

ABORDAGENS TEÓRICAS E PRÁTICAS EM PESQUISA

COORDENADORES

Patricia Biegging

Raul Inácio Busaello

ISBN 978-85-7221-367-7

2025

José Souto Sarmento

Antônia Lílian Alves de Lima

Ana Valéria da Silva Oliveira de Brito

ESPECTROSCOPIA RAMAN:

UMA TÉCNICA NÃO DESTRUTIVA
UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO
ARQUEOLÓGICA DOS PIGMENTOS,
SILICATO DE COBRE E CÁLCIO ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$),
SILICATO DE COBRE E BÁRIO ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)
E SILICATO DE COBRE E BÁRIO ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$)

RESUMO

O presente artigo de revisão, estudou os artigos mais relevantes sobre a espectroscopia Raman aplicada a caracterização dos pigmentos a base de óxido de cobre e cálcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) chamado de azul egípcio, óxido de cobre e bário ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) chamado de Azul Chinês e o óxido também de cobre e bário, mas com fórmula química ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$), chamado de Roxo Chinês. Foram investigados os espectros Raman e a importância histórica dos pigmentos, sobretudo nos artefatos chineses. Com a espectroscopia Raman uma técnica não destrutiva foi possível fazer a identificação dos óxidos nos artefatos de grande valor histórico contribuindo de forma significativa para o estudo da arqueometria. Hoje se conhece os espectros de cada um dos óxidos assim como as estruturas cristalinas.

PALAVRAS CHAVES: Espectroscopia Raman, Azul Egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), Azul Chinês ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e Roxo Chinês ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$)

ABSTRACT

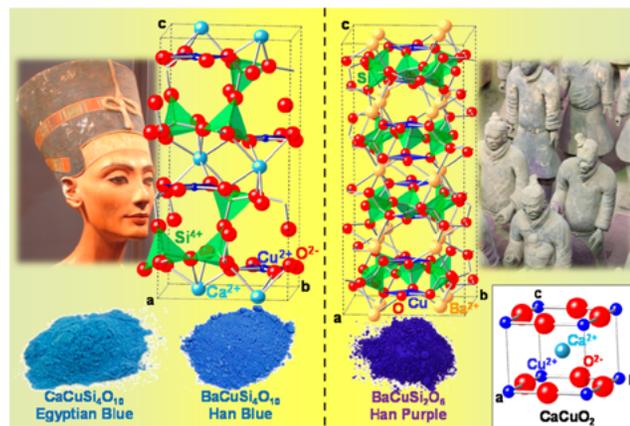
This review article studied the most relevant articles on Raman spectroscopy applied to the characterization of copper and calcium oxide-based pigments ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), known as Egyptian blue, copper and barium oxide ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), referred to as Chinese blue, and copper and barium oxide with the chemical formula ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$), called Chinese purple. Raman spectra and the historical significance of these pigments, especially in Chinese artifacts, were investigated. Using Raman spectroscopy, a non-destructive technique, it was possible to identify these oxides in artifacts of great historical value, significantly contributing to the study of archaeometry. Today, the spectra of each oxide and their crystalline structures are well known.

Keywords: *Raman Spectroscopy, Egyptian Blue ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), Chinese Blue ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), and Chinese Purple ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$)*

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm um papel muito importante na história humana, desde os artefatos de cozinha, como panelas e jarros, até as cerâmicas avançadas que temos na atualidade. Os silicatos de cobre e cálcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), cobre e bário ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e cobre e bário ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) foram muito utilizados em civilizações passadas para pigmentação na faixa de frequência correspondente às tonalidades azul (BARBAR., KUMAR. e SUDHISH, 2016) e roxa. O silicato de cobre e cálcio é conhecido como Azul Egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), enquanto os silicatos de bário são chamados de Azul e Roxo Han ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ e $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, respectivamente). O termo "Han" faz referência à Dinastia Han (206 a.C. – 220 d.C.). Esses materiais sintéticos deixaram de ser produzidos com o fim da dinastia Han, devido a uma mudança nas técnicas de produção (Li *et al.*, 2015), (Xia *et al.*, 2014) including faience beads, wall paintings, polychrome decoration on pottery, stone and bronze objects, were studied using Raman microscopy and polarized light microscopy (PLM. A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina desses pigmentos, assim como uma referência aos guerreiros de Terracota, nos quais foi identificado o Roxo Chinês ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$), e ao busto da Rainha Nefertiti, onde foi encontrado o Azul Egípcio puro ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (García-Fernández, Moreno e Aramburu, 2015).

