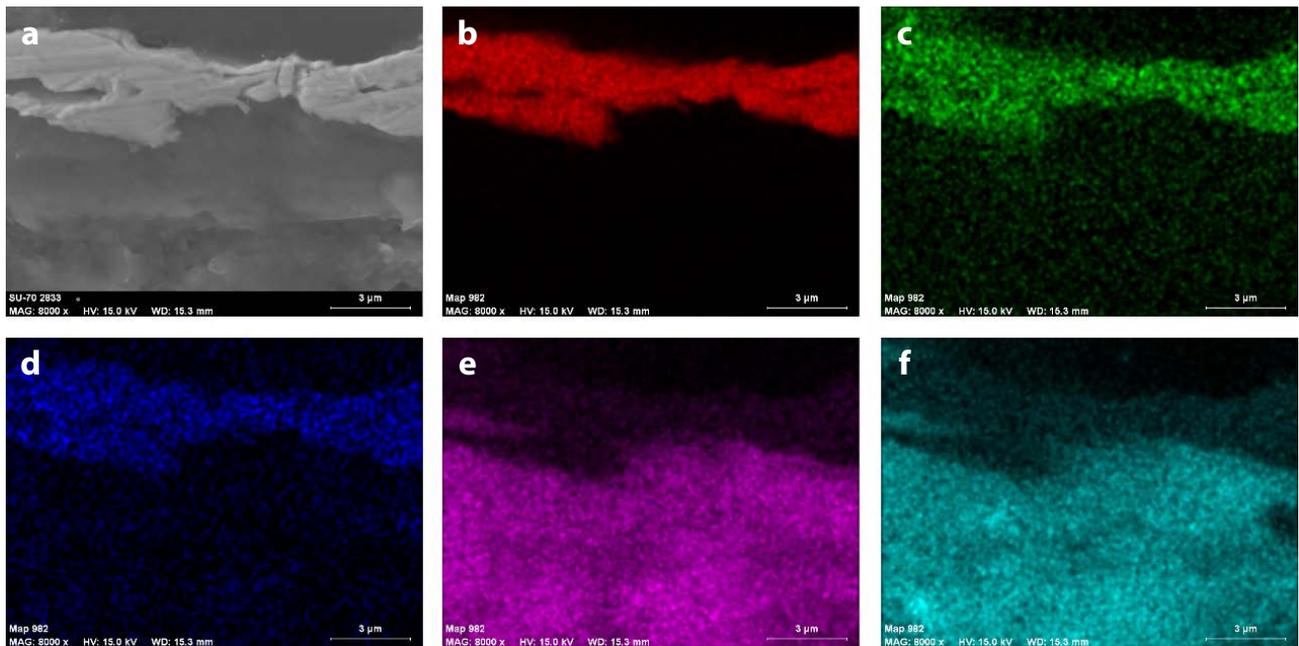


Figura 4. Imagem de electrões retrodifundidos da amostra 1 (a) e respectivos mapas de elementos: ouro (b); prata (c); cobre (d); alumínio (e); silício (f). SEM-EDS, 8000x.

concentrações ultratraço [8, 10, 12]. Identificaram-se diversos elementos: Cr, Pd, Pt e Sn em concentrações muito reduzidas e, em maior concentração, Pb e Hg. A utilização de Pb e Hg é referida em diversos tratados dos séculos XIII ao XVIII como fazendo parte do bolo [40, pp. 258- 263]. No entanto, a presença de Hg poderá estar associada, em maior ou menor percentagem, aos processos de extracção (separação do minério) e preparação do ouro (transformação em barras) [9, 7, 15-16]. Foram feitas medições das concentrações dos diferentes elementos nas soluções obtidas com ácido nítrico e com água-régia e os resultados obtidos, apresentados na Tabela 3, correspondem à soma das concentrações elementares nas duas soluções. A relação entre estes valores e o limite de detecção (DL) encontra-se também expressa na Tabela 3.

Os resultados obtidos por SR- μ XRF (Figura 5) permitem identificar os elementos maioritários da folha de ouro (Au e Cu) e os elementos presentes no bolo e na camada de preparação. A Ag não é detectada devido à baixa energia do feixe primário (12 keV), que não é suficiente para provocar as transições da série K. A detecção através da série L não constitui uma alternativa

Tabela 3

ICP-MS: concentração dos elementos-traço nas amostras e limites de detecção (DL)

	Cr	Pd	Pt	Sn	Pb	Hg
Concentração (ppb)	3,2	1,6	0,2	1,7	71,8	34,9
DL (ppb)	0,5	0,5	0,05	1	5	1
Concentração/DL	6,3	3,3	3,7	1,7	14,4	34,9

Concentração: valores médios obtidos para três amostras.

pois as linhas L da Ag sobrepõem-se às linhas K do Ar no ar e a eficiência de detecção destas é reduzida [6, 41]. Da mesma forma, a identificação da Pt torna-se particularmente complexa pois a sua detecção só pode ser feita excitando a amostra com energia superior à energia das transições da série L da Pt mas inferior à energia das transições L do Au [41]. Como as camadas de bolo e preparação são compostas por elementos de baixo número atómico, não detectados nas condições de trabalho, apenas se detectou a presença de Fe e Ca e determinou-se a espessura da camada de bolo [42]. Os resultados obtidos através do varrimento da amostra encontram-se na Figura 6, onde os perfis dos principais elementos são traçados assim como os limites das camadas. A folha de ouro neste ponto específico da amostra tem uma espessura de 2 μ m e o bolo (caracterizado pelo Fe) tem uma espessura de 50 μ m. De forma a ser possível uma caracterização mais precisa da folha, foi efectuado um conjunto de 11 linhas de varrimento equidistantes 50 μ m (Figura 7) que confirmou os resultados obtidos por SEM-EDS e mostrou que a folha tem uma espessura de 2 μ m. A presença de Zr é uma contribuição do colimador e o Pb uma contribuição tanto do colimador como da amostra – tal como referido nos resultados por ICP-MS. O espectro obtido revelou ainda a presença de Sn; o cruzamento destes resultados com os resultados obtidos por ICP-MS confirma a presença deste elemento na amostra.

Discussão e conclusões

Este estudo permitiu identificar características distintivas da folha de ouro utilizada no retábulo-mor da Igreja do Convento de Jesus, em Aveiro. A aplicação

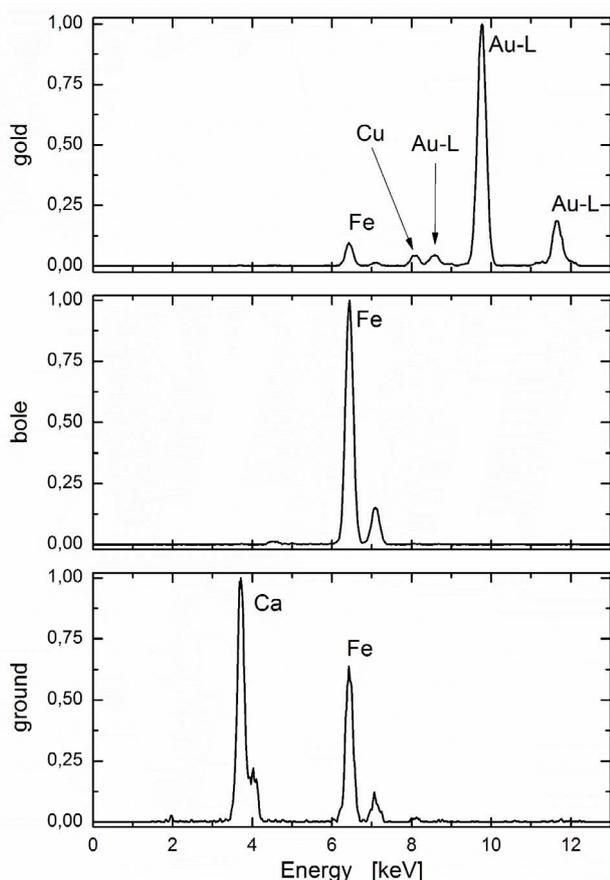


Figura 5. Espectro de SR- μ XRF da amostra 1 (folha de ouro, bolo e preparação).

de uma abordagem multianalítica e o conhecimento das vantagens e desvantagens de cada método tornaram possível a análise rigorosa da folha de ouro e a caracterização da técnica de douramento.