Figura 01 - Estrutura cristalina dos pigmentos $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ e $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$



Fonte: (García-Fernández, Moreno e Aramburu, 2015).

Esses pigmentos foram identificados e nomeados por E. FitzHugh (FitzHugh e Zycherman, 1983, 1992) e H. Berke (Berke e Wiedemann, 2000; Berke, 2002, 2007). O pigmento conhecido como Roxo Han foi sintetizado em 1984 por Brill et al. (Li *et al.*, 2015). A Tabela 1 traz informações sobre a estrutura desses materiais.

Tabela 01 - Informações da estrutura e grupo espacial desses óxidos

Table 1. Experimental Values of the $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ Distances, R (Å), and Peak Energies (cm^{-1}) of the Three $d-d$ Transitions for Compounds Containing Square-Planar CuO_4 Complexes

	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (Egyptian Blue)	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (Han Blue)	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ (Han Purple)	CaCuO_2	Li_2CuO_2
space group	$P4/ncc$	$P4/ncc$	$P4_1/acd$	PA/mmm	$Immm^g$
R	1.928 ^b	1.921 ^b	1.945 ^c	1.929 ^d	1.959 ^e
$b_{2g}(xy) \rightarrow b_{1g}(x^2-y^2)$	12740 ^f	12900 ^g	13500 ^h	13220 ⁱ	14000 ^j
$e_g(xz,yz) \rightarrow b_{1g}(x^2-y^2)$	16130 ^f	15800 ^g	17000 ^h	15720 ⁱ	17000 ^j
$a_{1g}(3z^2-r^2) \rightarrow b_{1g}(x^2-y^2)$	18520 ^f	18800 ^g	~21000 ^h	21370 ⁱ	~21900 ^j

^aSee structure in the Supporting Information. ^bFrom ref 13. ^cFrom ref 16. ^dFrom ref 22. ^eFrom ref 23. ^fFrom refs 9, 18-20, and 24. ^gFrom ref 8. ^hFrom ref 25. ⁱFrom ref 11. ^jFrom ref 10.

Fonte: (García-Fernández, Moreno e Aramburu, 2015).

Como se observa, as estruturas são tetragonais, pertencentes ao grupo espacial **P4/ncc** para o $CaCuSi_4O_{10}$ e $BaCuSi_4O_{10}$, enquanto o $BaCuSi_2O_6$ pertence ao grupo espacial **P4/mmm**. Devido à importância histórica desses materiais, sua caracterização deve ser feita de forma não destrutiva, com técnicas que garantam a integridade dos artefatos em estudo. Uma dessas técnicas, amplamente utilizada no campo da arqueometria, é a espectroscopia Raman (Gard *et al.*, 2020).

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente artigo, foram pesquisados diversos trabalhos com o objetivo de verificar a importância da aplicação da espectroscopia Raman na caracterização dos pigmentos Azul Egípcio ($CaCuSi_4O_{10}$), Azul Han ($BaCuSi_4O_{10}$) e Roxo Han ($BaCuSi_2O_6$). Cada estudo analisado apresenta aplicações da técnica em diferentes regiões e artefatos históricos, mas com resultados similares, ou seja, identificação da mesma composição química desses silicatos.