Através da combinação de OM e SEM, observou-se a presença de um douramento a água com três camadas claramente distintas – ouro, bolo e preparação – sem vestígios de redouramento. A utilização de SEM-EDS permitiu definir o perfil elementar das diferentes camadas: Au, Cu e Ag na folha de ouro (liga ternária de aproximadamente 22 quilates), Si, Al e Fe no bolo e S e Ca na preparação. Os elementos que se encontram em concentrações muito reduzidas, tais como Cr, Pd, Pt e Sn, foram identificados por ICP-MS, assim como Pb e Hg que, apesar de presentes em maiores concentrações, não foram identificados por SEM-EDS. A presença de Pb e Hg estará relacionada com a técnica de douramento, pois são vários os tratados que referem a utilização de aditivos na preparação do bolo, nomeadamente vermelho de chumbo (Pb_3O_4) e vermelhão (HgS). A presença de Hg poderá ser também uma contribuição, em percentagem não definida, do processo de preparação do ouro, pois o mercúrio era utilizado para purificar o minério. Através de SR- μ XRF confirmou-se a presença de Sn – já identificado por ICP-MS com concentração muito reduzida (1,7 ppb) – e definiu-se com exactidão

a espessura da folha de ouro e do bolo (2 μ m e 50 μ m, respectivamente, na extensão em que foi efectuado o varrimento da amostra). A identificação de Pd e Pt por ICP-MS, indiciam uma origem geológica em depósitos da América do Sul (Colômbia, Brasil ou Perú) pois, apesar dos diferentes processos aplicados na extracção e produção do metal, os padrões de associações interelementares permanecem constantes. Considerando que o Brasil à época do douramento do retábulo (1729) era uma colónia portuguesa e o maior fornecedor de ouro a nível mundial, e dada a dimensão da empreitada, os resultados obtidos sugerem a utilização de ouro de origem brasileira.

A criação de um perfil para o ouro utilizado nos diferentes retábulos nacionais, através de um protocolo estruturado e bem definido, poderá ser uma mais-valia na definição de novas aproximações históricas, estilísticas e tecnológicas, revelando semelhanças até agora desconhecidas. Em última análise, essa criação será um factor importante para a conservação e restauro, dado que as características do ouro e as técnicas utilizadas permitirão definir com maior exactidão qual a melhor metodologia de intervenção.

Agradecimentos

Fundação Portuguesa para a Ciência e a Tecnologia (FCT) – SFRH/BD/38593/2007. GeoBioTec Research Centre – Universidade de Aveiro (Portugal). Central Analytical Laboratory – Universidade de Aveiro (Portugal). Technological Centre of Ceramic and Glass (CTCV) – Coimbra.

ORCID

João Coroado

 <https://orcid.org/0000-0001-6743-9278>

Fernando Rocha

 <https://orcid.org/0000-0002-3636-3933>

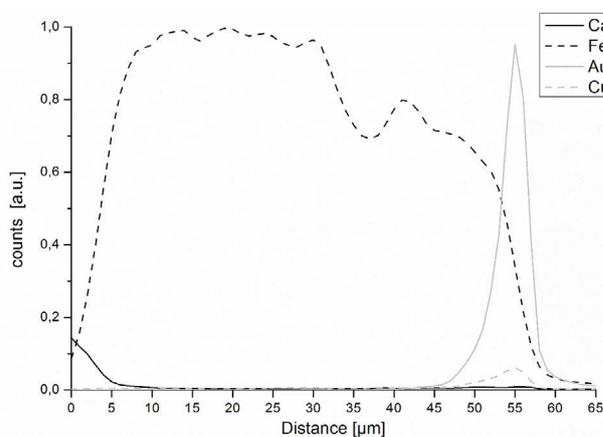


Figura 6. Varrimento linear das camadas da amostra 1, por SR- μ XRF, com uma resolução de 1 μ m: camada de preparação (Ca), bolo (Fe) e folha de ouro (Au).

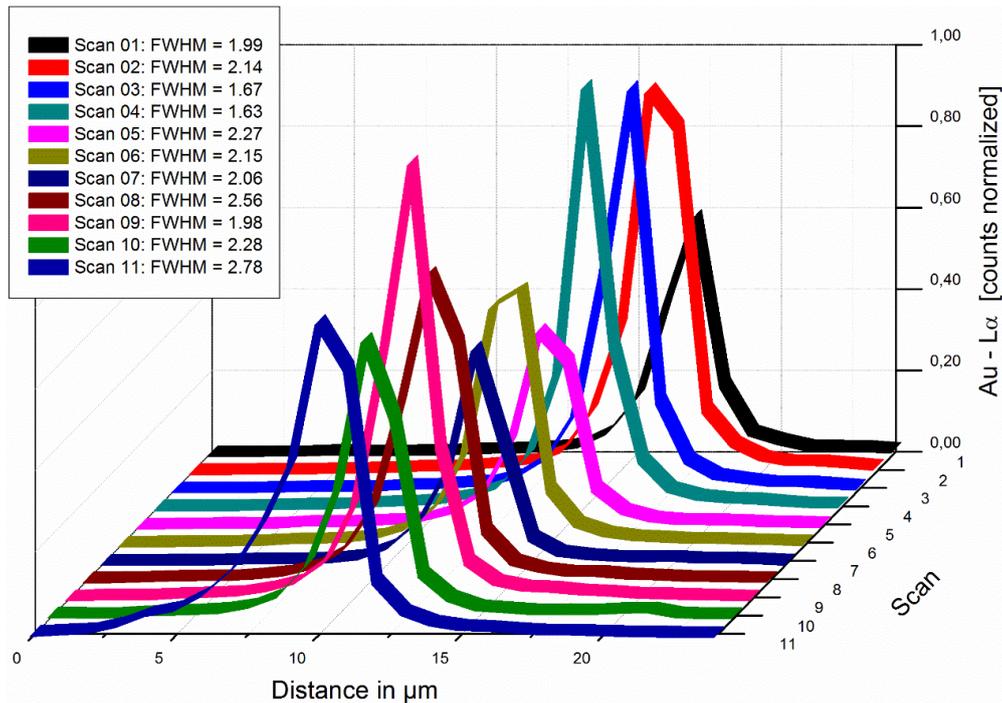


Figura 7. Varrimento linear da folha de ouro da amostra 1, por SR-μXRF, com uma resolução de 1 μm e espaçamento de 50 μm.

Referências

- Madahil, A. G. R. (ed.), *Crónica da Fundação do Mosteiro de Jesus de Aveiro e Memorial da Infanta Santa Joana Filha Del Rei Dom Afonso V*, Aveiro (1939).
- Brandão, D. P., *Obra de Talha Dourada, Ensamblagem e Pintura na Cidade e Diocese do Porto. II. 1700 a 1725*, Diocese do Porto, Porto (1985).
- Brandão, D. P., *Obra de Talha Dourada, Ensamblagem e Pintura na Cidade e Diocese do Porto. III. 1726 a 1750*, Diocese do Porto, Porto (1986).
- Ferreira-Alves, N. M., 'A apoteose do barroco nas igrejas dos conventos femininos portugueses', *Revista da Faculdade de Letras – História* **9** (1992) 369-388, <http://hdl.handle.net/10216/8032>.
- Ixer, R. A., 'The role of ore geology and ores in the archaeological provenancing of metals', in *Metals in Antiquity*, ed. S. M. Young, M. Pollard, P. Budd & R.A. Ixer, Archaeopress, Oxford (1999) 43-52.
- Guerra M. F.; Radtke M.; Reiche, I.; Riesemeier, H.; Strub, E., 'Analysis of trace elements in gold alloys by SR-XRF at high energy at the BAMline', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266**(10) (2008) 2334-2338, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.008>.
- Martins, C. M., 'A exploração mineira romana e a metalurgia do ouro em Portugal', tese de doutoramento, Universidade do Minho, Braga (2008).
- Guerra, M. F., 'An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: the role of x-ray based techniques', *X-Ray Spectrometry* **37**(4) (2008) 317-327, <https://doi.org/10.1002/xrs.1013>.
- Agricola, G., *De Re Metallica*, ed. H. C. Hoover & L. H. Hoover, The Mining Magazine, Salisbury House, London (1912).
- Guerra, M. F.; Calligaro, T., 'Gold traces to trace gold', *Journal of Archaeological Science* **31**(9) (2004) 1199-1208, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2002.05.001>.