Os artigos foram obtidos em diversas bases de dados, como Periódicos da CAPES, SciELO, Google Acadêmico, entre outras, abrangendo o período de 2014 a 2021. Após a investigação, foi feita a comparação dos resultados e a verificação da importância das técnicas de espectroscopia Raman e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura – SEM) para a caracterização e identificação dos óxidos presentes nos artefatos históricos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

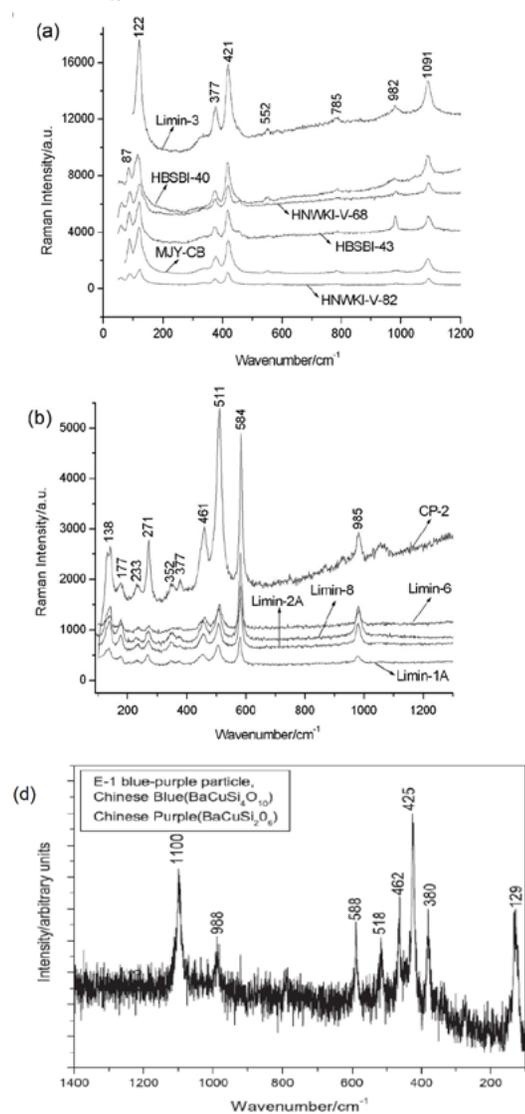
A interação da radiação eletromagnética com a matéria gera uma série de técnicas de caracterização de materiais, as quais possibilitam desde a identificação e quantificação de elementos químicos presentes nas amostras até a análise de níveis de energia, ligações químicas, entre outros aspectos (Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, 2008). Uma dessas técnicas é a espectroscopia Raman. Quando a radiação interage com a matéria, ela pode ser espalhada com a mesma intensidade. Esse processo é chamado de espalhamento elástico e não fornece informações relevantes sobre a estrutura e composição da substância; tal fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh.

A radiação também pode ser espalhada com energia menor que a incidente. Quando os fótons espalhados têm energia inferior à dos fótons incidentes, o fenômeno é denominado **espalhamento Stokes**. Já quando a radiação espalhada possui energia maior que a incidente, esse processo é chamado de espalhamento anti-Stokes. Esses dois tipos de espalhamento — Stokes e anti-Stokes — fornecem informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia, ligações químicas, além da identificação de elementos químicos e moléculas (Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, 2008).

Essa técnica tem importância fundamental nas áreas de arqueologia, arqueometria e ciência forense, por ser um método não destrutivo (Gard *et al.*, 2020).