- Guerra, M. F.; Calligaro, T., 'Gold cultural heritage objects: a review of studies of provenance and manufacturing technologies', *Measurement Science and Technology* **14**(9) (2003) 1527-1537, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/9/305>.
- Constantinescu, B.; Bugoi, R.; Cojocaru, V.; Voiculescu, D.; Grambole, D.; Herrmann, F.; Ceccato, D., 'Romanian ancient gold objects provenance studies using micro-beam methods: the case of "Pietroasa" hoard', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **231**(1-4) (2005) 541-545, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.01.114>.
- Guerra, M. F., 'Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energies', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **226**(1-2) (2004) 185-198: doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.02.019>.
- Guerra, M. F.; Sarthre, C. O.; Gondonneau, A.; Barrandon, J. N., 'Precious metals and provenance enquiries using LA-ICP-MS', *Journal of Archaeological Science* **26**(8) (1999) 1101-1110, <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0405>.
- Barcelos, R., 'Entre o ouro e a escória: arqueometalurgia do ouro no Brasil dos séculos XVIII e XIX', tese de doutoramento, Faculdade de Letras da Universidade do Porto, Porto (2016), <http://hdl.handle.net/10216/83730>.
- Barcelos, R., 'Casas de fundição e da moeda no Brasil e em Portugal: purificar o ouro, apurar as técnicas', *População e Sociedade* **21** (2013) 143-163.
- Ferreira, S.; Murta, E.; Sandu, I. C. A.; Pereira, M. C., 'Os púlpitos da Igreja de Nossa Senhora da Pena, em Lisboa: um estudo histórico, estilístico, técnico e material', *Conservar Património* **19** (2014) 5-20, <https://doi.org/10.14568/cp2013009>.
- Ferreira-Alves, N. M., *A Arte da Talha no Porto na Época Barroca. Artistas e clientela. Materiais e técnica*, 2 vols., Arquivo Histórico – Câmara Municipal do Porto, Porto (1989).
- Brostoff, L. B.; Gonzalez, J. J.; Jett, P.; Russo, R. E., 'Trace element fingerprinting of ancient Chinese gold with femto-second laser ablation-inductively coupled mass spectrometry', *Journal of Archaeological Science* **31**(9) (2004) 1199-1208, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2002.05.001>.