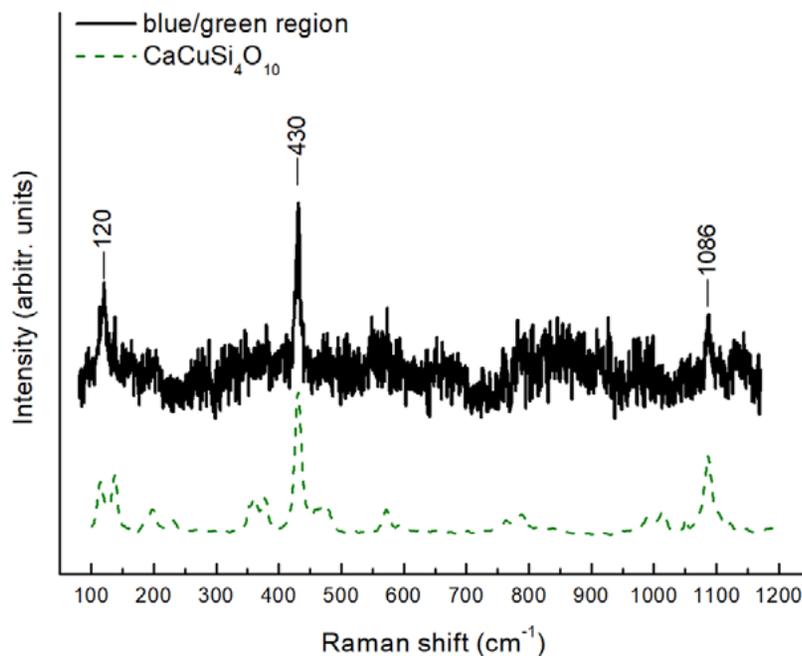
Foi uma das técnicas utilizadas para caracterizar e identificar a presença dos pigmentos $CaCuSi_4O_{10}$, $BaCuSi_4O_{10}$ e $BaCuSi_2O_6$ em artefatos históricos encontrados, principalmente, na China (Xia *et al.*, 2014). A Figura 2 mostra os espectros Raman dos pigmentos de silicato de cobre e bário, identificados a partir de diferentes amostras de $BaCuSi_4O_{10}$ e $BaCuSi_2O_6$.

Figura 02 - Espectros Raman dos pigmentos de (a) $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ e (b) $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ de amostras diferentes



Fonte: (Li et al., 2015), (Xia et al., 2014) (modificada).

Figura 03 - Espectros Raman dos pigmentos do pigmento $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$



Fonte: (Gard et al, 2020).

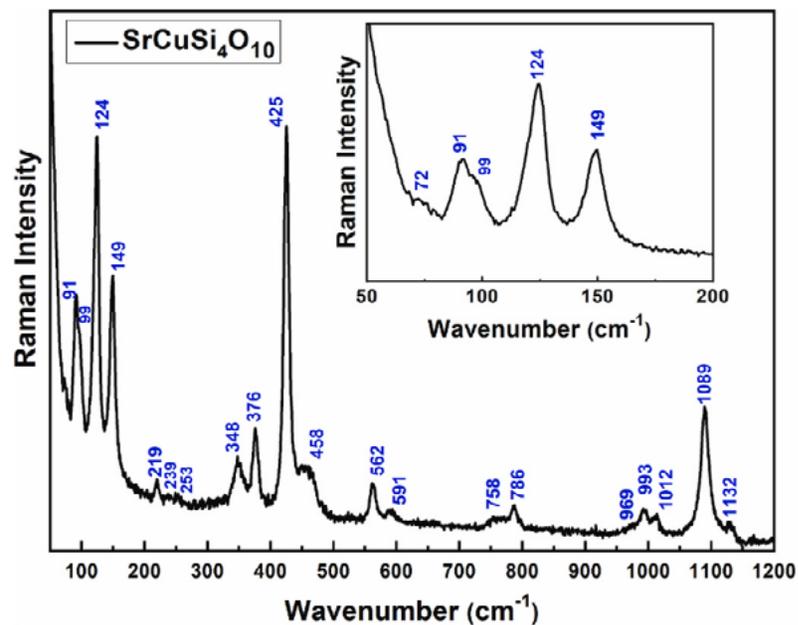
Segundo (Bouherour, Berke e Wiedemann, 2001), no espectro de (514 nm) o Azul Egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), Azul Chinês ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e o Roxo Chinês ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) dentro do range 1200- 200 cm^{-1} . As principais bandas do Azul Egípcio são: 1088(s), 992(w), 789(w), 575(w), 471(w), 435(s), 363(w), 201(w) cm^{-1} ; Do Azul Chinês: 1102(s), 997(w), 791(w), 562(w), 427(s), 383(w) cm^{-1} e o Roxo Chinês: 990(m), 588(s), 516(m), 459(w), 354(w), 276(w), 183(w) cm^{-1} .

Ao analisar os espectros Raman, observa-se que existe uma grande semelhança entre os espectros do Azul Egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e do Azul Chinês ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), o que já era esperado, dada a grande semelhança química entre esses compostos. Já o Roxo Chinês ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) apresenta menor semelhança em relação aos pigmentos azuis (Bouherour, Berke e Wiedemann, 2001).