- try', *Journal of Archaeological Science* **36**(2) (2009) 461-466, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.09.037>.
- 20 Selwyn, L., 'Corrosion chemistry of gilded silver and copper' in *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*, ed. T. Drayman-Weisser, Archetype Publications, London (2000) 21-47.
- 21 Nicholson, E. D., 'The ancient craft of gold beating', *Gold Bulletin* **12**(4) (1976) 161-166, <https://doi.org/10.1007/BF03215119>.
- 22 Darque-Ceretti, E.; Felder, E.; Aucouturier, M., 'Foil and leaf gilding on cultural artifacts; forming and adhesion', *Revista Matéria* **16**(1) (2011) 540-559, <https://doi.org/10.1590/S1517-70762011000100002>.
- 23 Mactaggart, P.; Mactaggart, A.; *Practical Gilding*, Archetype Publications, London (2005).
- 24 González-Alonso Martínez, E., *Tratado del Dorado, Plateado y Su Policromía. Tecnología, Conservación y Restauración*, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (1997).
- 25 Khandekar, N., 'Preparation of cross sections from easel paintings', *Reviews in Conservation* **4** (2003) 52-64, <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.Supplement-1.52>.
- 26 Calvo, A., *Conservación y Restauración. Materiales técnicos y procedimientos. De la A a la Z, 3.ª ed.*, Ediciones del Serbal, Barcelona (2003).
- 27 Hein, A.; Degriigny, C., 'The application of non-destructive technologies for the damage assessment of metal objects', in *Metals and Museums in the Mediterranean, Protecting, Preserving and Interpreting*, ed. V. Argyropoulos, The PROMET Consortium (2008) 125-140.
- 28 'Guia RELACRE 13, Validação de métodos internos de ensaio em análise química', IPQ, Lisboa (2000).
- 29 Pyrzynska, K., 'Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques', *Spectrochimica Acta B* **60**(9-10) (2005) 1316-1322, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.06.010>.
- 30 Riesemeier, H.; Ecker, K.; Görner, W.; Müller, B.; Radtke, M.; Krumrey, M., 'Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II', *X-Ray Spectrometry* **34**(2) (2005) 160-163, <https://doi.org/10.1002/xrs.750>.
- 31 Nazmov, V.; Reznikova, E.; Mohr, J.; Snigirev, A.; Snigireva, I.; Achenbach, S.; Saile, V., 'Fabrication and preliminary testing of x-ray lenses in thick SU-8 resist layers', *Microsystem Technologies* **10**(10) (2004) 716-21, <https://doi.org/10.1007/s00542-004-0433-0>.
- 32 Sandu, I.; Murta, E.; Ferreira, S.; Pereira, M.; Candeias, A.; Mirão, J.; Miguel, C.; Paba, F., 'More than gold – an interdisciplinary, complementary study of gilding materials and techniques in Baroque altarpieces from Portugal', *ECR – Estudos de Conservação e Restauro* **6** (2014) 13-37, <https://doi.org/10.7559/ecr.6.7522>.
- 33 Serck-Dewaide, M., 'Les techniques utilisées dans l'art baroque religieux des XVIIe et XVIIIe siècles au Portugal, en Espagne et en Belgique', in *Policromia. A escultura policromada religiosa dos séculos XVII e XVIII. Estudo comparativo das técnicas, alterações e conservação em Portugal, Espanha e Bélgica*, ed. A. I. Seruya, Instituto Português de Conservação e Restauro, Lisboa (2002) 119-155.
- 34 Antunes, V.; Candeias, A.; Oliveira, M. J.; Longelin, S.; Serrão, V.; Seruya, A. I.; Coroado, J.; Dias, L.; Mirão, J.; Carvalho, M. L., 'Characterization of gypsum and anhydrite ground layers in 15th and 16th centuries Portuguese paintings by Raman Spectroscopy and other techniques', *Journal of Raman Spectroscopy* **45**(11-12) (2014) 1026-1033, <https://doi.org/10.1002/jrs.4488>.
- 35 Sandu, I.; Murta, E.; Veiga, R.; Muralha, V.; Pereira, M.; Kuckova, S.; Busani, T., 'An innovative, interdisciplinary and multi-technique study of gilding and painting techniques in the decoration of the main altarpiece of Miranda do Douro Cathedral (XVII-XVIIIth centuries, Portugal)', *Microscopy Research and Technique* **76**(7) (2013) 733-743, <https://doi.org/10.1002/jemt.22224>.
- 36 Sandu, I.; Paba, F.; Murta, E.; Pereira, M.; Ribeiro, C., 'Travelling beneath the gold surface – Part I: study and characterization of laboratory reconstructions of Portuguese seventeenth and eighteenth centuries ground and bole layers', *e-conservation journal* **2** (2014) 94-115, <https://doi.org/10.18236/econs2.201413>.
- 37 Bidarra, A.; Coroado, J.; Rocha, F., 'Gold leaf analysis of three baroque altarpieces from Porto', *Archeo Science, Revue d'Archéométrie* **33** (2009) 417-422, <https://doi.org/10.4000/archeosciences.2552>.
- 38 Goldstein, J. I., 'Electron beam – specimen interaction', in *Practical scanning electron microscopy. Electron and ion microprobe analysis*, ed. J. I. Goldstein, & H. Yakowitz, Plenum Press, New York (1975) 49-94, https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4422-3_3.
- 39 Bidarra, A.; Coroado, J.; Rocha, F., 'Contributos para o estudo da folha de ouro de retábulos Barrocos por microscopia óptica e electrónica', *Ge-conservação* **1** (2010) 183-191.
- 40 LeGac, A., 'Le retable majeur de la Sé Velha de Coimbra et la polychromie dans le diocèse de Coimbra à l'époque baroque. Aspects techniques et esthétiques', tese de doutoramento, vol. 1, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa (2009).
- 41 Radtke, M.; Buzanich, G.; Guilherme, A.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Scharf, O.; Scholz, P.; Guerra M. F., 'Double Dispersive X-Ray Fluorescence (D²XRF) based on an Energy Dispersive pCCD detector for the detection of platinum in gold', *Microchemical Journal* **125** (2016) 56-61, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.039>.
- 42 Chadwick, A. V.; Berko, A.; Schofield, E.J.; Jones, A. M.; Mosselmans, J. F. W.; Smith, A. D., 'The application of microfocuss X-ray beams from synchrotrons in Heritage conservation', *International Journal of Architectural Heritage* **6**(2) (2012) 228-258, <https://doi.org/10.1080/15583058.2010.528825>.

Recebido: 2016-12-11

Revisto: 2017-12-23

Aceite: 2018-1-7

Online: 2018-1-19



Licenciado sob uma Licença Creative Commons
Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Para ver uma cópia desta licença, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>