Essas cerâmicas são atualmente utilizadas em tecnologias avançadas, com aplicações em Antenas Ressoradoras Dielétricas (ARDs), juntamente com fases químicas semelhantes, como é o caso da fase $SrCuSi_4O_{10}$ (Sarmiento *et al.*, 2023) Sr^{2+} and Ba^{2+} , cujo espectro Raman também foi obtido por (Silva, da *et al.*, 2025).

A espectroscopia Raman continua sendo uma técnica fundamental na caracterização dessas cerâmicas sintéticas, especialmente para a verificação da formação das fases desejadas. A Figura 4 apresenta o espectro Raman da fase $SrCuSi_4O_{10}$, uma cerâmica cuja fórmula química é bastante semelhante à dos pigmentos Azul Egípcio ($CaCuSi_4O_{10}$) e Azul Chinês ($BaCuSi_4O_{10}$), obtida em laboratório e caracterizada por meio da espectroscopia Raman.

Figura 04 - Espectros Raman dos pigmentos do pigmento $SrCuSi_4O_{10}$ sintético



Fonte: (Silva, da *et al.*, 2025).

4. CONCLUSÕES

Após a análise de artigos científicos publicados entre 2001 e 2024, verificou-se que a espectroscopia Raman desempenhou um papel crucial na caracterização dos pigmentos Azul Egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), Azul Chinês ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e Roxo Chinês ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$), bem como de novas fases sintéticas, como é o caso da fase $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.

A identificação das bandas características de cada um desses compostos contribuiu para sua detecção em artefatos antigos de grande relevância histórica, destacando-se casos emblemáticos, como os Guerreiros de Terracota e o Busto da Rainha Nefertiti, do Egito.

Esses resultados evidenciam a elevada importância da espectroscopia Raman nos campos da arqueologia e da arqueometria, especialmente por se tratar de uma técnica não destrutiva, capaz de preservar a integridade das peças analisadas.

REFERÊNCIAS

- BARBAR, S. K.; KUMAR,; SUDHISH, K. R. P. Structural, optical and magnetic properties of $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ (M = Ba and Sr) blue pigments. **Springer Science+Business Media**, 2016.
- BOUHEROUR, S.; BERKE, H.; WIEDEMANN, H. G. Ancient man-made copper silicate pigments studied by Raman microscopy. **Chimia**, v. 55, n. 11, p. 942-951, 2001.
- FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN E NO INFRAVERMELHO. **No Title**. [s.l.: s.n.].
- GARCÍA-FERNÁNDEZ, P.; MORENO, M.; ARAMBURU, J. A. Origin of the exotic blue color of copper-containing historical pigments. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 192-199, 2015.
- GARD, F. S. *et al.* A noninvasive complementary study of an Egyptian polychrome cartonnage pigments using SEM, EPMA, and Raman spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, v. 52, n. 11, p. 755-769, 2020.

LI, Q. H. *et al.* Identification of the man-made barium copper silicate pigments among some ancient Chinese artifacts through spectroscopic analysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 609–616, 2015.

SARMENTO, J. S. *et al.* Dielectric properties of MCuSi4O10 (M = Ca, Sr, Ba) electroceramic at RF and microwave frequencies. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 129, n. 1, p. 1–11, 2023.

SILVA, H. B. DA *et al.* Vibrational, optical, electronic and electrocatalytic properties of SrCuSi4O10 ceramic. **Physica B: Condensed Matter**, v. 696, n. September 2024, 2025.

XIA, Y. *et al.* Development of Chinese barium copper silicate pigments during the Qin Empire based on Raman and polarized light microscopy studies. **Journal of Archaeological Science**, v. 49, n. 1, p. 500–509, 2014.

José Souto Sarmento

Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campos do Pici.

Antônia Lílian Alves de Lima

SESC Ler de Quixeramobim Ceará.

Ana Valéria da Silva Oliveira de Brito

SESC Ler de Quixeramobim Ceará.